

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

JEAN LAPOINTE

**IDENTIFICATION DES SOURCES DE POLLUANTS
LORS DES ÉTAPES DE FABRICATION DES
PÂTES CHIMICOTHERMOMÉCANIQUES DE PIN GRIS
(Pinus Banksiana, Lamb.)**

FÉVRIER 1994

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

Le travail d'un homme ne saurait être complet sans le soutien de ses proches. C'est pourquoi j'aimerais souligner le support de mes parents et amis durant toute la durée de mes études à l'Université du Québec à Trois-Rivières et la période de rédaction de ce mémoire. Je tiens aussi à remercier le soutien du personnel du Centre de Recherches en Pâtes et Papiers et plus spécialement à Messieurs Jean-Pierre Aubin et Serge Rousseau pour leur aide des plus précieuses. Finalement j'aimerais remercier mon directeur de thèse, Monsieur Marcel Lapointe, mon co-directeur de thèse, Monsieur Henri-Claude Lavallée, et enfin Monsieur Michel Barbe pour leurs conseils.

RESUME

Dans cette recherche portant sur les sources de polluants lors des étapes de fabrication de diverses pâtes mécaniques de pin gris (*pinus banksiana*), blanchies ou non au peroxyde d'hydrogène, nous avons observé qu'il était possible d'obtenir des valeurs similaires à un mélange de référence composé d'épinette noire et de sapin baumier en contrôlant le vieillissement des copeaux. De plus, pour un paramètre donné, les comportements observés sont les mêmes, quel que soit le type de bois utilisé.

Il a été possible d'observer que ce sont principalement les étapes de raffinage qui produisent le plus de pollution, notamment après l'étuvage et l'imprégnation des copeaux à moins de recycler des effluents à l'interne. La pollution produite lors des étapes de blanchiment est beaucoup plus réduite que celle produite par les étapes de raffinage.

Il a été possible de démontrer que les concentrations mesurées durant les étapes de blanchiment étaient souvent indépendantes de la charge en peroxyde d'hydrogène appliquée (1% à 5%).

Malgré le vieillissement des copeaux de pin gris, la toxicité des effluents fut supérieure dans tous les cas, notamment après les étapes d'étuvage et d'imprégnation. Les mêmes conclusions peuvent être tirées dans le cas des acides résineux et gras. Dans le cas des effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, autant dans le cas de la toxicité que celui du dosage des acides résineux et gras, les effets sont beaucoup moindres.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	i
RESUME	ii
TABLE DES MATIERES	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	xii
 1. INTRODUCTION.....	 1
 2. PIN GRIS: LA RESSOURCE.....	 3
 3. REVUE DE LA LITTERATURE	
3.1 Les caractéristiques du bois de pin gris:	
3.1.1 Caractéristiques physiques	8
3.1.2 Caractéristiques chimiques	9
3.2 Procédés de mise en pâte:	
3.2.1 Pâtes thermomécaniques (PTM)	22
3.2.2 Pâtes chimicothermomécaniques (PCTM).....	22
3.2.3 Pâtes chimicomécaniques au sulfite (PCMS)	23
3.2.4 Blanchiment des pâtes mécaniques de pin gris.....	23
3.2.5 Conclusions	24
3.3 Rejets des effluents de pâtes mécaniques de pin gris:	
3.3.1 Rejets des pâtes PTM, PCTM et PCMS	25
3.3.2 Acides résineux et gras	29
3.3.3 Toxicité	30
3.3.4 Lavage de la pâte	33
3.3.5 Conclusions	34
 4. PROCEDURES EXPERIMENTALES	
4.1 Approvisionnement en bois	36
4.2 Ecorçage et mise en copeaux	36
4.3 Classification et entreposage des copeaux	36
4.4 Lavage des copeaux	37
4.5 Mise en pâte:	
4.5.1 Pâtes thermomécaniques	40
4.5.2 Pâtes chimicothermomécaniques	43
4.5.3 Pâtes chimicomécaniques au sulfite	43
4.5.4 Lavage des pâtes.....	43
4.5.5 Blanchiment des pâtes	43

4.6 Méthodes analytiques:	
4.6.1 Essais chimiques	49
4.6.2 Essais physiques	54
4.6.3 Essais optiques	54

5. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 Rejets des effluents de raffinage:	
5.1.1 Effluents de raffinage du mélange de référence:	
5.1.1.1 Demande chimique en oxygène	58
5.1.1.2 Demande biochimique en oxygène	60
5.1.1.3 Matières en suspension	60
5.1.1.4 Solides dissous totaux	64
5.1.1.5 Toxicité	64
5.1.1.6 Dosage des acides résineux et gras	69
5.1.1.7 Extractifs au dichlorométhane	69
5.1.2 Effluents de raffinage du pin gris:	
5.1.2.1 Demande chimique en oxygène	76
5.1.2.2 Demande biochimique en oxygène	78
5.1.2.3 Matières en suspension	81
5.1.2.4 Solides dissous totaux	81
5.1.2.5 Toxicité	84
5.1.2.6 Dosage des acides résineux et gras	84
5.1.2.7 Extractifs au dichlorométhane	87
5.2 Rejets des effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène:	
5.2.1 Effluents de blanchiment du mélange de référence:	
5.2.1.1 Demande chimique en oxygène	90
5.2.1.2 Demande biochimique en oxygène	90
5.2.1.3 Solides dissous totaux	94
5.2.1.4 Toxicité	94
5.2.1.5 Dosage des acides résineux et gras	94
5.2.1.6 Extractifs au dichlorométhane	94
5.2.2 Effluents de raffinage du pin gris:	
5.2.2.1 Demande chimique en oxygène	99
5.2.2.2 Demande biochimique en oxygène	99
5.2.2.3 Solides dissous totaux	99
5.2.2.4 Toxicité	99
5.2.2.5 Dosage des acides résineux et gras	105
5.2.2.6 Extractifs au dichlorométhane	105

5.3 Comparaison des effluents:	
5.3.1 Effluents de raffinage:	
5.3.1.1 Demande chimique en oxygène	105
5.3.1.2 Demande biochimique en oxygène	110
5.3.1.3 Matières en suspension	110
5.3.1.4 Solides dissous totaux	116
5.3.1.5 Toxicité	116
5.3.1.6 Dosage des acides résineux et gras	127
5.3.1.7 Extractifs au dichlorométhane	127
5.3.2 Effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène:	
5.3.2.1 Demande chimique en oxygène	132
5.3.2.2 Demande biochimique en oxygène	132
5.3.2.3 Solides dissous totaux	132
5.3.2.4 Toxicité	132
5.3.2.5 Dosage des acides résineux et gras	145
5.3.2.6 Extractifs au dichlorométhane	145
6. CONCLUSIONS	
6.1 Demande chimique en oxygène	149
6.2 Demande biochimique en oxygène	149
6.3 Matières en suspension	150
6.4 Solides dissous totaux	150
6.5 Acides résineux et gras	150
6.6 Toxicité	150
6.7 Substances extractibles par le dichlorométhane	150
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	152
ANNEXE A: DONNEES GLOBALES	157
ANNEXE B: LISTE DES CODES DES ECHANTILLONS	160

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1. Distribution du pin gris au Canada	4
FIGURE 2. Distribution de l'épinette noire au Canada	4
FIGURE 3. Distribution du sapin baumier au Canada	4
FIGURE 4. Répartition des espèces d'arbres au Québec	5
FIGURE 5. Répartition du pin gris, de l'épinette noire et du sapin baumier selon les régions administratives du Québec.....	6
FIGURE 6. Constituants du bois	1 0
FIGURE 7. Représentation de la lignine.....	1 2
FIGURE 8. Représentation de la cellobiose	1 3
FIGURE 9. Représentation de l'isoprène.....	1 3
FIGURE 10. Modèles moléculaires des acides résineux analysés	1 5
FIGURE 11. Modèles moléculaires des acides gras analysés	1 7
FIGURE 12. Modèles moléculaires des extractibles non résineux présents dans le pin gris	21
FIGURE 13. Toxicités approximatives pour différents procédés de mise en pâte.....	3 1
FIGURE 14. Toxicité de l'acide déhydroabiétique sur la <i>Daphnia magna</i> à différents pH	32
FIGURE 15. Appareil de lavage des copeaux.....	3 8

FIGURE 16. Unité de cuisson et de raffinage Sunds	3 9
FIGURE 17a. Schéma industriel pour la PTM.....	4 1
FIGURE 17b. Procédures de raffinage et d'échantillonnage pour la PTM sur l'unité Sunds.....	4 2
FIGURE 18. Schéma industriel pour la PCTM.....	4 4
FIGURE 19. Raffinage et échantillonnage des effluents de PCTM sur l'unité Sunds	4 5
FIGURE 20. Schéma industriel pour la PCMS	4 6
FIGURE 21. Raffinage et échantillonnage des effluents de PCMS sur l'unité Sunds	4 7
FIGURE 22. Procédures de lavage des pâtes selon la méthode de Wong	4 8
FIGURE 23. Procédures de blanchiment des pâtes	5 0
FIGURE 24. DCO des effluents du mélange sapin-épinette.....	5 9
FIGURE 25. DBO ₅ des effluents du mélange sapin-épinette	6 1
FIGURE 26. Rapport DCO/DBO ₅ pour le mélange de référence	6 2
FIGURE 27. MES pour le mélange sapin-épinette	6 3
FIGURE 28. SDT pour le mélange sapin-épinette.....	6 5
FIGURE 29. Toxicité relative des effluents de raffinage pour le mélange de référence	6 8
FIGURE 30. Composition des effluents de lavage des copeaux en acides résineux et gras	71
FIGURE 31. Composition des effluents de raffinage de PTM en acides résineux et gras pour le mélange de référence	7 2

FIGURE 32. Composition des effluents de raffinage de PCTM-1 en acides résineux et gras pour le mélange de référence	7 3
FIGURE 33. Substances extractibles par le dichlorométhane pour les pâtes du mélange de référence	7 5
FIGURE 34. DCO pour les effluents de raffinage de pin gris	7 7
FIGURE 35. DBO ₅ pour les effluents de raffinage de pin gris	7 9
FIGURE 36. Rapport DCO/DBO ₅ pour les effluents de raffinage de pin gris	8 0
FIGURE 37. MES pour les effluents de raffinage de pin gris	8 2
FIGURE 38. SDT pour les effluents de raffinage de pin gris	8 3
FIGURE 39. Toxicité relative des effluents de raffinage de pin gris	8 5
FIGURE 40. Composition des effluents de raffinage de PTM en acides résineux et gras pour le pin gris.....	8 6
FIGURE 41. Composition des effluents de raffinage de PCTM-1 en acides résineux et gras pour le pin gris	8 8
FIGURE 42. Substances extractibles par le dichlorométhane pour les pâtes de pin gris....	8 9
FIGURE 43. DCO pour le mélange de référence blanchi au H ₂ O ₂	9 1
FIGURE 44. DBO ₅ pour le mélange de référence blanchi au H ₂ O ₂	9 2
FIGURE 45. Rapport DCO/DBO ₅ pour les effluents de blanchiment au H ₂ O ₂ du mélange de référence	9 3
FIGURE 46. SDT pour le mélange de référence blanchi au H ₂ O ₂	9 5
FIGURE 47. Toxicité relative des effluents de blanchiment pour le mélange de référence	9 6

FIGURE 48. Composition comparée des effluents de blanchiment en acides résineux et gras pour le mélange de référence	98
FIGURE 49. DCO pour le pin gris blanchi au H_2O_2	100
FIGURE 50. DBO ₅ pour le pin gris blanchi au H_2O_2	101
FIGURE 51. Rapport DCO/DBO ₅ pour les effluents de blanchiment au H_2O_2 du pin gris	102
FIGURE 52. SDT pour le pin gris blanchi au H_2O_2	103
FIGURE 53. Toxicité relative des effluents de blanchiment pour le pin gris.....	104
FIGURE 54. Composition comparée des effluents de blanchiment en acides résineux et gras pour le pin gris	106
FIGURE 55. DCO comparée des effluents de raffinage de PTM.....	107
FIGURE 56. DCO comparée des effluents de raffinage de PCTM-1	108
FIGURE 57. DCO comparée des effluents de raffinage de PCTM-2	109
FIGURE 58. DCO comparée pour les effluents de raffinage de PCMS	111
FIGURE 59. DBO ₅ comparée des effluents de raffinage de PTM.....	112
FIGURE 60. DBO ₅ comparée des effluents de raffinage de PCTM-1	113
FIGURE 61. DBO ₅ comparée des effluents de raffinage de PCTM-2.....	114
FIGURE 62. DBO ₅ comparée pour les effluents de raffinage de PCMS	115
FIGURE 63. MES comparées pour les effluents de raffinage de PTM	117
FIGURE 64. MES comparées pour les effluents de raffinage de PCTM-1.....	118

FIGURE 65. MES comparées pour les effluents de raffinage de PCTM-2.....	119
FIGURE 66. MES comparées pour les effluents de raffinage de PCMS	120
FIGURE 67. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PTM	121
FIGURE 68. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCTM-1	122
FIGURE 69. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCTM-2	123
FIGURE 70. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCMS	124
FIGURE 71. Toxicité comparée pour le procédé PTM	125
FIGURE 72. Toxicité comparée pour le procédé PCTM-1	126
FIGURE 73. Composition comparée en acides résineux et gras pour la PTM	128
FIGURE 74. Composition comparée en acides résineux et gras pour la PCTM	129
FIGURE 75. Comparaison des substances extractibles dans le dichlorométhane pour les effluents de raffinage.....	130
FIGURE 76. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PTM.....	131
FIGURE 77. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-1	133
FIGURE 78. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-2	134
FIGURE 79. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCMS.....	135
FIGURE 80. DBOs comparée pour les effluents de blanchiment de PTM	136
FIGURE 81. DBOs comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-1	137

FIGURE 82. DBOs comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-2.....	138
FIGURE 83. DBOs comparée pour les effluents de blanchiment de PCMS	139
FIGURE 84. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PTM	140
FIGURE 85. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCTM-1.....	141
FIGURE 86. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCTM-2.....	142
FIGURE 87. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCMS	143
FIGURE 88. Toxicité comparée pour les effluents de blanchiment	144
FIGURE 89. Composition comparée en acides résineux et gras pour les effluents de blanchiment	146
FIGURE 90. Comparaison des substances extractibles dans le dichlorométhane pour les effluents de blanchiment	147

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1. Dimension des fibres de pin gris, d'épinette noire et de sapin baumier	8
TABLEAU 2. Composition chimique approximative des trois espèces utilisées.....	1 6
TABLEAU 3. Composition chimique du pin gris et de l'épinette noire avec les produits d'extraction	1 8
TABLEAU 4. Composition chimique du pin gris et de l'épinette noire sans les produits d'extraction	1 9
TABLEAU 5. Composition en acides résineux du pin gris.....	1 9
TABLEAU 6. Extractibles présents dans le duramen du pin gris	2 0
TABLEAU 7. Composés extraits de pâtes de meule de pin gris selon divers solvants utilisés	2 0
TABLEAU 8. Données comparatives pour une PTM en deux stades de raffinage.....	27
TABLEAU 9. Effet du vieillissement des copeaux sur la DBO ₅ et la toxicité	2 7
TABLEAU 10. Charge caractéristique des effluents de PTM et de PCTM non blanchies ..	27
TABLEAU 11. Analyse du condensat de la vapeur pour la PTM.....	2 9
TABLEAU 12. Concentrations en AGR mesurées pour différents procédés.....	2 9
TABLEAU 13. Concentrations en AGR mesurées pour différentes usines.....	30
TABLEAU 14. Charges mesurées pour les procédés PTM, PCTM et PCMS	3 3
TABLEAU 15. Mesures de la toxicité pour les effluents de raffinage.....	6 7

TABLEAU 16. Mesures de la toxicité pour les effluents de blanchiment	67
TABLEAU 17. Mesures de la concentration en acides résineux et gras pour les effluents de raffinage.....	70
TABLEAU 18. Mesures de la concentration en acides résineux et gras pour les effluents de blanchiment	97

INTRODUCTION

Le Canada occupe une position avantageuse au niveau mondial de la production de pâtes et papiers, et plus particulièrement en Amérique du Nord.

Compte tenu de notre climat et de notre taux de production actuel, il existe un sérieux risque de rupture du stock de la ressource forestière dans les prochaines années. Toutefois, les divers paliers de gouvernement ont récemment annoncé des mesures qui favoriseront un meilleur équilibre entre la récolte et la régénération de la ressource.

Pour des raisons économiques, il importe plus que jamais de se tourner vers de nouvelles espèces peu exploitées jusqu'à maintenant à cause des problèmes techniques qu'elles occasionnent.

Parmi les espèces les plus intéressantes à court terme pour l'industrie canadienne il y a le pin gris (*Pinus banksiana*, Lamb.), espèce très répandue au Canada mais dont les propriétés papetières sont relativement peu connues. Dans le cadre d'un projet de recherche du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières (C.R.P.P.), le pin gris a fait l'objet d'une étude exhaustive qui s'est étendue sur trois ans.

L'optimisation des procédés de fabrication de diverses pâtes mécaniques et des conditions de blanchiment ayant déjà été étudiées ^(1,2,3,4,5), ce travail traitera d'un aspect qui devient de plus en plus important aujourd'hui c.-à-d. la caractérisation des sources de rejet lors des étapes de fabrication des procédés de raffinage et de blanchiment.

Même si cet aspect ne fait pas encore partie systématiquement de toute recherche en pâtes et papiers, toute étude spécialisée aujourd'hui ne saurait être considérée comme complète sans ce dernier volet car tout changement dans la matière première ou le procédé risque d'ajouter des coûts supplémentaires au niveau du traitement des effluents puisque les normes gouvernementales de rejet sont de plus en plus restrictives.

Dans le cadre de ce mémoire, les effluents de diverses pâtes chimico-thermomécaniques de pin gris (100 % pin gris) seront caractérisés et comparés à un mélange d'épinette noire et de sapin baumier selon les proportions 3:1 qui servira de pâte de référence. Après avoir quantifié les divers taux de pollution produits au cours des étapes de la mise en pâte, un bilan sera préparé, lequel devrait nous permettre d'évaluer les proportions de rejets qui se retrouveront dans la pâte et les liqueurs. Enfin, une analyse du taux de rejets produits par des pâtes blanchies au peroxyde d'hydrogène, à diverses concentrations, sera aussi réalisée.

Les paramètres mesurés étaient:

- la demande biochimique en oxygène après cinq jours (DBO_5),
- la demande chimique en oxygène (DCO),
- les matières en suspension (MES),
- les solides dissous totaux (SDT),
- le dosage des acides résineux et des acides gras (ARG),
- les produits extractibles par le dichlorométhane,
- la toxicité des effluents (avec la Daphnie).

2. PIN GRIS: LA RESSOURCE

Le **pin gris**, aussi connu sous le nom de **cyprès** ou ***Pinus banksiana*** (selon la classification de Lambert), est l'espèce la plus répandue au Canada après l'épinette noire (ou *Picea mariana*)^(1,8). On le retrouve de fait sur toute l'étendue du bouclier canadien (figures 1,2 et 3).

Le pin gris se retrouve habituellement dans des peuplements mixtes, accompagnant aussi bien des résineux tels l'épinette noire, l'épinette blanche ou le sapin baumier que des feuillus comme le peuplier et le bouleau blanc. Il pousse surtout dans les terrains sablonneux et bien drainés.

Au Québec, le pin gris représente 6,2 % de la ressource forestière comparativement à 20,6 % et 35,5 % respectivement pour l'épinette noire et le sapin baumier (figure 4). Les régions de l'Abitibi-Témiscamingue et de la Mauricie sont les plus peuplées en pin gris (figure 5).

Le pin gris est une alternative de plus en plus envisagée dans le développement de programmes de reboisement en sylviculture ^(1,6,7). En effet, sa croissance est plus rapide que les autres conifères et il a l'avantage d'être parmi les espèces les plus résistantes aux maladies actuelles (notamment le Diprion de Swayne et la Rouille^(1,6,7)). Sa culture est facile puisqu'elle peut se faire à partir de cônes et qu'il répond bien à l'emploi d'engrais^(1,6,7). C'est d'ailleurs l'une des premières espèces à pousser suite à un incendie de forêt^(1,6,7,8). Nous en verrons d'ailleurs les principales caractéristiques physiques et chimiques au chapitre suivant.

Les livraisons de bois aux papetières contiennent donc régulièrement des quantités plus ou moins importantes de pin gris, ce qui n'est pas sans apporter de sérieux problèmes comme par exemple:

- une résistance inférieure des papiers produits à partir de pin gris,
- des dépôts de poix qui peuvent se développer à l'intérieur des circuits d'eaux blanches et sur les machines à papier,

FIGURE 1. Distribution du pin gris
au Canada.



FIGURE 2. Distribution de l'épinette noire
au Canada.



FIGURE 3. Distribution du sapin baumier
au Canada.



FIGURE 4. Répartition des espèces d'arbres
au Québec (en pourcentage).

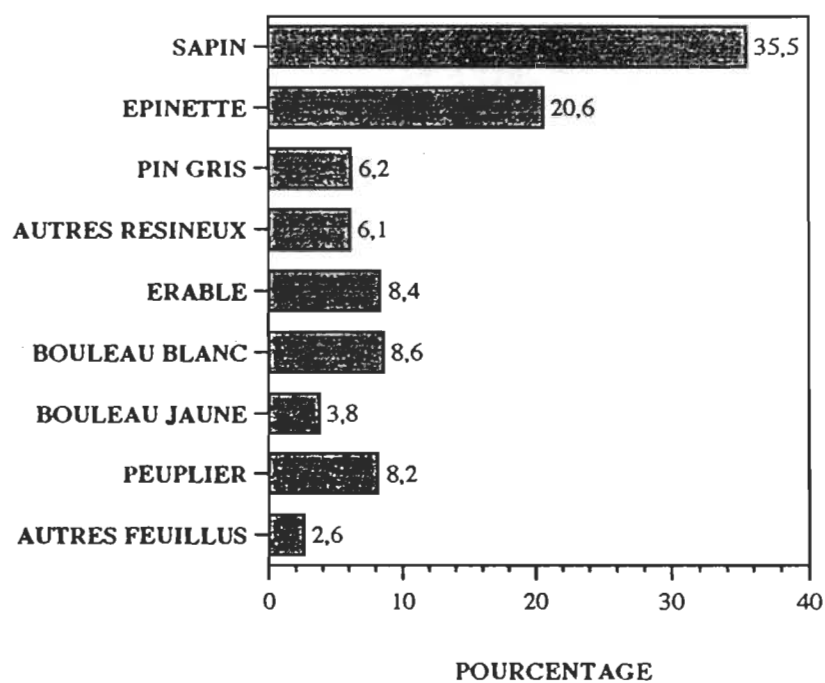
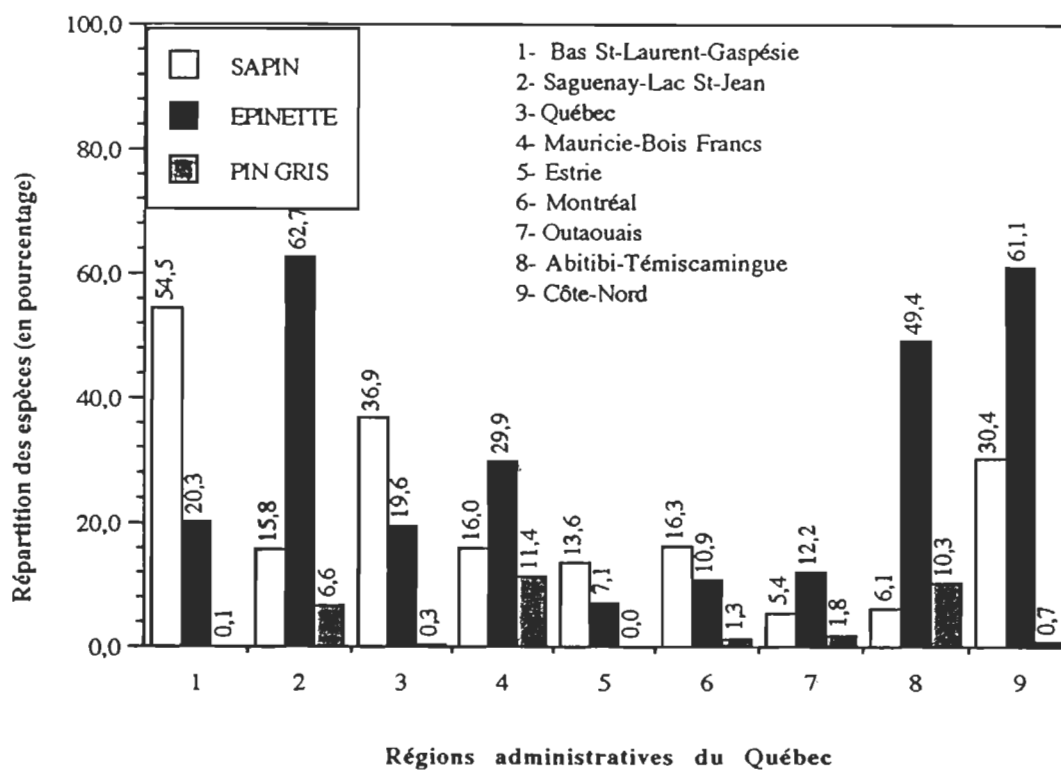


FIGURE 5. Répartition du pin gris, de l'épinette noire et du sapin baumier selon les régions administratives du Québec.



- une blancheur inférieure à celle d'un mélange sapin baumier et épinette noire doublée d'une forte tendance au jaunissement, surtout si de l'alun a été ajouté pour tenter de contrer les problèmes de poix inhérents à l'emploi de pin gris,

- la nécessité d'utiliser une plus grande énergie de raffinage pour obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à celles d'un mélange épinette noire-sapin baumier (pour un même indice d'égouttage).

Néanmoins, de par son abondance, sa répartition et son taux de croissance, le pin gris s'avère une alternative intéressante pour pallier à un manque de ressources au niveau du sapin baumier et de l'épinette noire ⁽¹⁾.

3. REVUE DE LA LITTERATURE

3.1 LES CARACTERISTIQUES DU BOIS DE PIN GRIS

3.1.1 Caractéristiques physiques

Certains problèmes liés à l'utilisation du pin gris en pâtes et papiers, déjà soulignés précédemment, indiquent que:

- les propriétés mécaniques d'une pâte mécanique de pin gris sont inférieures à celles de l'épinette noire pour les mêmes conditions de fabrication,
- l'obtention de propriétés mécaniques similaires exige une augmentation de l'énergie de raffinage (pour un même indice d'égouttage).

Pourquoi en est-il ainsi ? Principalement à cause des caractéristiques physiques des fibres du pin gris, lesquelles sont présentées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 1. Dimensions des fibres de pin gris, d'épinette noire et de sapin baumier ⁽²⁾.

Espèce	Longueur <u>moyenne</u> (mm)	Diamètre <u>moyen</u> (μ m)	Epaisseur <u>moyenne</u> (μ m)
Pin gris	3,5	28-40	2,5-2,9*
Epinette noire	3,5	25-30	2,3
Sapin baumier	3,5	30-40	2,2

*: Les valeurs varient beaucoup selon les auteurs.

Ainsi, d'après ces données, les trois espèces possèdent la même longueur moyenne de fibres: ce paramètre ne constitue donc pas un facteur significatif.

En ce qui concerne le pin gris, le diamètre moyen de ses fibres s'apparente plus à celui du sapin baumier qu'à celui de l'épinette noire: cette différence n'est cependant pas assez significative pour tout expliquer.

L'explication des propriétés inférieures des pâtes mécaniques de pin gris se trouvera par conséquent plutôt au niveau de l'épaisseur de la paroi de la fibre chez le pin gris. La fibre étant plus épaisse (2,5 à 2,9 μm comparativement à 2,3 μm pour l'épinette noire), elle sera donc plus rigide ce qui ne sera pas sans causer certains problèmes au moment du raffinage, au cours duquel l'écrasement des fibres est recherché afin de développer des liaisons qui permettront la formation d'un réseau bien enchevêtré (important pour la formation ultérieure de la feuille). On observera donc, dans le cas du pin gris, des liaisons inter-fibres qui seront plus faibles puisque leur diamètre ainsi que l'épaisseur des parois étant supérieurs, les fibres auront moins tendance à s'aplatir, produisant ainsi un réseau moins bien enchevêtré.

Les propriétés mécaniques d'un papier fabriqué à partir de pin gris seront donc inférieures à celles d'un papier fabriqué à partir d'épinette noire pour un même indice d'égouttage⁽¹⁾. L'énergie de raffinage nécessaire pour obtenir un même indice d'égouttage devra donc être supérieure si l'on veut maximiser le développement des liaisons inter-fibres et donc le coût pour fabriquer des pâtes mécaniques (dans le cas qui nous intéresse ici) sera donc supérieur. Ces observations ne sont pas applicables seulement au pin gris mais à toutes les espèces du genre *Pinus* ⁽¹⁶⁾.

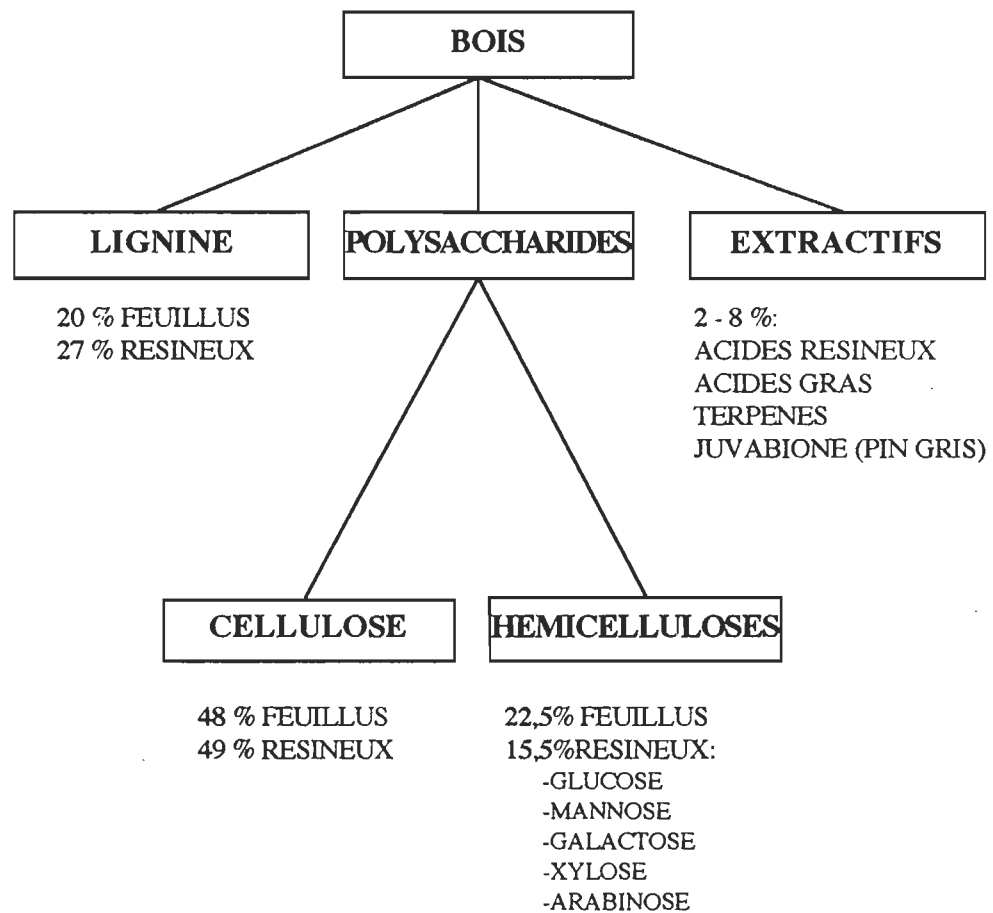
3.1.2 Caractéristiques chimiques

Dans le cadre de ce travail, la composition chimique des fibres des trois espèces utilisées sera importante puisqu'elle permettra, dans un premier temps, de caractériser l'essence au départ, puis de tenter de comprendre comment les divers produits qui se retrouveront dans les effluents ont pu y parvenir.

Les problèmes de poix et de perte de blancheur, décrits au chapitre précédent, peuvent s'expliquer principalement par les différences existant au niveau de la composition chimique des espèces. Examinons d'abord les différents produits chimiques qui composent le bois de façon générale.

Le bois est constitué d'un ensemble de polymères ayant une structure très complexe. Les principaux constituants sont la lignine et des glucides comme la cellulose et l'hémicellulose dont les proportions varieront selon les espèces de bois (figure 6). Par exemple, les bois durs ou feuillus renferment de 17 % à 23 % de lignine et entre 18 % et 27 % d'hémicelluloses comparativement aux bois mous (ce qui est le cas du pin gris, de l'épinette noire et du sapin baumier utilisés dans cette étude) qui contiendront entre 26 % et 27,5 % de lignine et entre 15 % et 16,5 % d'hémicelluloses.

FIGURE 6. Constituants du bois.(13)



La lignine est un polymère aromatique composé principalement de chaînes à base de groupements phénylpropanes qui servent à lier les fibres de cellulose entre elles. La structure tridimensionnelle exacte n'a pas encore été complètement élucidée mais l'on sait qu'elle ne renferme pas de motif de répétition régulier et que les chaînes sont fortement interreliées (figure 7). C'est cette lignine que les papetiers doivent enlever afin de libérer les fibres cellulosiques dans le cas des pâtes chimiques de bas rendement.

La cellulose est un long polymère linéaire de formule $H-(C_5H_{10}O_5)_n-OH$ composé d'unités de cellobiose (voir figure 8). Elle est fabriquée par les plantes à partir de CO_2 et de H_2O . Son poids moléculaire varie de 1500 à 6000 unités de cellobiose, mais se situe normalement entre 2000 et 4000 unités. C'est donc un polysaccharide dans lequel plusieurs chaînes 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. La cellulose peut prendre différents formes polymorphiques mais c'est la structure de la cellulose-I qui est la plus courante.

L'hémicellulose est aussi un polysaccharide constitué de sucres et d'acides uroniques. C'est en quelque sorte une cellulose qui comporterait plusieurs groupements fonctionnels latéraux. Cette hémicellulose constitue la base de la lignocellulose, sorte de réseau amorphe d'hémicelluloses, de lignine et de cellulose qui entoure les microfibrilles et constitue la paroi externe des fibres.

De 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. Les produits de biodégradation seront principalement des sucres, des dérivés de sucres (osanes) et des acides uroniques qui se comporteront comme des sucres. Dans le cas de la lignine, elle se retrouvera en suspension ou en solution dans l'eau et est difficilement biodégradable.

D'autres produits chimiques sont aussi présents dans le bois. Ces produits sont regroupés principalement sous le nom de produits extractibles en ce sens que ces produits peuvent être séparés du bois en mettant celui-ci en contact avec différents solvants: eau chaude, éther, alcool, soude caustique, etc. Quant aux 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.

FIGURE 7. Structure suggérée pour la lignine des résineux selon Glasser. (27)

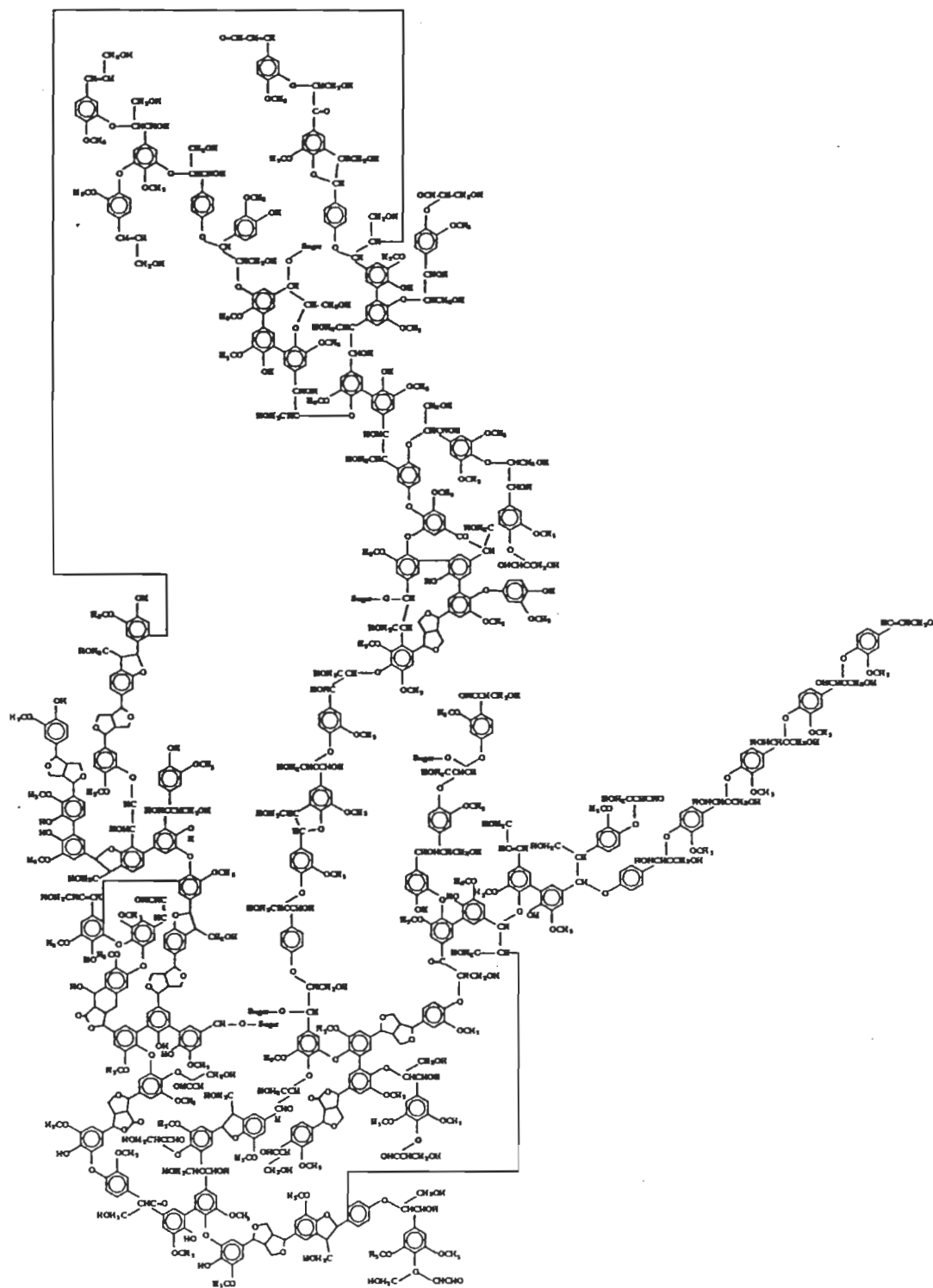


FIGURE 8. Représentation de la cellobiose. ⁽²⁸⁾

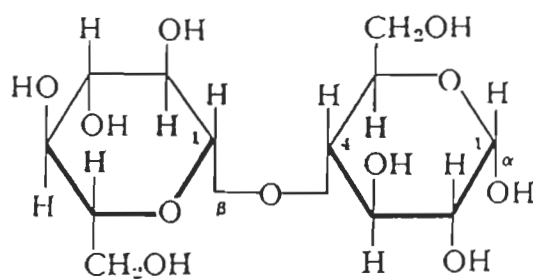


FIGURE 9. Représentation de l'isoprène. ⁽²⁸⁾



Parmi les substances extractibles, nous avons retenu principalement les acides résineux et les acides gras compte tenu des proportions plus importantes dans lesquelles on les retrouve dans le pin gris.

Les acides résineux sont des composés de l'isoprène qui s'est polymérisé pour donner différentes configurations. Les acides résineux retrouvés dans des conifères comme le pin gris, l'épinette noire et le sapin baumier sont en fait des diterpénoïdes (figure 9) c'est-à-dire deux unités d'isoprène réunies qui auront la formule générale $C_{20}H_{30}O_2$ et une masse molaire de 302,5 g/mole. Ces produits présentent une grande variété structurale compte tenu des nombreuses possibilités de saturer complètement ou partiellement les nombreuses liaisons doubles présentes de même que la possibilité de leur ajouter des groupements fonctionnels supplémentaires. Ces composés sont le plus souvent des acides et c'est pourquoi on les nomme "acides résineux".

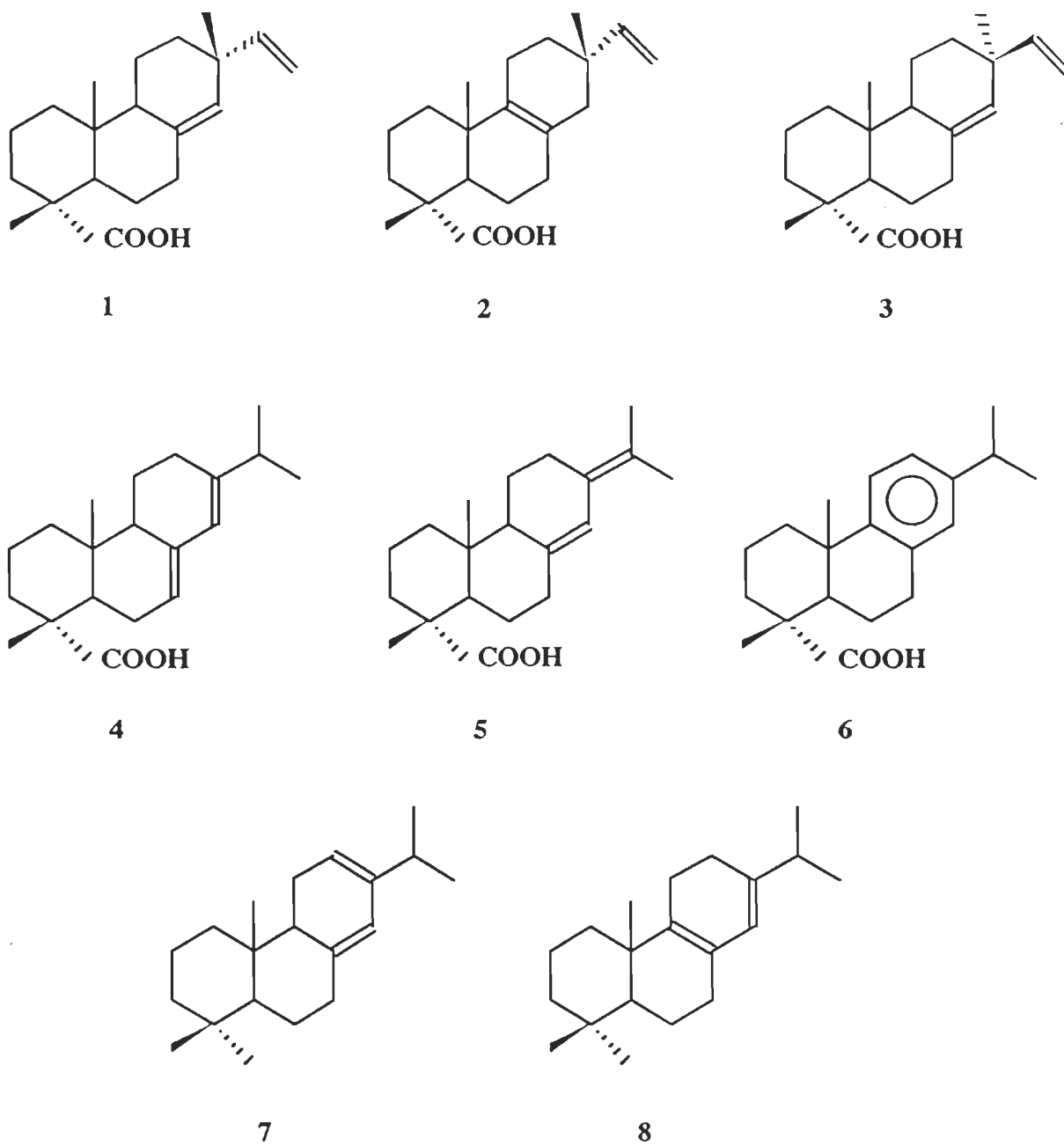
Les acides résineux les plus fréquemment rencontrés dans les bois sont les suivants:

- l'acide abiétique,
- l'acide déhydroabiétique,
- l'acide néoabiétique,
- l'acide pimarique,
- l'acide isopimarique,
- l'acide sandaracopimarique et, à un degré moindre,
- l'acide lévopimarique et
- l'acide palustrique.

Ces acides résineux (figure 10) se retrouvent principalement dans les canaux résinifères de certains conifères, mélangés avec d'autres produits. Les formes acides sont très peu solubles dans l'eau alors que leurs sels correspondants le sont davantage.

La principale source d'acides résineux dans les effluents de pâtes et papiers provient des différentes opérations qui seront effectuées sur les copeaux dans le cas des procédés mécaniques de mise en pâte. Les concentrations obtenues varient selon les procédés utilisés et la sévérité des traitements imposés à la matière ligneuse. De par leur structure aromatique, les acides résineux sont difficilement biodégradables (1,2).

FIGURE 10. Modèles moléculaires des acides résineux analysés. ⁽²⁹⁾



1- ACIDE PIMARIQUE

2- ACIDE ISOPIMARIQUE

3- ACIDE SANDARACOPIMARIQUE

4- ACIDE ABIETIQUE

5- ACIDE NEOABIETIQUE

6- ACIDE DEHYDROABIETIQUE

7- ACIDE LEVOPIMARIQUE

8- ACIDE PALUSTRIQUE

Une autre famille de produits chimiques que nous retrouverons dans les substances extractibles sont des acides dits "gras". Ces acides organiques sont des chaînes aliphatiques comportant une ou plusieurs doubles liaisons de même qu'un ou plusieurs groupements carboxyles à leurs extrémités. Les principaux acides gras (figure 11) sont les suivants:

- l'acide hexadécanoïque (palmitique),
- l'acide heptadécanoïque (palmitoléique),
- l'acide octadécénoïque (oléique),
- l'acide octadécadiénoïque (linoléique) et
- l'acide octadécatriénoïque (linolénique).

Ces substances sont modérément solubles dans l'eau et constituent en fait les réserves énergétiques de l'arbre.

Cette description permettra donc de mieux comprendre la comparaison des compositions chimiques entre le pin gris, l'épinette noire et le sapin baumier tel que résumé au tableau 2.

Tableau 2. Composition chimique approximative des trois espèces utilisées.⁽⁹⁾

Paramètre	<u>Epinette noire</u> (en %)	<u>Sapin baumier</u> (en %)	<u>Pin gris</u> (en %)
Lignine ¹	27,25	27,70	27,38
Alpha-Cellulose ²	51,10	49,41	47,52
Hémicelluloses ¹	15,18	15,41	16,18
Extractibles ³	4,44	6,16	9,45
Cendres	0,21	0,40	0,19
TOTAL	98,18	99,08	100,72

1: Valeurs corrigées pour les cendres.

2: Valeurs corrigées pour les cendres et la lignine.

3: Proportion qui se dissout dans l'eau chaude ou dans un mélange alcool-benzène.

Le tableau 2 permet de confirmer que la composition du pin gris diffère peu de celle de l'épinette noire, la seule différence se situant au niveau des substances extractibles qui sont en plus grande quantité.

FIGURE 11. Modèles moléculaires des acides gras analysés. ⁽²⁸⁾



1- ACIDE PALMITIQUE (HEXADECANOIQUE)

2- ACIDE PALMITOLEIQUE (HEXADECAEN-7, OIQUE-1)

3- ACIDE OLEIQUE (OCTADECAN-9, OIQUE-1)

4- ACIDE LINOLEIQUE (OCTADECADIEN-6,9 OIQUE-1)

5- ACIDE LINOLENIQUE (OCTADECATRIEN-6,9,12 OIQUE-1)

Il n'est donc pas surprenant que l'identification des produits extractibles présents dans le pin gris ait été principalement étudiée ⁽¹⁰⁾, incluant les effets du vieillissement des copeaux sur la composition des extractifs ainsi que sur l'utilisation potentielle du pin gris comme source de "tall oil" ⁽¹⁰⁾. Cependant, très peu d'études ont été effectuées en ce qui a trait à la caractérisation chimique systématique du pin gris (lignine, hémicelluloses et cellulose) ⁽¹⁰⁾, la plupart des publications disponibles ne présentant que des approximations quant à la réelle répartition des produits présents et encore, les valeurs obtenues varient d'un auteur à l'autre ^(1,9).

Ainsi, au tableau 3, le pin gris démontre une plus grande solubilité que l'épinette noire dans un mélange alcool-benzène ou encore dans l'éther. Pourquoi en est-il ainsi ? Tout d'abord, l'analyse du tableau 3 permet d'observer que les solubilités sont sensiblement les mêmes dans l'eau (froide ou chaude) ou une solution de NaOH (1%). Ces solvants dissolvent plutôt des hémicelluloses ainsi que certains extractibles plus susceptibles d'être dissous dans un solvant aqueux. La preuve en est donnée au tableau 4 qui démontre que les compositions du pin gris et de l'épinette noire sont similaires en terme d'hémicelluloses.

Tableau 3. Composition chimique du pin gris et de l'épinette noire avec les produits d'extraction. ⁽¹⁾

Paramètre	Proportion (en %)	
	Pin gris	Epinette noire
lignine	27,0	27,3
pentosanes	10,5	9,6
holocellulose	69,7	70,9
cendres	0,18	0,3
solubilité dans l'eau froide	1,4	2,1
solubilité dans l'eau chaude	2,8	3,4
solubilité dans solution NaOH (1%)	12,7	14,1
solubilité dans mélange alcool-benzène	3,6	1,9
solubilité dans l'éther	2,5	0,9

Compte tenu de la nature du mélange alcool-benzène et de l'éther, les produits susceptibles de s'y retrouver dissous seront donc principalement des substances peu hydrophiles qui feront partie de la classe des substances extractibles. Le pin gris contient donc plus d'extractibles si l'on se base sur la solubilité de ce dernier dans un mélange alcool-benzène ou dans l'éther.

Quels sont ces extractibles ? Ces extractibles seront principalement des acides résineux, des acides gras ainsi que certains produits caractéristiques aux pins.

Tableau 4. Composition chimique du pin gris et de l'épinette noire sans les produits d'extraction. ⁽¹⁾

<u>Famille chimique</u>	<u>Proportion (en %)</u>	
	<u>Pin gris</u>	<u>Epinette noire</u>
Cellulose	41,0	44,0
Groupements acétyles	1,2	1,3
Anhydrides d'acide uronique	3,9	3,6
Glucanes	45,6	46,5
Galactanes	1,4	1,2
Mannanes	10,6	11,6
Arabanes	1,4	1,6
Xylanes	7,1	6,8
Acétates de Gluco-mannanes	16,0	17,0
Arabinogalactanes	2,0	2,0
Acétates de 4-O éthyl glucuronoarabinoxylane	12,0	10,0

Au niveau des acides résineux, on remarque que la concentration de ces derniers dans le pin gris varie selon leur position dans le bois lui-même, tel qu'indiqué au tableau 5:

Tableau 5. Composition en acides résineux du pin gris.⁽¹¹⁾

<u>Nom de l'acide</u>	<u>Proportion (en %)</u>	
	<u>Duramen</u>	<u>Bois de cœur</u>
Déhydroabiétique	51	35
Abiétique	15	29
Néoabiétique	3	4
Pimarique	6	7
Sandaracopimarique	2	2
Palustrique	13	11
Lévopimarique	1	traces
Isopimarique	6	8

La présence d'acides résineux sera donc principalement responsable de la production de dépôts de résine ("pitch") qui causent d'énormes problèmes puisqu'ils obstruent les conduites des machines à papier.

D'autres substances sont aussi présentes dans ces fractions solubles dans l'éther. Selon Jossart ⁽¹⁾, le bois de cœur contient les substances indiquées ci-dessous au tableau 6:

Tableau 6. Extractibles présents dans le duramen du pin gris. ⁽¹⁾

Substance	Proportion (en %)
Pinocembrine	1,2
Pinobanksine	0,9
Ether monométhylque de pinosylvine	0,7
Pinosylvine	0,15
Autres	0,1
Total	3,05

Ce sont ces produits extractibles qui dégradent généralement les propriétés optiques des pâtes mécaniques et au sulfite ⁽¹⁰⁾ et prédisposent ces dernières à un jaunissement prématuré suite à différentes réactions photochimiques qui ne sont toutefois pas du ressort de ce travail ^(10,16,17,18). Cependant, nous nous permettons de reproduire un tableau intéressant (tableau 7) publié par Polcin et al. ⁽¹⁷⁾ et qui regroupe les principaux composés extraits de pâtes de meule de pin gris. Ce tableau illustre bien les produits dans le pin gris qui sont extraits préférentiellement selon leur position dans le bois ainsi que selon le type de solvants utilisés.

Les modèles moléculaires des molécules que nous avons discuté précédemment sont représentés aux figures 10,11 et 12.

La chimie du pin gris est donc complexe, principalement en raison de la composition du bois de cœur qui est très variable, tant au niveau des produits que l'on y retrouve, que dans leur concentration ⁽¹⁰⁾.

Tableau 7. Composés extraits de pâtes de meule de pin gris selon divers solvants utilisés. ⁽¹⁷⁾

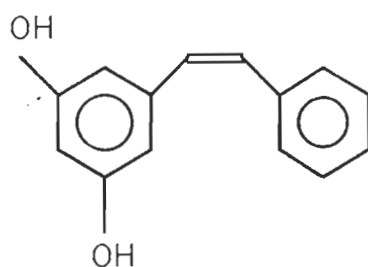
Provenance	Mélange utilisé	
	Ethanol-benzène (1:2)	Acétone-eau (1:1)
Duramen	Graisses (principalement insaturées) ¹ > Acides résineux > Produits aromatiques 2	Polyphénols ³ > Lignans; polymères possédant une structure ressemblant à la lignine
Bois de cœur	Acides résineux > Graisses (principalement insaturées) >> Produits aromatiques	Polyphénols > Lignans; polymères possédant une structure ressemblant à la lignine

1: Graisses: acides gras exclusivement.

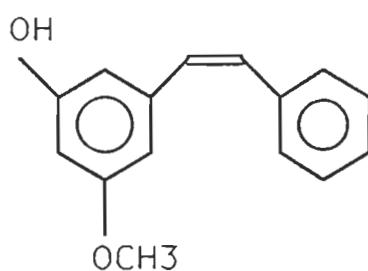
2: Produits aromatiques: pinosylvine notamment.

3: Polyphénols: pinocembrine, pinobanksine et pinosylvine notamment.

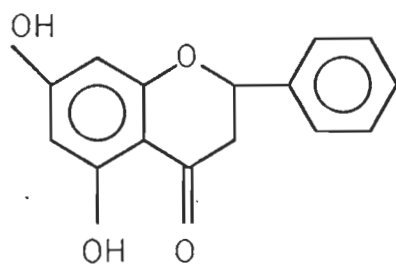
FIGURE 12. Modèles moléculaires des extractibles⁽¹⁾
non résineux présents dans le pin gris.



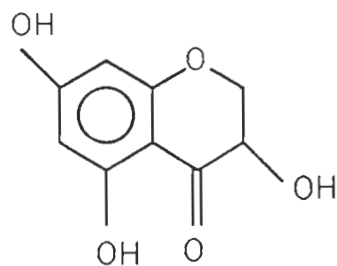
PINOSYLVINE



ETHER MONOMETHYLIQUE DE
PINOSYLVINE



PINOCEBRINE



PINOBANKSINE

3.2 PROCÉDES DE MISE EN PÂTE

Même si les procédés de mise mécanique en pâte ont été étudiés depuis plusieurs années, il appert cependant qu'au moment de cette recherche, peu d'études ont été publiées avec le pin gris comme principal constituant de ces pâtes, hormis les travaux effectués dans le cadre du projet sur le pin gris au Centre de Recherche sur les Pâtes et Papiers de l'UQTR (C.R.P.P.). Mis à part ces quelques travaux portant sur les propriétés mécaniques et optiques, les données publiées concernant la pollution des effluents utilisant cette essence sont rares, voire inexistantes ⁽¹⁴⁾.

C'est la principale raison qui a justifié la réalisation de ces travaux basés sur les divers processus de mise en pâte mécanique du pin gris pouvant être effectués avec les équipements du C.R.P.P. (procédés thermomécaniques et chimiothermomécaniques). A noter que différentes expériences ont été effectuées par d'autres équipes dans le cas de pâtes PCTM et PCMS de pin gris avec de l'anthraquinone ^(19,20,21), voire même des pâtes Kraft ⁽²²⁾ mais nous n'en discuterons pas ici et nous invitons le lecteur à consulter ces références.

3.2.1 Pâtes thermomécaniques (PTM) ^(1,2,3,35)

Dans le cas des pâtes PTM de pin gris, les travaux de Jossart ⁽¹⁾ ont permis de constater que la résistance mécanique de ces dernières était inférieure à celle observée pour des pâtes produites à partir d'épinette noire et de sapin baumier. La pâte de pin gris contient encore trop de composés phénoliques et de résines, ce qui amène les problèmes de déposition de poix associés à son utilisation.

Les autres travaux réalisés dans le cadre du projet pin gris au C.R.P.P. confirment d'ailleurs qu'il faut généralement environ 30 % de plus d'énergie de raffinage pour obtenir une pâte possédant des propriétés mécaniques similaires à celles produites à partir d'épinette noire. De plus, il en résulte qu'il est préférable de garder la température basse lors de l'étuvage des copeaux si l'on veut conserver une blancheur acceptable. Les effluents qui seront produits selon ce procédé contiendront donc peu d'extractifs puisque peu de substances extractibles (acides résineux et gras notamment) auront été solubilisées.

3.2.2 Pâtes chimiothermomécaniques (PCTM) ^(1,2,4,20,35)

Dans le cas des pâtes PCTM de pin gris, les travaux de Jossart ⁽¹⁾ ont permis de révéler qu'il y avait également très peu de publications traitant de ce sujet. Jossart ⁽¹⁾ a étudié l'influence de la charge en sulfite appliquée aux copeaux ainsi que l'influence de la

température de pré-chauffage sur ces derniers. Il en résulte que pour obtenir de bonnes qualités optiques et mécaniques de pâtes PCTM de pin gris, il faut que les charges en sulfite soient relativement élevées (plus de 10 %).

Cela impliquera qu'un plus grand nombre de produits seront dissous ou mis en suspension dans les eaux de procédés. Ces produits seront principalement constitués d'extractifs tels les acides résineux et gras présents en grande quantité dans cette essence. Cela impliquera un contrôle rigoureux des dépôts de poix tout au long du procédé de fabrication de la pâte et du papier. De plus, comme il reste toujours une quantité de sulfite non utilisé, cela aura pour effet de solubiliser une partie des acides résineux et gras présents dans les eaux de procédé par saponification. Ainsi, pour les pâtes PCTM de pin gris, il faudra s'attendre à retrouver plus d'acides résineux et gras dans les eaux de procédés et davantage de problèmes pour contrôler les dépôts de poix. Il faudra notamment procéder à un ou plusieurs lavages de la pâte avant de la diriger vers les machines à papier. Par conséquent les effluents de pâtes PCTM seront donc plus chargés en substances dissoutes que les pâtes PTM (que ce soit pour le pin gris ou l'épinette noire).

3.2.3 Pâtes chimicomécaniques au sulfite (PCMS) (1,2,4)

Dans le cas des pâtes PCMS de pin gris, on en arrive aux mêmes conclusions concernant la quantité de substances dissoutes dans les effluents aqueux des pâtes PCTM puisque les conditions de cuisson sont encore plus sévères que dans les procédés PCTM.

3.2.4 Blanchiment des pâtes mécaniques de pin gris (1,5,20)

Les travaux de Gagné et al. (5) sur le blanchiment des pâtes mécaniques de pin gris ont permis de constater que les différentes pâtes mécaniques produites à partir de pin gris pouvaient être blanchies selon diverses séquences mais que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) était préférable puisque cela permettait d'augmenter la blancheur des pâtes de pin gris tout en réduisant leur jaunissement, au point où elles seront comparables à des pâtes produites à partir d'épinette noire et de sapin baumier alors qu'au contraire, l'utilisation d'hydrosulfite de sodium comme agent de blanchiment ne permet pas d'atteindre les mêmes niveaux de blancheur. A noter que ces blanchiments se sont fait en présence de diéthylentriaminopentaacétate de sodium ou DTPA (24,25) afin de chélater les différents cations métalliques présents qui consomment eux aussi du peroxyde d'hydrogène.

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène permet aussi de solubiliser les substances extractibles présentes sur les fibres de pin gris et ainsi d'utiliser cette étape pour se

débarrasser principalement des acides résineux et gras.

Il faudra donc s'attendre à retrouver des acides résineux et gras dans les effluents de blanchiment de pâtes mécaniques produites à partir de pin gris.

3.2.5 Conclusions (1,2).

A la lumière des points discutés précédemment, nous savons qu'il "...n'existe pas de procédé idéal pour la mise en pâte du pin gris. Le choix ...(devant)... se faire selon les conditions économiques locales de l'usine, les autres pâtes produites et les produits papetiers fabriqués" (2). De plus, "la production de pâtes PCTM de pin gris apparaît comme le compromis entre les pâtes mécaniques et chimicomécaniques" (2).

Nous savons aussi que l'utilisation de liqueur sulfiteuse solubiliserait plusieurs substances extractibles comme les acides résineux et gras et par conséquent les charges polluantes devraient être de l'ordre $PCMS > PCTM > PTM$. De plus, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène apportera aussi une charge polluante additionnelle à l'effluent puisque des substances extractibles seront solubilisées durant cette étape.

3.3 REJETS DES EFFLUENTS DE PÂTES MÉCANIQUES DE PIN GRIS

Même si les effets de l'utilisation (volontaire ou non) du pin gris sur les propriétés mécaniques et optiques des papiers provenant de la fabrication de pâtes mécaniques sont connus, il est par ailleurs très difficile d'obtenir des valeurs concernant les rejets de ces effluents dans la littérature. Ce type d'information n'est compilé que depuis récemment et est considéré comme confidentiel au niveau des usines.

Il n'existe pas à proprement parler de valeurs précises quant à la charge des effluents d'un procédé quel qu'il soit puisque la charge produite dépendra de plusieurs variables dont la nature du procédé, la production journalière, les essences utilisées, le taux de recyclage interne des eaux de procédés, etc. De plus, au niveau de la littérature scientifique, il est difficile d'établir des corrélations valables compte tenu que les conditions d'opérations et les méthodologies sont différentes selon les auteurs. Il est cependant possible d'identifier des intervalles représentatifs à partir des analyses effectuées sur les effluents réels d'usines en opération. Ainsi on s'entend habituellement sur une valeur de DBO_5 de 25 kg/t pour les procédés PTM alors qu'elle sera d'environ 40 kg/t ⁽³⁰⁾ pour les PCTM et de 60 kg/t pour les PCMS (les deux premières valeurs sont d'ailleurs appliquées au niveau du Règlement québécois sur les fabriques de pâtes et papiers pour les usines en opération avant 1992. Par la

suite, ces normes deviendront plus restrictives à partir de 1995).

Dans le cas du pin gris, il existe peu d'articles traitant des effluents de ce dernier alors que pour le mélange de référence, il n'a pas été possible de trouver des articles discutant du mélange 3:1 épinette noire-sapin baumier. Dans la littérature, les comparaisons avec le pin gris se font toujours avec une pâte faite à 100% d'épinette noire. Il est cependant raisonnable d'estimer que la charge de rejets d'une pâte mécanique à base d'épinette noire sera du même ordre de grandeur que celle de notre mélange de référence.

Afin de simplifier la compréhension, nous traiterons ici des paramètres de mesure (DCO, DBO₅, MES, SDT, ARG, Toxicité) parallèlement aux charges de rejets mesurées selon les procédés de mises en pâte mécanique utilisés dans ce travail.

3.3.1 Rejets des pâtes PTM, PCTM et PCMS ^(30,31,32,33)

Comme le rapporte Lavallée⁽³⁰⁾ et la revue littéraire effectuée par Stenberg et Norberg⁽³¹⁾, la DBO₇ associée à un procédé PTM est de 17 à 27 kg/t de pâte (il faut multiplier les valeurs par environ 0,80 pour obtenir la valeur correspondante en DBO₅). Cette charge provient principalement de l'étape de raffinage au premier stade et est fonction de l'espèce utilisée et des conditions de raffinage. La contribution de l'étape de lavage des copeaux de même que des eaux provenant du tamisage des rejets serait négligeable. Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène ajoute de 15 à 20 kg/t supplémentaires à la charge polluante des effluents. Toutefois, cette charge dépend principalement de l'alcalinité (le pH) au cours du blanchiment plutôt que de la charge de peroxyde d'hydrogène et des temps de rétention qui seront appliqués. Les auteurs indiquent aussi que la DBO₇ peut être diminuée de quelques kg/t en contrôlant la quantité d'écorce dans les copeaux ainsi qu'en permettant au bois de sécher avant son utilisation. La toxicité des effluents blanchis sera supérieure car les produits se retrouveront concentrés dans des volumes d'effluents réduits par rapport aux volumes produits pour la fabrication des pâtes chimiques blanchies.

Une campagne d'échantillonnage effectuée en 1987⁽³²⁾ sur la pollution des fabriques de pâtes et papiers québécoises a permis de confirmer ces chiffres: la DBO₅ pour les PTM non blanchies variaient de 12 à 29 kg/t, de 30 à 59 kg/t pour les PCTM non blanchies et de 35 à 45 kg/t pour les PCMS.

Les travaux de Malinen et al.⁽³³⁾ sur des pâtes PCTM à base d'épinette (*Picea abies*) ont permis de mettre en relief les effets de la température de pré-traitement des copeaux, de la

charge en sulfite de sodium, du temps de rétention ainsi que de la charge en peroxyde d'hydrogène qui ont un effet directement proportionnel sur l'augmentation de la DCO et de la DBO₅. Ainsi, les charges observées étaient supérieures à 35 kg/t en terme de DBO₇ et 70 kg/t en terme de DCO pour des pâtes non blanchies. Le blanchiment de ces pâtes avec des charges variant de 1% à 4% en peroxyde d'hydrogène ajoute de 15 à 25 kg/t en terme de DBO₇ et de 25 à 40 kg/t en terme de DCO pour un total de 50 à 65 kg/t de DBO₇ et de 95 à 120 kg/t de DCO. Des essais avec du pin (*Pinus sylvestris*) ont permis de mesurer des charges supérieures à 100 kg/t en terme de DBO₇, ce qui correspond à une DCO supérieure à 200 kg/t.

Cornacchio et Hall⁽³⁶⁾ font remarquer que les effluents de PCTM sont trop dilués pour être évaporés et récupérés de la même façon que pour les effluents de procédés de mise en pâte chimique et qu'ils sont en même temps trop concentrés pour les systèmes de traitement d'eaux usées conventionnels. Ainsi, les concentrations peuvent être d'environ 1000 mg/L de DBO₅ (soit 75 kg/tSA) et 2500 mg/L de DCO (30 kg/tSA) pour une usine canadienne produisant une pâte non blanchie alors que ces valeurs peuvent augmenter à 3000-4000 mg/L de DBO₇ et 6000-8000 mg/L de DCO pour une usine suédoise produisant une pâte blanchie au peroxyde d'hydrogène. Par comparaison, une usine de PTM obtiendrait des résultats deux fois moins élevés pour les mêmes conditions. L'augmentation du taux de rejet des PCTM serait donc dû à la plus grande solubilisation des composants solubles du bois (hémicelluloses notamment), des extractifs (acides résineux et gras) et des lignines. Le fait aussi que les procédés PCTM et PTM soient accompagnés d'un plus grand recyclage des eaux de procédé peut expliquer partiellement les charges élevées observées.

De plus, la composition des produits organiques retrouvés dans les effluents de PCTM est formée de sucres (10%-15%), d'acides organiques (35%-40%) et de lignines (30%-40%) ce qui est similaire aux proportions retrouvées dans les effluents de PTM⁽³⁶⁾. Il faut remarquer cependant que le pré-traitement chimique alcalin des PCTM augmente la solubilisation de certaines fractions de la lignine. Urbantas⁽³⁷⁾ rapporte aussi que les effluents de PCTM contiennent moins de composés de faibles poids moléculaires que pour les PTM. Par conséquent, il y aura plus de composés à haut poids moléculaire dans les effluents de PCTM et donc plus de composés qui seront difficilement biodégradables⁽³⁶⁾, ce qui explique les valeurs inférieures de DBO par gramme de matériel dissous pour les PCTM par rapport aux PTM. Les rapports DBO/DCO mesurés au Canada sont souvent de 0,3 à 0,45 pour des PCTM, ce qui correspond à un taux d'enlèvement de 60%-70% de la DCO.

Les travaux de Jarvinen et al.⁽³⁹⁾ ont permis de découvrir que dans le cas des PTM de sapin, une partie non négligeable de substances est libérée dans les étapes suivant le raffinage. Ainsi, les sucres sont dissous principalement durant le raffinage alors que les substances extractibles et les lignines sont libérées lors des étapes de traitement de la pâte (que ce soit pour le tamisage, le lavage, le pressage ou l'enlèvement de la latence). Les auteurs ont aussi démontré que la dissolution des sucres lors de l'étape de raffinage était dépendante de la température de raffinage des copeaux et qu'il était possible de contrôler la dissolution d'une partie des extractifs et des lignines en diminuant la consommation d'eau fraîche dans le procédé, ce qui a pour effet de diminuer la charge de DBO₇.

Les recherches de Wong⁽³⁴⁾ au début des années 80 ont permis d'étudier les effets des conditions de raffinage sur la qualité des effluents de PTM de sapin et d'épinette. Il en ressort que la DBO est proportionnelle à la pression de raffinage mais que le vieillissement préalable des copeaux n'influençait en rien la DBO dans le cas de l'épinette et du sapin. Ces derniers confirment aussi que la plupart des polluants sont libérés lors du premier stade de raffinage. Finalement, il semble que la vis de compression n'est pas efficace pour enlever les produits contenus dans les copeaux avant le raffinage: les valeurs obtenues ne représentent que 6% de la charge en DBO et 10% de la toxicité de l'effluent global.

Tableau 8. Données comparatives pour une PTM en deux stades de raffinage.⁽³⁴⁾

<u>Stade de raffinage</u>	<u>DBO₅</u> (kg/tSA)	<u>SDT</u> (kg/tSA)	<u>Toxicité</u> (TEF)*	<u>Concentrations totales</u>	
				<u>Ac. gras</u> (g/tSA)	<u>Ac. résineux</u> (g/tSA)
Premier	18	32	287	95	371
Second	21	36	261	74	346
%(Premier/Second)	86	89	110	128	107

*: Taux d'émission de toxicité.

Tableau 9. Toxicité comparée pour des copeaux vieillis et frais.⁽³⁴⁾

<u>Age relatif des copeaux</u>	<u>DBO₅</u>		<u>Toxicité</u>	
	(kg/tSA)	(%)	(TEF)*	(%)
Frais	1-2	5-15	20-56	10-22
Vieillis	0,1-0,5	1-3	3-16	1-5

*: Taux d'émission de toxicité.

Tableau 10. Charge caractéristique des effluents de PTM et PCTM non blanchies.⁽³⁷⁾

<u>Procédé</u>	<u>Rendement</u>	<u>DBO₅(kg/t)</u>		<u>DCO(kg/t)</u>	
		<u>Intervalle</u>	<u>Moyenne</u>	<u>Intervalle</u>	<u>Moyenne</u>
PTM	98,6 - 95,2	19,4 - 40,2	24,5	36,3 - 68,6	44,8
PCTM	94,4 - 90,0	30,8 - 42,9	37,9	73,7 - 115	100

Parmi les articles recueillis, il faut mentionner celui de Suckling et al.⁽⁴²⁾ qui ont utilisé une méthodologie semblable à celle utilisée pour ce travail lors de l'analyse des effluents produits par la fabrication d'une PCTM blanchie au peroxyde à partir de *Pinus radiata*. Même si les résultats ne sont pas valables ici, il n'en demeure pas moins que les tendances suivantes sont observées:

- Même si les DCO sont les plus élevées en terme de concentration aux vis de compression, il n'en demeure pas moins qu'en terme de charge, ce sont les étapes de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, de lavage de la pâte et de la vis de compression après l'imprégnation au sulfite et l'étuvage avant le raffinage.
- Les solides totaux sont le plus élevés en terme de concentration avant l'étuvage initial, il n'en demeure pas moins qu'en terme de charge, ce sont encore les étapes énoncées précédemment qui sont les plus importantes.
- La toxicité (mesurée selon le TEF), indique que l'ordre décroissant de toxicité est le suivant: vis de compression avant imprégnation > blanchiment au peroxyde d'hydrogène > vis de compression après imprégnation > lavage de la pâte > lavage des copeaux > traitement de la pâte au DTPA > vis de compression après le premier stage de raffinage
- Les résultats indiquent une relation exponentielle entre le TEF et la quantité d'ARG dans le bois
- Le taux d'enlèvement des ARG est proportionnel au taux de compression des vis de compression, du pH de la liqueur sulfiteuse et de la température de lavage de la pâte.

Au niveau de la vapeur, Sayegh et al.⁽⁴¹⁾ ont analysé la charge polluante contenue dans la vapeur de procédés PTM et PCTM dans le but de tester des systèmes de récupération de la vapeur produite lors du raffinage. L'influence des essences employées, du pré-traitement chimique et de l'énergie de raffinage fut étudié. L'utilisation du pin gris produit une plus grande libération de composés terpéniques dans la vapeur par rapport à un mélange épinette-sapin ce qui amène une augmentation de la DBO₅ de plus de 50% alors que la toxicité était sensiblement du même ordre de grandeur. Le pré-traitement chimique dans le cas des procédés PCTM et PCMS augmente la DBO₅ et la DCO de 20% à 50% pour une toxicité similaire. En modifiant l'énergie de raffinage, il appert que l'augmentation de la pression favorise l'augmentation de la toxicité (de 20% à >100% de TEF) alors que seuls les effluents

de pin gris ont vu augmenter leur DBO₅ et leur DCO (tableau 11).

Tableau 11. Analyse du condensat de la vapeur pour la PTM.⁽⁴¹⁾ *

Paramètre	Etape de raffinage	
	premier stade	second stade
DCO (kg/t)	1,10	0,3
DBO ₅ (kg/t)	0,34	0,1
Toxicité (UTm ³ /t)	60	20
ARG (g/t)	1,0	1,0
Terpènes (g/t)	100	20

*: Mélange sapin / épinette.

3.3.2 Acides résineux et gras

Pour les acides résineux et gras, ce sont les acides déhydroabiétique, pimarique et abiétique qui sont contribuent le plus à la toxicité des effluents et les espèces du genre *Pinus* sont celles qui en contiennent le plus⁽²⁹⁾. Cornacchio et Hall⁽³⁶⁾ rapportent que les effluents de PCTM contiennent des quantités supérieures en acides résineux et gras dans les effluents de PTM à cause des températures supérieures de raffinage et du pré-traitement chimique des copeaux qui solubilisent plus les extractifs. Tout comme pour la DBO, les concentrations en ARG pour les PCTM sont le double de celles mesurées pour les effluents de PTM, notamment pour les acides gras qui ne sont plus en concentration négligeable dans les effluents de PCTM. Ainsi, les concentrations en ARG varient de 2-21 mg/L pour quatre usines de PTM alors qu'elles sont de 26-65 mg/L pour deux usines fabriquant des PCTM. Les concentrations mesurées sont cependant très variables (voir tableaux 12 et 13). Cependant, toutes les données recueillies confirment que l'acide déhydroabiétique est le produit le plus répandu dans les effluents.

Tableau 12. Concentrations en AGR mesurées pour différents procédés.⁽²⁹⁾

Acide résineux	Concentrations mesurées dans le procédé (en µg/L)		
	Kraft	Sulfite	PTM/PCTM
Abiétique	30-9970	820-4840	4210
Déhydroabiétique	190-3780	700-4620	5330
Isopimarique	70-4170	100-8070	2410
Lévopimarique	10-2700	100-510	2240
Néoabiétique	50-1700	-	-
Palustrique	-	-	-
Pimarique	100-1820	490-1140	2230
Sandaracopimarique	-	-	650

Tableau 13. Concentrations en AGR mesurées pour différentes usines.⁽³⁶⁾

Concentration (mg/L)	Pays							
	Suède	E.-U.	Canada					
Acides résineux	120	121	41,7	559	158	546	167	43,3 313
Acides gras	500	28,1	69,5	55	-	-	-	-

3.3.3 Toxicité des effluents

Au niveau de la toxicité, ce paramètre sera évidemment dépendant des produits qui seront dissous dans les effluents en cours de raffinage ou de blanchiment. Parmi ceux-ci, il y a les acides résineux et gras qui comptent pour une grande partie de la toxicité associée aux effluents de pâtes mécaniques (de 60% à 70% en fait selon des mesures faites dans des effluents réels d'usines⁽²⁹⁾). En effet, Wong^(34,45) a démontré que la toxicité d'une usine de PTM était proportionnelle à la concentration d'acides résineux et dépendante de l'âge des copeaux et de l'espèce utilisée. De plus, Cornacchio et Hall⁽³⁶⁾ ont fait remarquer que le facteur d'émission toxique (TEF en anglais) associé aux effluents de PCTM pouvait se comparer à la toxicité mesurée pour certaines usines de sulfite ou Kraft (figure 13). Ainsi les CL₅₀-96 heures étaient de 0,83%v/v pour une usine de PCTM alors qu'elle était de 1,27%v/v pour une usine de PTM⁽³⁶⁾. Ces valeurs ont cependant pu être augmentées par l'ajout de chaux afin de faire précipiter les acides résineux et gras. A noter toutefois que des composés comme la juvabione, le pimarol ou les alcools diterpéniques représentent de 25% à 30% de la toxicité d'un effluent de pâte mécanique⁽⁴⁰⁾.

Au niveau de la toxicité associée aux acides résineux, le document du Ministère de l'environnement de l'Ontario⁽²⁹⁾ regroupe des mesures de toxicités effectuées par diverses équipes. Ainsi, il ressort que l'acide déhydroabiétique est le moins toxique contrairement aux acides isopimarique et sandaracopimarique qui sont les plus toxiques (en terme de CL₅₀-96 heures). Cependant, il est important de remarquer que les CL₅₀-96 heures pour tous les acides résineux sont d'environ 0,5 à 1,5 mg/L pour la truite arc-en-ciel lorsque le pH des solutions est près de la neutralité. Ainsi, la toxicité associée aux acides résineux serait causée plutôt par la concentration totale en acides résineux que par la toxicité des acides individuels. Il serait donc possible de prédire la toxicité des effluents rejetés en contrôlant la concentration totale en acides résineux. Mieux encore, il serait possible de diminuer cette toxicité en ajustant le pH des effluents car la toxicité serait inversement proportionnelle (et ce, de façon exponentielle) en fonction du pH (figure 14). De plus, les données disponibles confirment l'additivité des toxicités individuelles des acides résineux. C'est à partir de ces observations

FIGURE 13. Toxicités approximatives pour différents procédés de mise en pâte ⁽³⁶⁾.

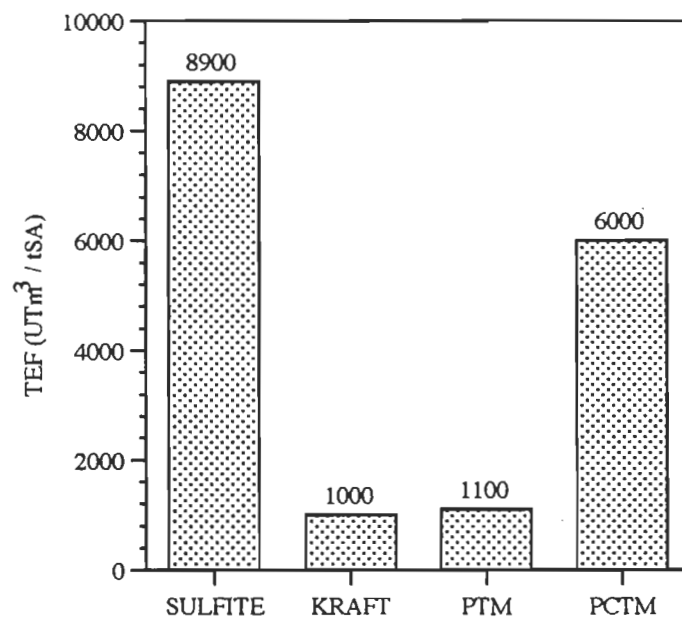
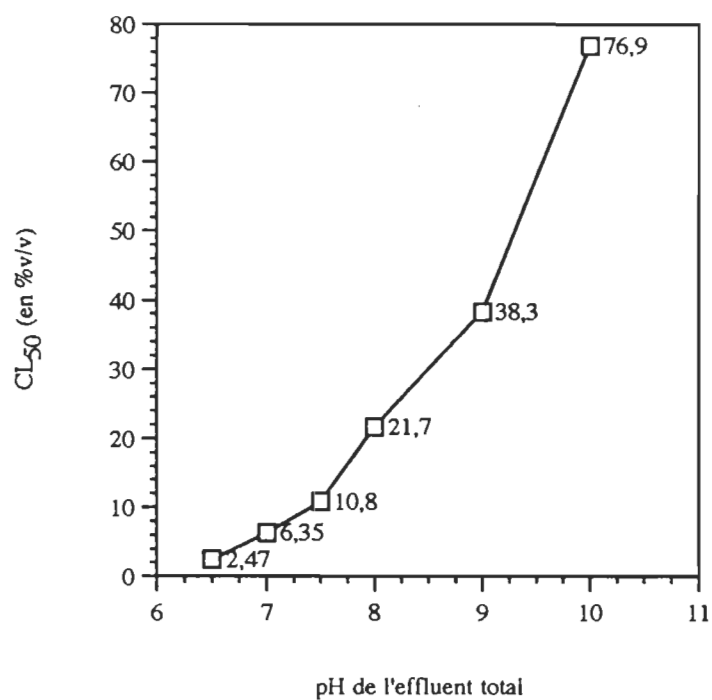


FIGURE 14. Toxicité de l'acide déhydroabiétique sur la *Daphnia magna* à différents pH.⁽²⁹⁾



que le document propose de limiter la concentration totale en acides résineux et tout particulièrement celle en acide déhydroabiétique à 25 µg/L à pH=7.

Tableau 14. Charges mesurées pour les procédés PTM, PCTM et PCMS.⁽⁴⁰⁾

<u>Procédé</u>	<u>Mélange</u>	<u>DBO5</u> <u>(kg/t)</u>	<u>DCO</u> <u>(kg/t)</u>	<u>Toxicité</u> <u>%v/v (CL₅₀-96h)</u>	<u>SDT</u> <u>(kg/t)</u>
	80% épinette	20-27	ND	1 kg a. rés/tSA 0,1 kg a. rés/tSA	33-37
PTM	80% épinette +blanchiment	23	ND	ND	ND
	épinette-sapin	21	ND	261 TEF	36
	90% épinette	38	100	ND	ND
PCTM	épinette blanchie au H ₂ O ₂	43-56	95-120	ND	ND
	épinette noire	30	ND	16	ND
	épinette noire	33	ND	21	ND
PCMS	épinette noire	ND	ND	10-15	ND

Finalement, il n'existe pas ou peu de données reliées à l'utilisation de la Daphnie pour cette étude^(51,52), les principaux résultats rapportés dans la littérature étant plutôt pour des tests avec des poissons ou Microtox®. Cependant, de nombreux articles ont été faits en rapport avec les différents organismes vivants utilisés dans le domaine des pâtes et papiers^(48,49,50).

3.3.4 Lavage de la pâte

En plus d'analyser les effluents liquides, il est important de pouvoir analyser les produits qui sont retenus par les fibres puisque ces produits sont lentement relargués après le raffinage et contribuent donc à la charge totale des rejets d'une usine. Les principaux articles retenus sont ceux de Wong^(43,44,45,53). Il en ressort que les ARG sont adsorbés facilement sur les fibres et que la charge en DCO, DBO₅ et SDT est principalement produite au premier stade de raffinage (pour la PTM). Il en est de même pour la toxicité. Dans le cas du pin gris, cette toxicité est environ dix fois plus importante que pour un mélange sapin-épinette.

3.3.5 Conclusions

En résumé, voici les conclusions des études répertoriées précédemment^(29,40) concernant les rejets des effluents de pâtes mécaniques:

- Augmentation de la DBO_5 avec toute baisse du rendement, l'intensification du raffinage, l'augmentation de la température de raffinage, l'addition de produits chimiques, l'ajout d'étapes de blanchiment, l'augmentation de la température des eaux blanches.
- Il n'existe pas de corrélation entre la DBO_5 et l'indice d'égouttage.
- Les rejets des procédés mécaniques, à cause de leurs rendements plus élevés, seront généralement inférieurs à ceux des procédés chimiques.
- L'augmentation de la température et de la pression lors du raffinage se traduit directement par une augmentation de la DBO_5 dans le cas des PTM.
- Le contenu en matières en suspension sera généralement supérieur pour les pâtes mécaniques compte tenu du nombre de fibres fines produites.
- Les rejets pourront être jusqu'à dix fois supérieurs dans le cas d'espèces à haute teneur en ARG.
- Il est possible de diminuer les rejets par l'entreposage des copeaux sans nuire aux propriétés mécaniques des pâtes.
- La présence d'écorces dans l'alimentation augmente légèrement la DBO_5 mais principalement les MES et la toxicité.
- L'utilisation d'une vis de compression après l'étuvage permet de retirer près d'un tiers des substances rejetées contenues dans les copeaux.
- Les pâtes mécaniques, principalement les PTM et les PCTM, génèrent des rejets et de la toxicité qui sont similaires, voire supérieurs, à ceux des effluents de blanchiment des procédés chimiques (Kraft ou bisulfite).

- L'apport de la vapeur, des eaux de lavage des copeaux et des eaux de tamisage des rejets ont un apport négligeable par rapport au premier stade de raffinage.
- L'apport du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sur la toxicité ne dépend pas de la charge de peroxyde d'hydrogène et du temps de rétention du traitement, mais plutôt de l'alcalinité dans lequel il s'effectue.
- Les charges associées aux effluents de la PCTM seront le double de celles de la PTM. Mêmes observations dans le cas des concentrations en ARG.
- La principale classe de produits qui sera responsable de la toxicité sera les ARG pour les pâtes mécaniques.
- Cependant, il peut être possible de contrôler la toxicité en diminuant le pH de l'effluent rejeté de même qu'en minimisant la quantité totale en ARG.

4. EXPERIMENTATION

4.1 APPROVISIONNEMENT EN BOIS

Le pin gris et le sapin baumier nécessaires à la réalisation des expériences furent gracieusement fournis par la compagnie Gérard Crête et Fils de St-Séverin (près de Grand-Mère). Les billes étaient âgées de quarante ans en moyenne et provenaient d'un peuplement naturel de cette même région.

L'épinette noire fut également gracieusement fournie par la compagnie Kruger de Trois-Rivières. Les billes, déjà écorcées, provenaient de la région de Chapais.

A noter que l'on a évalué, dans les deux cas, à environ quatre mois le temps moyen écoulé depuis la récolte du bois en forêt jusqu'à sa mise en pâte.

4.2 ECORÇAGE ET MISE EN COPEAUX

Les billes d'épinette noire, de sapin baumier et de pin gris furent écorcées et mises en copeaux à la station forestière du Ministère de l'Energie et des Ressources (Québec) à Duchesnay.

4.3 CLASSIFICATION ET ENTREPOSAGE DES COPEAUX

Afin de minimiser les problèmes lors du raffinage, les copeaux furent classés à l'aide d'un classificateur à disques rotatifs de marque RADER, modèle M-2215. Les copeaux dont l'épaisseur variait entre 0,5 mm et 6,0 mm furent sélectionnés pour les essais.

Les copeaux furent ensuite ensachés dans des sacs de plastique opaques et stockés durant environ quatre mois à la température de la pièce. Cette période ne devrait pas être tellement critique dans le déroulement de nos expériences puisque les compagnies papetières laissent habituellement vieillir leurs stocks de pin gris durant quelques mois avant de les acheminer à leurs usines.

4.4 LAVAGE DES COPEAUX

Le lavage des copeaux, rendu nécessaire afin d'éliminer toute matière étrangère solide avant le raffinage, consiste à tremper ces derniers dans un bassin d'eau tiède. Ce bassin est conçu de façon telle que les particules plus denses que le bois (par exemple sable, pierres, morceaux de métal ou autre) se déposent au fond et se retrouvent emprisonnées dans un compartiment isolé dans le fond du bassin (voir figure 15).

4.5 MISE EN PÂTE

Toutes les pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques ont été produites à l'aide de l'unité pilote Sands (voir figure 16) du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières (C.R.P.P.).

L'appareil Sands (modèle CD 300) est constitué de quatre (4) parties principales, soit:

- le système d'alimentation,
- l'imprégnateur,
- le lessiveur,
- le raffineur.

-Le système d'alimentation:

L'alimentation de l'unité Sands est assurée par une vis sans fin introduite dans un cuvier où les copeaux sont préchauffés à la vapeur. Avant d'être introduits dans l'imprégnateur, un piston pneumatique (aussi appelé alimentateur à bouchon) comprime les copeaux afin d'en extraire le maximum d'eau et d'air possible. Dans le cas des pâtes PCTM cela permet aussi d'améliorer l'absorption de la liqueur sulfiteuse par les copeaux dans l'imprégnateur puisque ces derniers se détendent comme des éponges pressées, aspirant ainsi la liqueur durant la décompression.

-L'imprégnateur:

L'imprégnateur est situé à l'intérieur du lessiveur. Lors de la production de PCTM, il permet l'imprégnation de la liqueur sulfiteuse par les copeaux. À noter que dans le cas des PTM, aucune liqueur n'est employée.

FIGURE 15. Appareil de lavage des copeaux.

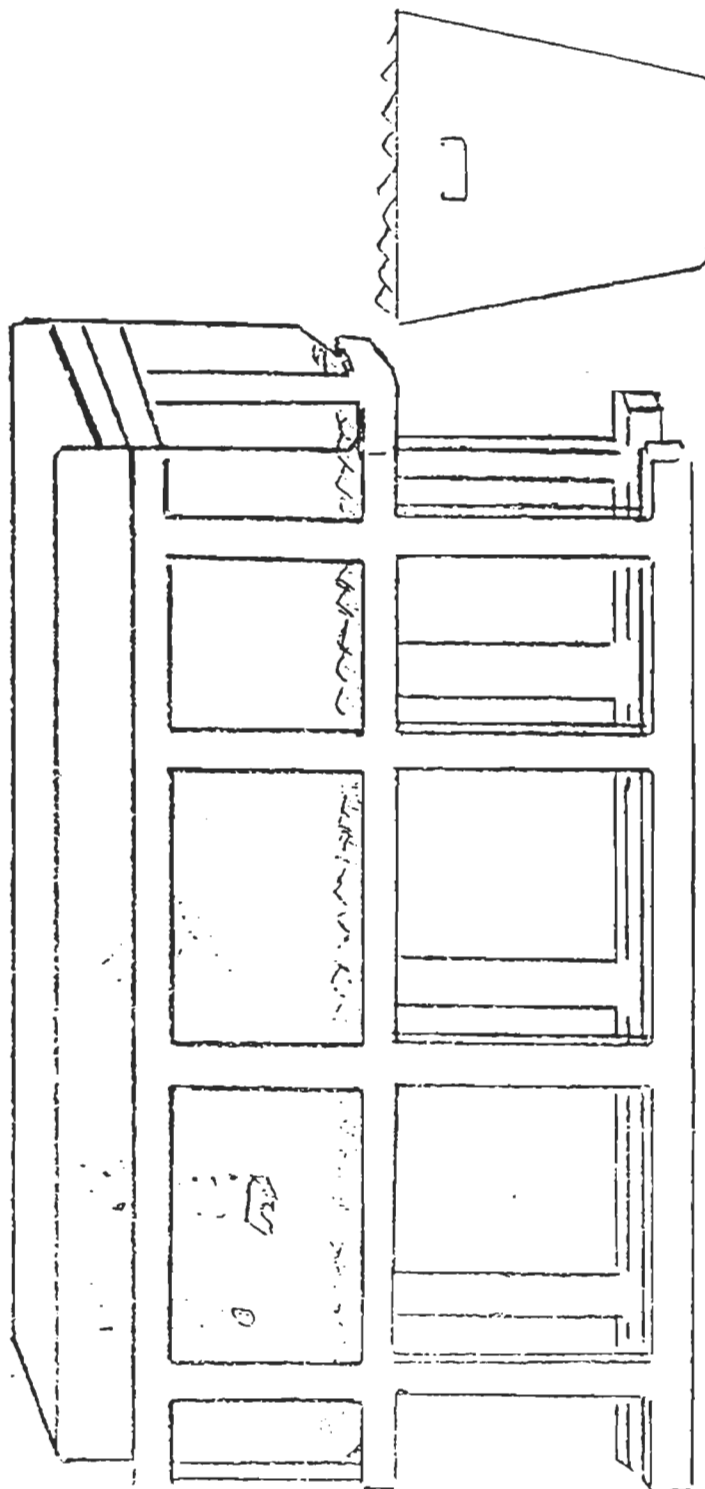
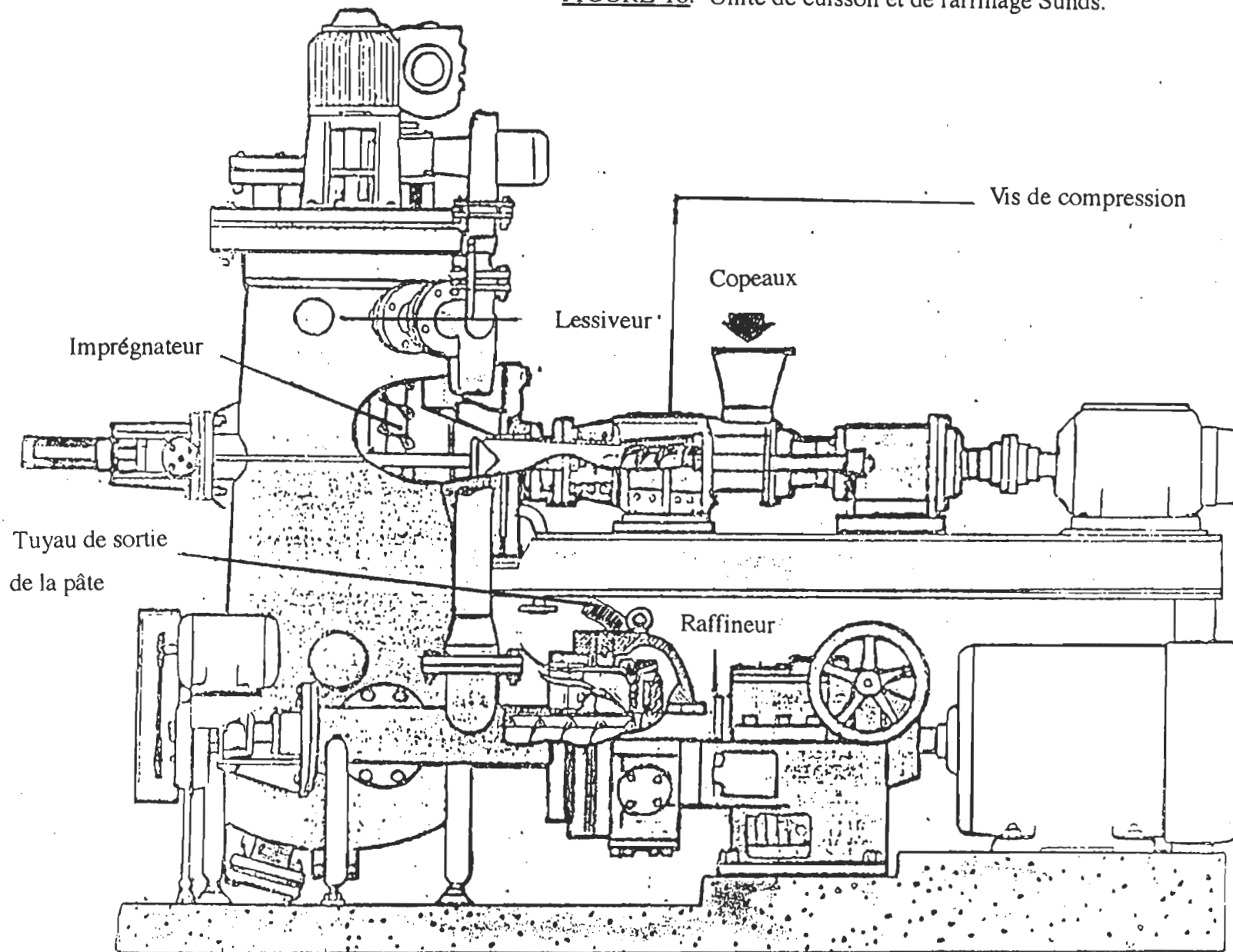


FIGURE 16. Unité de cuisson et de raffinage Sunds.



-Le lessiveur:

Le lessiveur permet d'amollir les copeaux à l'aide de la vapeur. Les copeaux proviennent de l'imprégnateur au moyen de deux vis verticales selon une vitesse déterminée par l'opérateur et permettent ainsi de faire varier le temps de séjour des copeaux dans ce compartiment entre cinq et soixante minutes.

-Le raffineur:

Une fois la cuisson terminée, les copeaux sont dirigés vers le raffineur par un autre système de vis sans fin. Le raffineur, modèle CD300, est constitué de deux disques plats de 300 mm de diamètre dont l'un est fixe (appelé stator), et l'autre mobile (appelé rotor). Nous retrouvons également en périphérie des disques plats, deux disques coniques de 100 mm de largeur chacun également divisés en stator et rotor. Le rôle des disques plats permet de défibrer et d'hydrater les fibres alors que les disques coniques permettent de couper les fibres selon les dimensions désirées.

Afin d'ajuster la concentration de la pâte à la sortie du raffineur et d'éviter le problème de pâte brûlée, il est possible d'ajouter de l'eau de dilution dans les zones des disques plats et des disques coniques.

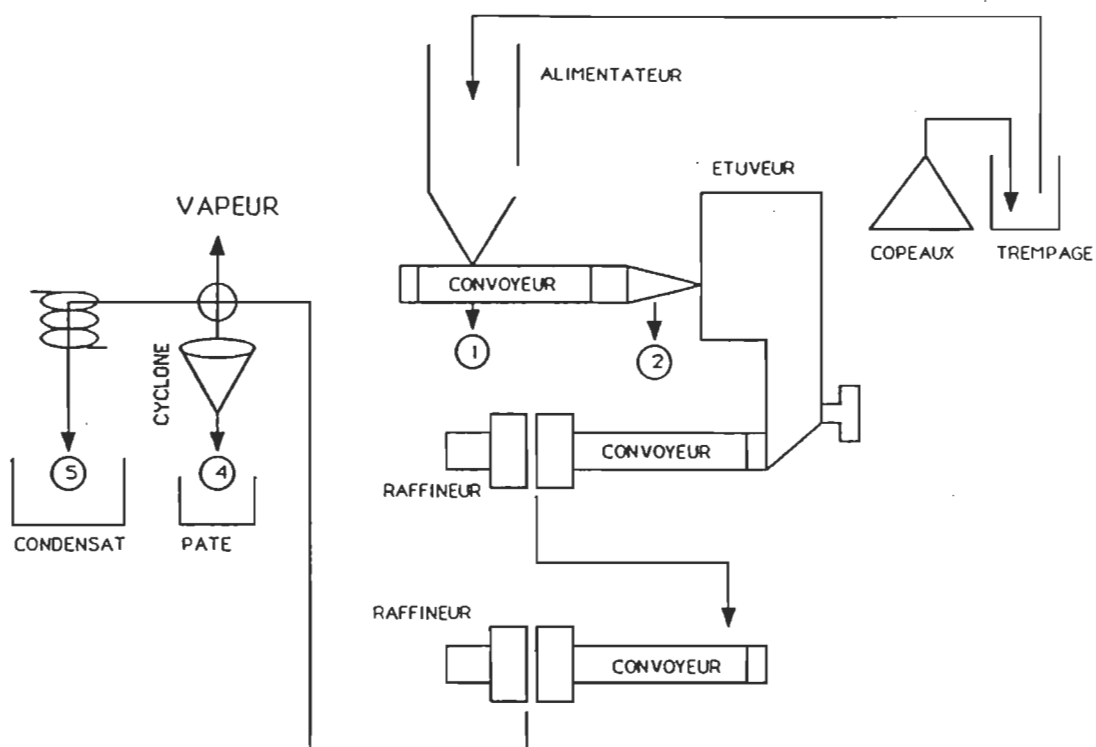
La conception de raffineur permet d'effectuer des raffinages pressurisés ou non. Dans le cadre des essais réalisés au cours de cette étude, les raffinages furent tous effectués à la pression atmosphérique et en un seul stade.

4.51 Procédé thermomécanique

Les pâtes thermomécaniques industrielles sont fabriquées selon le diagramme illustré à la figure 17a. Après avoir été lavés et classés, les copeaux sont acheminés par une vis d'alimentation vers un étuveur où un jet de vapeur les ramollit avant qu'ils ne soient défibrés par le raffineur. Après raffinage, le mélange pâte écrue-vapeur est séparé dans un cyclone; la vapeur étant récupérée alors que la pâte est dirigée vers les cuiviers de latence et de lavage.

Dans le cas du raffineur utilisé au CRPP, les procédures sont modifiées selon la description présentée à la figure 17b puisque l'unité-pilote ne possède pas d'alimentateur à bouchon à la sortie de l'étuveur. Il faut donc retirer les copeaux après l'étuvage et les réalimenter ensuite dans l'unité avant de les réacheminer au raffineur.

FIGURE 17a Schéma industriel pour la PTM.



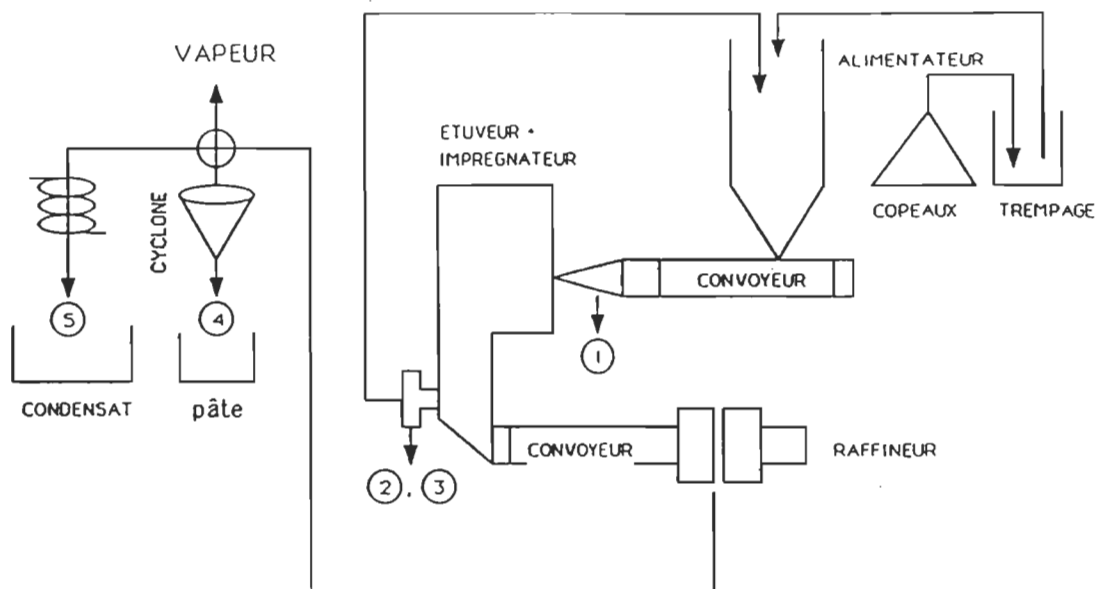
RAFFINAGE (2 HEURES):

- 1- PRE-TRAITEMENT PENDANT 10 MINUTES A LA PRESSION ATM. SOUS UNE TEMPERATURE DE 90-100 °C DANS L'ETUVEUR.
- 2- RAFFINAGE A DEUX (2) STAGES [DISTANCE ENTRE LES PLAQUES DE 0.35 mm].

ECHANTILLONS:

- ① : EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR.
- ② : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION.
- ④ : PÂTE SORTANT DU RAFFINEUR.
- ⑤ : CONDENSAT DE LA VAPEUR A LA SORTIE DU CYCLONE.

FIGURE 17b. Procédures de raffinage et d'échantillonnage pour la PTM sur l'unité Sunds.



RAFFINAGE (2 HEURES):

- 1- TREMPAGE DES COPEAUX DANS DE L'EAU A 100°C DURANT 1 HRE.
ETUVAGE A UNE TEMPERATURE DE 128 °C DANS L'ETUVEUR.
- 2- PRE-TRAITEMENT A LA VAPEUR PENDANT 10 MINUTES A LA PRESSION ATM. PUIS
- 3- RELACHER LA PRESSION DANS L'ETUVEUR, OUVRIR LE TROU D'HOMME ET
REMETTRE LES COPEAUX DANS L'ALIMENTEUR,
- 4- REMETTRE L'ETUVEUR A 128 °C,
- 5- RAFFINAGE A UN (1) STAGE [DISTANCE ENTRE LES PLAQUES DE 0.35 mm].

ECHANTILLONS:

- (1) : EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR APRES LE PREMIER PASSAGE.
- (1.2) : EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR APRES LE SECOND PASSAGE.
- (2.1) : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE PREMIER PASSAGE.
- (2.2) : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE DEUXIEME PASSAGE.
- (3) : LIQUEUR PRODUITE APRES LE PREMIER TRANSFERT DES COPEAUX.
- (4) : PATE SORTANT DU RAFFINEUR.
- (5) : CONDENSAT DE LA VAPEUR A LA SORTIE DU CYCLONE.

4.52 Procédé chimicothermomécanique

Les pâtes chimicothermomécaniques industrielles sont fabriquées selon le diagramme présenté à la figure 18. La fabrication de pâtes chimicothermomécaniques est en fait similaire à celle de pâtes thermomécaniques, la différence se situant au niveau du pré-traitement des copeaux dans une solution de sulfite de sodium de concentration donnée avant l'étape de l'étuvage. Ce pré-traitement permet de sulfoner une partie de la lignine qui passe ensuite en solution lors du passage des copeaux dans les alimentateurs à vis. La pâte qui en résulte sera plus défibrée mais aussi de moindre blancheur en raison des composés sulfonés formés qui demeurent en partie emprisonnés dans la pâte.

Dans le cas du raffineur utilisé, les procédures ont été modifiées telles que décrites précédemment à la figure 19 et pour les mêmes raisons que celles invoquées précédemment. Dans cette étude, l'imprégnation des copeaux s'est effectuée en deux étapes, les imprégnations se faisant à 15 % et 85 % de la charge en sulfite désirée et l'ajout du DTPA (dans le cas du pin gris) se faisant dans la solution de sulfite, proportionnellement à la quantité de bois sec utilisé.

4.53 Procédé chimicomécanique au sulfite

Les pâtes chimicomécaniques industrielles sont fabriquées selon le diagramme présenté à la figure 20. La fabrication de pâtes chimicomécaniques est en fait similaire à celle de pâtes chimicothermomécaniques, la différence se situant au niveau de la charge en sulfite et du temps de cuisson qui sont, dans les deux cas, plus élevés (voir figure 21).

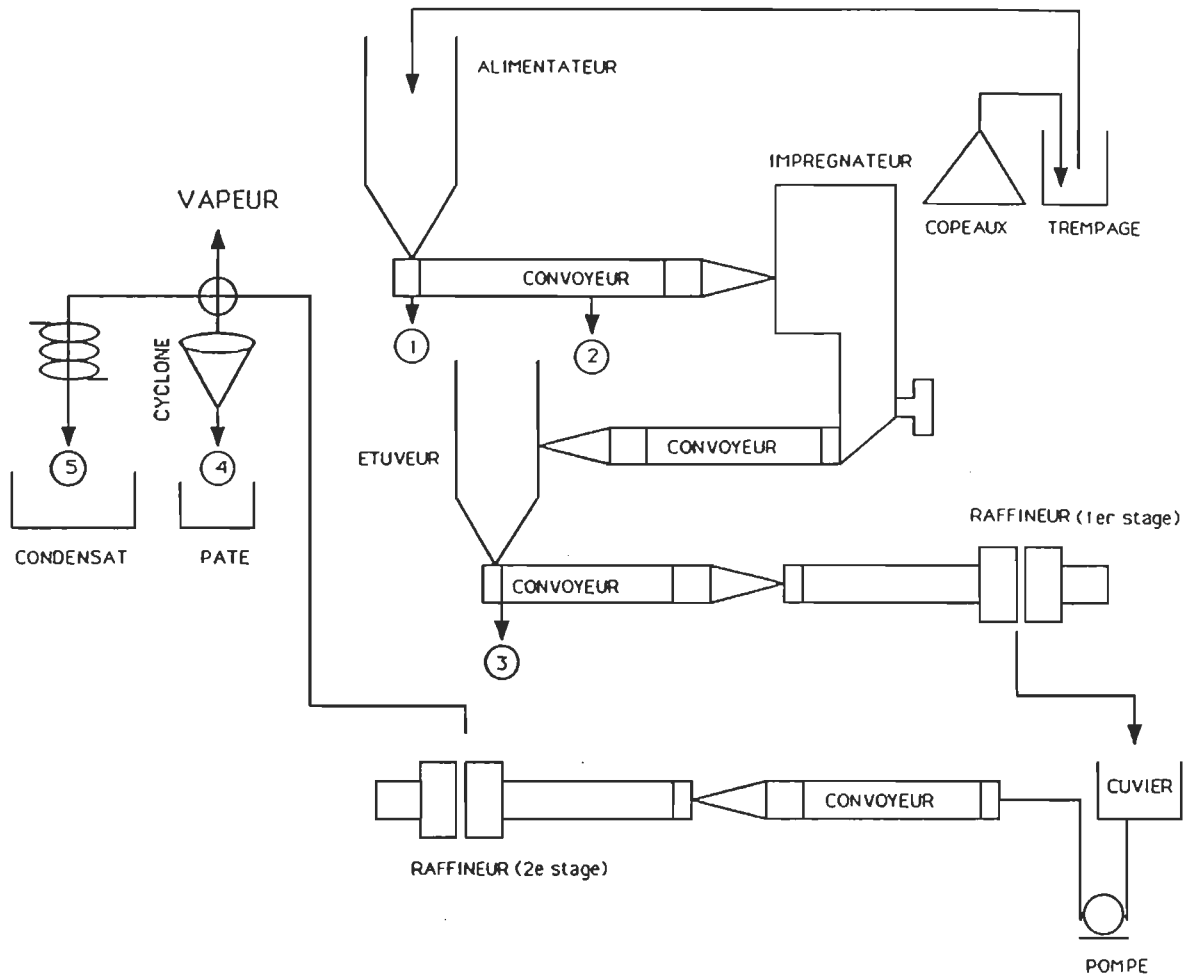
4.54 Lavage des pâtes

Le lavage des pâtes fut effectué selon les procédures résumées à la figure 22. Les conditions de lavage utilisées reprennent les conditions des travaux de Al Wong et al. (43,45).

4.55 Blanchiment des pâtes

Le blanchiment des pâtes fut effectué selon les procédures résumées à la figure 23. Les conditions de blanchiment utilisées reprennent les conditions des travaux de Carole Gagné et al. (5). Dans cette étude, seule la concentration de peroxyde d'hydrogène fut variée afin d'en évaluer l'effet sur les rejets produits.

FIGURE 18. Schéma industriel pour la PCTM.



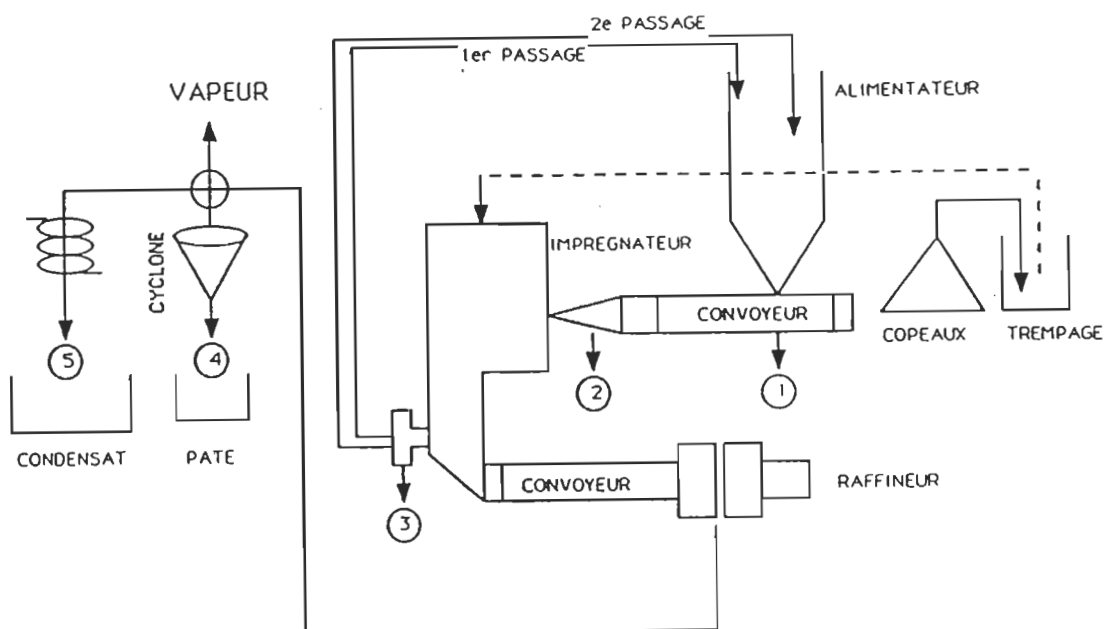
RAFFINAGE (2 HEURES):

- 1- IMPREGNATION DES COPEAUX DANS UNE SOLUTION DE SULFITE A: A) 2%, B) 6%.
- 2- ETUVAGE DES COPEAUX A LA VAPEUR.
- 3- PREMIER RAFFINAGE.
- 4- LA CONSISTANCE DE LA PATE EST AJUSTEE.
- 5- SECOND RAFFINAGE
- 6- TRAITEMENT DE LA PATE DANS UN CUVIER DE LATENCE.

ECHANTILLONS:

- ① : EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR.
- ② : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION.
- ③ : LIQUEUR PRODUITE APRES IMPREGNATION ET ETUVAGE.
- ④ : PATE SORTANT DU RAFFINEUR.
- ⑤ : CONDENSAT DE LA VAPEUR A LA SORTIE DU CYCLONE.

FIGURE 19. Procédures de raffinage et d'échantillonnage pour la PCTM sur l'unité Sunds.



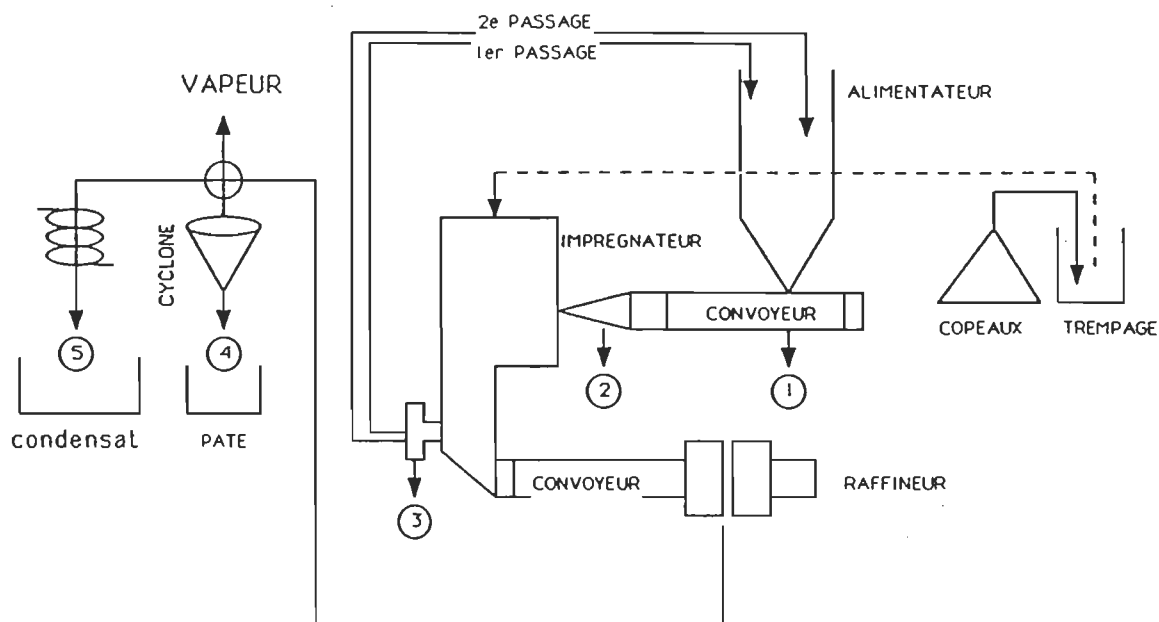
RAFFINAGE (2 HEURES):

- 1- IMPREGNATION DES COPEAUX DANS UNE SOLUTION DE SULFITE A: A) 2%, B) 6 % ET ETUVAGE A UNE TEMPERATURE DE 100°C DURANT 30 MINUTES.
- 2- RELACHER LA PRESSION DANS L'ETUVEUR, OUVRIR LE TROU D'HOMME ET REMETTRE LES COPEAUX DANS L'ALIMENTEUR (1er PASSAGE),
- 3- REMETTRE L'ETUVEUR A: A) 120°C, B) 135°C, C) 150°C ET TRAITER DURANT 15 MINUTES,
- 4- RELACHER LA PRESSION DANS L'ETUVEUR, OUVRIR LE TROU D'HOMME ET REMETTRE LES COPEAUX DANS L'ALIMENTEUR (2e PASSAGE),
- 5- REMETTRE L'ETUVEUR A: A) 120°C, B) 135°C, C) 150°C,
- 6- RAFFINAGE A UN (1) STAGE [DISTANCE ENTRE LES PLAQUES DE 0.35 mm] (3e PASSAGE).

ECHANTILLONS:

- ①.1 :EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR APRES LE PREMIER PASSAGE.
- ①.2 :EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR APRES LE SECOND PASSAGE.
- ①.3 :EAU PROVENANT DE L'ALIMENTATEUR APRES LE TROISIEME PASSAGE.
- ②.1 :EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE PREMIER PASSAGE.
- ②.2 :EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE SECOND PASSAGE.
- ②.3 :EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE TROISIEME PASSAGE.
- ③.1 :LIQUEUR PRODUITE APRES LE PREMIER TRANSFERT DES COPEAUX
- ③.2 :LIQUEUR PRODUITE APRES LE SECOND TRANSFERT DES COPEAUX.
- ④ :PATE SORTANT DU RAFFINEUR.
- ⑤ :CONDENSAT DE LA VAPEUR A LA SORTIE DU CYCLONE.

FIGURE 21. Procédures de raffinage et d'échantillonnage pour la PCMS sur l'unité Sunds.

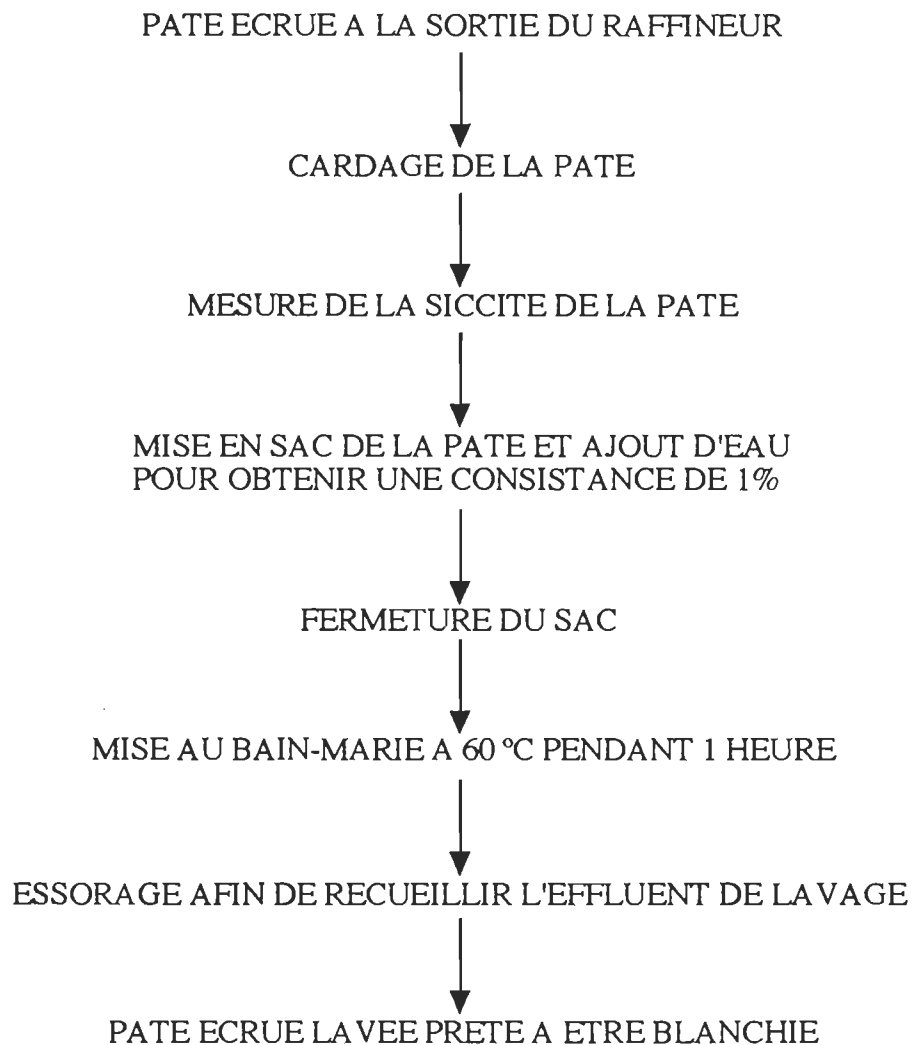


RAFFINAGE (2 HEURES):

- 1- IMPREGNATION DES COPEAUX DANS UNE SOLUTION DE SULFITE A 15% , PUIS ETUVAGE A UNE TEMPERATURE DE 150°C DURANT 60 MINUTES.
- 2- OUVRIR LE TROU D'HOMME ET REMETTRE LES COPEAUX DANS L'ALIMENTEUR (1er PASSAGE).
- 3- METTRE L'ETUVEUR A 128 °C ET TRAITER DURANT 15 MINUTES,
- 4- RELACHER LA PRESSION DANS L'ETUVEUR, OUVRIR LE TROU D'HOMME ET REMETTRE LES COPEAUX DANS L'ALIMENTEUR (2e PASSAGE),
- 5- REMETTRE L'ETUVEUR A 128 °C,
- 6- RAFFINAGE A UN (1) STAGE [DISTANCE ENTRE LES PLAQUES DE 0.35 mm] (3e PASSAGE).

ECHANTILLONS:

- | | |
|--|--|
| ①.1 : CONDENSE DE L'ETUVEUR APRES LE PREMIER PASSAGE. | ④ : PATE SORTANT DU RAFFINEUR. |
| ①.2 : CONDENSE DE L'ETUVEUR APRES LE SECOND PASSAGE. | ⑤ : CONDENSAT DE LA VAPEUR A LA SORTIE DU CYCLONE. |
| ①.3 : CONDENSE DE L'ETUVEUR APRES LE TROISIEME PASSAGE | |
| ②.1 : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE PREMIER PASSAGE. | |
| ②.2 : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE SECOND PASSAGE. | |
| ②.3 : EAU PROVENANT DE LA VIS DE COMPRESSION APRES LE TROISIEME PASSAGE. | |
| ③.1 : LIQUEUR PRODUITE APRES PREMIER TRANSFERT DES COPEAUX. | |
| ③.2 : LIQUEUR PRODUITE APRES SECOND TRANSFERT DES COPEAUX. | |



4.6 METHODES ANALYTIQUES

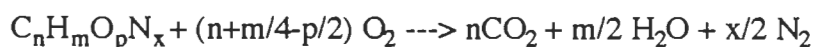
4.6.1 Essais chimiques

4.6.1.1 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

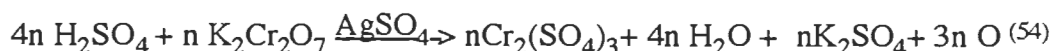
Les composés dissous dans les effluents ne sont pas tous complètement décomposables sur une période de cinq jours par la seule action des bactéries.

C'est le cas par exemple des composés de la lignine qui sont des molécules très résistantes et qui ne représentent donc qu'une faible partie de la DBO₅. Ces composés seront quand même décomposés après une plus longue période ce qui correspondra à la DBO ultime. Cependant il est beaucoup plus utile de mesurer cette valeur rapidement. Pour ce faire, nous employons un oxydant chimique fort, le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), qui oxydera les molécules organiques en CO₂, H₂O et NH₃ alors que les composés inorganiques seront oxydés en leurs oxydes respectifs. La valeur de la DCO (toujours mesurée en mg d'oxygène par litre d'échantillon) sera donc toujours supérieure à la valeur de la DBO₅. Dans certains cas il sera difficile d'établir une relation entre la DCO et la DBO₅; cela pourra être dû à la présence de substances toxiques aux micro-organismes utilisés lors du test de DBO₅ ou encore à la présence de produits difficilement biodégradables.

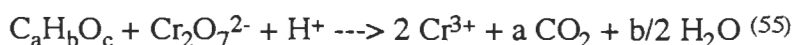
Les réactions chimiques en jeu sont les suivantes:



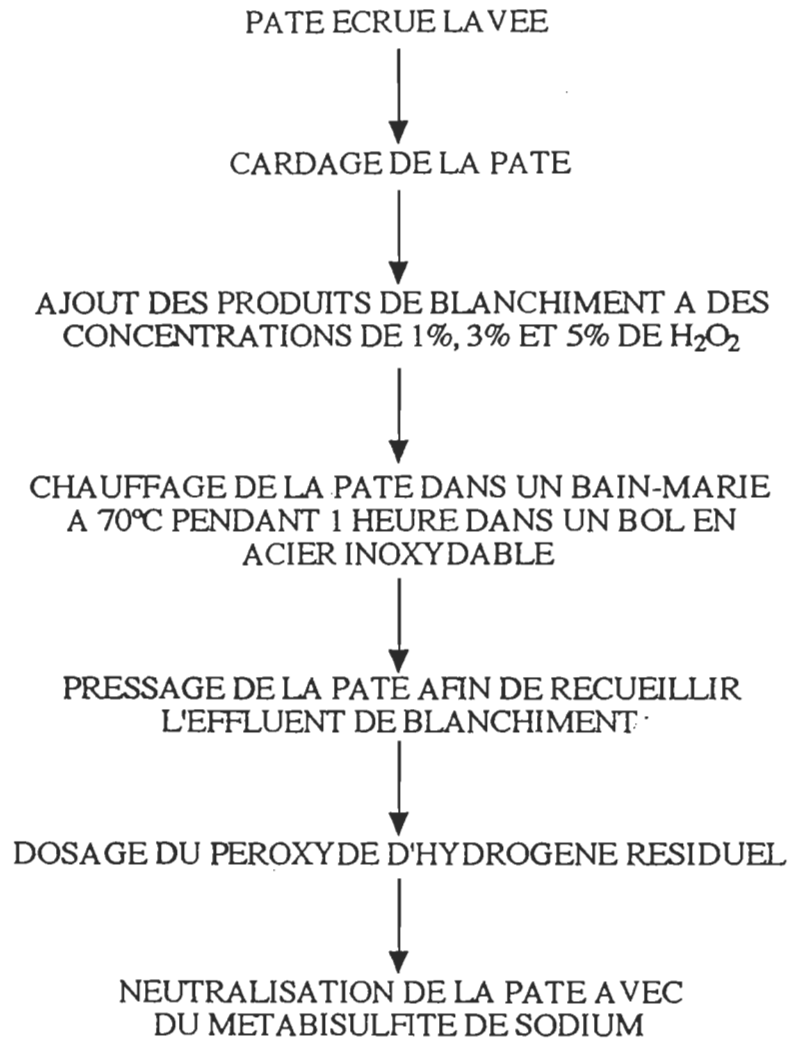
couplée avec:



que l'on peut simplifier sous la forme suivante:



L'un des inconvénients de cette méthode est la possibilité d'oxyder simultanément les divers ions chlorures, ferreux, nitrites, sulfites et sulfures. Dans le cas des ions chlorures, l'ajout de sulfate mercurique permet de former un complexe stable en solution qui ne sera pas oxydé (à condition que la concentration en chlorures soit inférieure à 3g/L). Les groupes aminés, -NH_x où x=1 ou 2, peuvent aussi interférer en se transformant en radicaux NO• qui



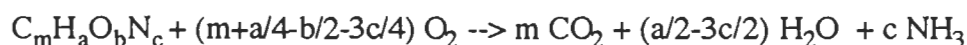
augmentent la DCO. Par contre, les nitrates interfèrent en fournissant eux-mêmes de l'oxygène. Dans le cas des autres ions, il s'agira de vérifier leur présence séparément et d'en tenir compte dans les calculs.

La méthode utilisée pour la mesure de la DCO est celle décrite selon la méthode standard H.3 de l'A.C.P.P.⁽⁵⁶⁾

4.6.1.2 Demande biochimique en Oxygène (DBO)

La DBO ou Demande biochimique en Oxygène, est une mesure de la quantité d'oxygène requise par les bactéries aérobies d'un cours d'eau pour oxyder la matière organique biodégradable pendant une période donnée et ce à une température de 20 °C. On obtient ainsi en laboratoire, et dans des conditions complètement contrôlées, une reproduction de ce qui se passe dans la nature: la température, le pH, la présence de nutriments (azote et phosphore), la non-présence de substances toxiques, la présence d'oxygène et de micro-organismes, etc. permettent la biodégradation par les bactéries.

L'équation balancée théorique de cette oxydation est la suivante:



Evidemment, cet oxygène sera pris à même l'oxygène contenu dans le cours d'eau et donc ne sera pas disponible pour les autres formes de vie comme les poissons. La mesure de la DBO constitue donc une mesure indirecte de la pollution d'un cours d'eau puisqu'elle est proportionnelle à la quantité de matière organique dissoute. On la mesure en mg d'oxygène par litre d'échantillon.

En Amérique du Nord, la durée d'observation de cette consommation d'oxygène par les bactéries s'effectue à 20°C sur une période de cinq (5) jours, d'où l'expression "DBO₅" qui sera utilisée par la suite au cours de ce travail.

Il peut être difficile d'obtenir des résultats reproductibles et précis avec ce test puisque de nombreuses causes d'erreur sont présentes, que ce soit des erreurs de manipulation ou encore des erreurs provenant de problèmes d'acclimatation ou d'intoxication des bactéries utilisées pour la mesure.

Dans le cadre de cette recherche, la méthode employée fut celle décrite selon la méthode standard H.2 de l'A.C.P.P. ⁽⁵⁶⁾ avec la modification suivante: les cultures

employées furent fabriquées à partir de bactéries déshydratées et disponibles commercialement sous le nom de Polyseed®. Le Ministère de l'environnement du Québec utilise d'ailleurs cette souche pour réaliser ses essais de toxicité aigüe en laboratoire.

4.6.1.3 Matières En Suspension (MES)

La mesure des matières en suspension indique la proportion de solides qui pourront être récupérés par décantation lors du traitement primaire. Ces solides sont principalement constitués de fibres ou de résidus de fibres qui peuvent être récupérés habituellement. La mesure de ces matières en suspension se fait par filtration sous vide de l'échantillon puis séchage et pesée du filtre utilisé.

La méthode employée est celle décrite dans la méthode H.1P de l'A.C.P.P. ⁽⁵⁶⁾

4.6.1.4 Solides Dissous Totaux (SDT)

La mesure des solides dissous totaux nous indique la proportion de solides qui sont dissous dans les échantillons. On peut les mesurer en pesant la quantité de solides qui reste après évaporation de la portion liquide de l'échantillon entre 103-105 °C. À noter que les produits ayant une pression de vapeur élevée à cette température et perdus lors de l'évaporation ne sont pas considérés comme des solides.

La méthode employée est celle décrite dans la méthode H.1P de l'A.C.P.P. ⁽⁵⁶⁾, à la seule exception que les creusets de platine sont remplacés par des plats de verre tarés qui sont nettoyés à l'acide sulfochromique avant chaque usage.

4.6.1.5 Dosage des Acides Résineux et Gras (ARG)

Il existe présentement plusieurs méthodes pour doser les acides résineux et gras. Cependant ces méthodes sont la plupart du temps longues et fastidieuses. La méthode la plus rapide et la plus précise reste la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Les acides résineux analysés sont les acides abiétique, déhydroabiétique, pimarique, lévopimarique, isopimarique, sandaracopimarique, palustrique, néoabiétique (figure 10). Les acides gras identifiés sont les acides palmitique, palmitoléique, linoléique, linolénique et oléique (figure 11).

Les tests furent effectués par un laboratoire privé et les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/L}$.

4.6.1.6 Toxicité des effluents (*Daphnia magna*)

Paramètre des plus importants, la toxicité se définit comme étant le résultat d'un effet négatif sur un organisme biologique exposé à un produit (dans notre cas un effluent): cet effet variera selon le temps d'exposition de l'organisme face au(x) polluant(s) de même qu'à la concentration de ces derniers.

On définit deux types de toxicité: la toxicité aiguë et la toxicité sous-létale.

La présence de la toxicité aiguë est la plus souvent utilisée par les organismes de réglementation. Elle consiste à mettre en présence un ou plusieurs types de vie de façon telle que les polluants produisent sur ces derniers des blessures ou autres phénomènes facilement observables. Cela signifie que ces organismes décèderont à l'intérieur d'un temps limité.

La toxicité sous-létale est une mesure à long terme de l'effet de l'exposition à l'effluent à une concentration inférieure à la dose létale. Les individus ainsi exposés développeront soit des malformations, soit des comportements anormaux pour leur espèce ou d'autres effets observables.

La toxicité est généralement exprimée en mg/L et est une indication de la concentration nécessaire pour que 50 % des individus exposés décèdent (on appelle alors cette concentration la CL_{50}). Une autre façon de mesurer la toxicité consiste à utiliser le taux d'émission toxique (noté "TEF") qui tient compte de la concentration et du débit du contaminant dans l'environnement selon la formule:

$$TEF = \frac{100}{\text{Toxicité aiguë } CL_{50} \times \text{volume de l'effluent}}$$

Dans ce travail, nous avons mesuré la toxicité aiguë des effluents à divers étapes du procédé afin de mesurer la concentration létale de chacun sur les daphnies. La réaction retenue est l'observation de l'immobilisation au bout d'une période de temps déterminée (24 ou 48 heures) d'un petit crustacé d'eau douce, *Daphnia magna*, de moins de 72 hres d'âge exposé à un aliquot de chaque effluent. Ces crustacés mesurent 1 mm de taille, s'élèvent facilement en aquarium, à température et pression normale, et se contentent de peu d'oxygène dissous.

La concentration létale ainsi mesurée sera exprimée sous forme de CL_{50} - 24 hres (Daphnies) où les valeurs seront en pourcentage de volume de polluant par volume de solution (noté "% v/v").

Il faut savoir cependant que le test est à court terme, il fournit des réponses par défaut et ne permet pas de déceler les accumulations dangereuses et les métabolites toxiques présentes dans le milieu de culture.

Les tests furent effectués par un laboratoire privé selon la norme AFNOR (méthode T90-301). (58)

4.6.1.7 Taux de sulfonation des pâtes

Le taux de sulfonation des pâtes permet de connaître le pourcentage de lignine sulfonée dans la pâte. La méthode utilisée est dérivée de celle de Katz et al. indiquée dans Jossart (1). Elle consiste en un titrage conductimétrique des groupements sulfonates (HSO_3^-) au moyen d'hydroxyde de sodium en présence de chlorure de sodium en faible concentration. Les titrages sont effectués automatiquement au moyen d'un appareil de titration Karl-Fisher couplé à un micro-ordinateur Apple II Plus.

4.6.1.8 Proportion de produits extraits au dichlorométhane

L'extraction au dichlorométhane (formule chimique CH_2Cl_2) permet de connaître le pourcentage d'"extractifs" contenus dans la pâte et les effluents. Ces extractifs sont habituellement composés principalement d'acides gras, d'acides résineux et de composés insaponifiables.

La méthode employée est celle décrite dans la méthode T-204 om-88 de T.A.P.P.I. (57)

4.62 Essais physiques

Ce travail ne réfère qu'à très peu de tests physiques. Les seuls tests physiques effectués furent en fait la mesure de l'indice d'égouttage selon la méthode C.1 de l'A.C.P.P. (56) lors de la mise en pâte des mélanges de PTM et PCTM afin de nous permettre le calcul de l'énergie utilisée pour le raffinage.

4.63 Essais optiques

Du côté des tests optiques, la blancheur des feuilles produites après blanchiment fut mesurée selon la méthode E.1 de l'A.C.P.P. (56) lors de nos tests sur la pollution des

effluents produits après blanchiment. Cette mesure ne visait qu'à vérifier l'obtention des blancheurs comparables à celles obtenues dans le cas de pâtes industrielles.

5. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le but de faciliter l'interprétation des données, nous traiterons dans un premier temps de chacun des effluents de raffinage et de blanchiment obtenus pour un même type de pâte selon les paramètres mesurés puis, dans un deuxième temps, nous comparerons les effluents de pin gris à ceux du mélange sapin-épinette. A noter que pour alléger le texte nous emploierons l'expression "mélange de référence" pour les pâtes produites à partir d'un mélange d'épinette noire et de sapin baumier (proportion 3:1) et que l'expression "pâte de pin gris" indique une pâte fabriquée avec 100 % de pin gris.

Dans le cadre de ce travail, nous avons prévu effectuer des tests plus exhaustifs comprenant des mesures sur la vapeur produite lors des séances de raffinage. Compte tenu des difficultés d'installation, il ne fut pas possible de compléter cette partie des travaux puisqu'environ 80 % de la vapeur s'échappait à la base du cyclone avec la pâte au lieu de la partie supérieure, ce qui faussait le volume de condensat pour effectuer les analyses. C'est ainsi que nous avons décidé de négliger cette partie et de ne réaliser que quelques tests compte tenu que certains auteurs ⁽⁴¹⁾ avaient déjà indiqué la faible charge polluante associée à ces émissions.

L'impossibilité de mesurer précisément les débits associés au passage des copeaux dans l'alimentateur à vis fut aussi un problème. En effet, le système de raffinage utilisé à cette époque ne comprenait aucun débitmètre. La méthode la plus appropriée consista à mesurer le volume de liquide recueilli pendant un temps donné correspondant au passage de la majeure partie des copeaux présents dans l'alimentation. Cette mesure est tout de même très approximative et demande une surveillance constante des copeaux dans l'alimentateur afin de s'assurer que le maximum de copeaux est envoyé en tout temps et qu'aucun blocage n'a lieu dans la chute menant à l'alimentateur. C'est pourquoi il ne fut pas possible d'obtenir des bilans de masse précis avec ces essais. Cette variable influence de façon importante les conclusions à tirer de ces travaux mais, compte tenu de la rigueur suivie lors des analyses, il n'en demeure pas moins que les données présentées ici sont toujours afin d'identifier les principales sources de pollution associées aux étapes de raffinage et de blanchiment du pin gris.

Les mesures associées à la demande biochimique en oxygène (DBO_5) furent difficilement reproductibles principalement à cause d'un effet de toxicité des effluents sur les bactéries commerciales pourtant utilisées par l'industrie. En effet, il semble que la concentration élevée de polluants présents, alliée au fait que les bactéries ne pouvaient être acclimatées pour chacun des effluents, s'est traduit par une consommation élevée d'oxygène même si les dilutions étaient choisies en fonction des résultats obtenus pour la demande chimique en oxygène et qu'un facteur de sécurité (variable en fonction de la DCO mesurée) était prévu. Ce ne sont pas les bactéries qui étaient en cause puisque dans le cas des charges s'apparentant plus aux eaux usées domestiques, comme par exemple les eaux de lavage des pâtes, les résultats de la DBO_5 concordaient bien avec les résultats de la DCO mesurés. La méthode employée ne peut également être mise en cause puisque la méthode par dilution (recommandée par la méthode standard) ainsi que celle par pipettage direct ⁽⁵⁵⁾ furent utilisées sans différence dans les résultats obtenus. Ce n'est qu'à la fin des travaux que nous avons pu trouver la cause du problème: selon la méthode standard, les récipients utilisés pour la DBO_5 devaient être lavés avec une solution d'acide sulfochromique (mélange de trioxyde de chrome et d'acide sulfurique) afin de dissoudre toute trace de métaux qui pouvaient intoxiquer les bactéries et oxyder toute trace de produit organique. Le flacon est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve. Le flacon est ensuite fermé hermétiquement et entreposé à la noirceur jusqu'à son utilisation. Après le séchage il est facile d'observer si le rinçage n'a pas été adéquat car le mélange sulfochromique forme un dépôt noir sur les parois du flacon. Mais il semble que cette étape ne devrait être effectuée que périodiquement et remplacée par un rinçage répété à l'eau distillée lors des opérations courantes car le mélange sulfochromique rend le milieu trop aseptisé pour des bactéries non acclimatées. Dans le cadre de ce travail, cette méthode aurait été plus avantageuse: d'ailleurs des travaux exécutés par la suite pour un autre projet au CRPP ont confirmé cette observation. Par conséquent, plusieurs valeurs de DBO_5 furent sous-estimées en raison du milieu trop aseptisé.

Finalement, afin de simplifier le texte, nous utiliserons les codes qui ont servi à identifier les échantillons pour analyser les résultats. Ces codes sont regroupés en annexe dans un tableau qui peut être déplié pour consultation. Nous invitons le lecteur à y référer pour mieux interpréter les figures.

5.1 Rejets des effluents de raffinage:

5.1.1 Effluents de raffinage du mélange de référence:

Au cours de la production des PTM de pin gris et du mélange de référence, selon le schéma indiqué à la figure 17b, divers échantillons liquides (correspondants aux étapes indiquées dans la même figure) furent recueillis pour effectuer des tests chimiques permettant

de déterminer leur degré de rejets. Les échantillons furent prélevés à l'alimentation (R2-T-A), sur l'eau de procédé (R2-T-D) et sur l'eau de lavage de la pâte à 1 % de consistance (R2-T-W).

De même, les PCTM de pin gris et du mélange de référence furent produites suivant le schéma indiqué à la figure 19 et en utilisant deux temps d'imprégnation différents (10 minutes et 30 minutes) pour une charge de 6% en sulfite. Ces pâtes sont codées respectivement PCTM-1 et PCTM-2. Les échantillons liquides (prélevés aux étapes indiquées dans la même figure) furent analysés pour les mêmes paramètres.

Dans le cas de la PCTM-1, les échantillons furent prélevés à l'alimentation (R2-1-A), après une première imprégnation à 15 % de la charge totale de sulfite (R2-1-C), après une seconde imprégnation à 85 % de la charge totale de sulfite (R2-1-D) et pour l'eau de lavage de la pâte à 1 % de consistance (R2-1-W). Dans le cas de la PCTM-2, les codes correspondants sont R2-2-A, R2-2-C, R2-2-E et R2-2-W avec l'échantillon R2-2-Q qui correspond au condensat de la vapeur produite lors du raffinage final de la pâte R2-2.

Les échantillons liquides prélevés lors du raffinage des PCMS de pin gris et du mélange de référence (figure 21) furent aussi analysés. Les codes correspondants sont R2-3-A pour l'alimentation, R2-3-B après imprégnation et R2-3-W pour le lavage de la pâte (à 1 % de consistance).

5.1.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

A la figure 24, les DCO mesurées montrent que la charge associée au procédé PTM est de loin supérieure à celle apportée par l'eau de procédé et que l'eau de lavage ne compte que pour 10 % environ de la charge mesurée à l'alimentation lorsque la pâte est lavée à une consistance de 1 %.

Selon cette figure, les résultats confirment que la charge de DCO associée à la première imprégnation dans le procédé PCTM-1 est du même ordre de grandeur que celle observée à l'alimentation (après étuvage) et que la plus grande partie de la charge en DCO est produite lors de la seconde imprégnation (35 % de plus que l'alimentation). Quant à l'étape du lavage de la pâte, elle contribue à peine pour 5 % de la charge en DCO (toujours pour une pâte lavée à 1% de consistance).

Selon cette même figure, les résultats confirment également que la charge associée au procédé PCTM -2 pour la première imprégnation est du même ordre de grandeur que celle

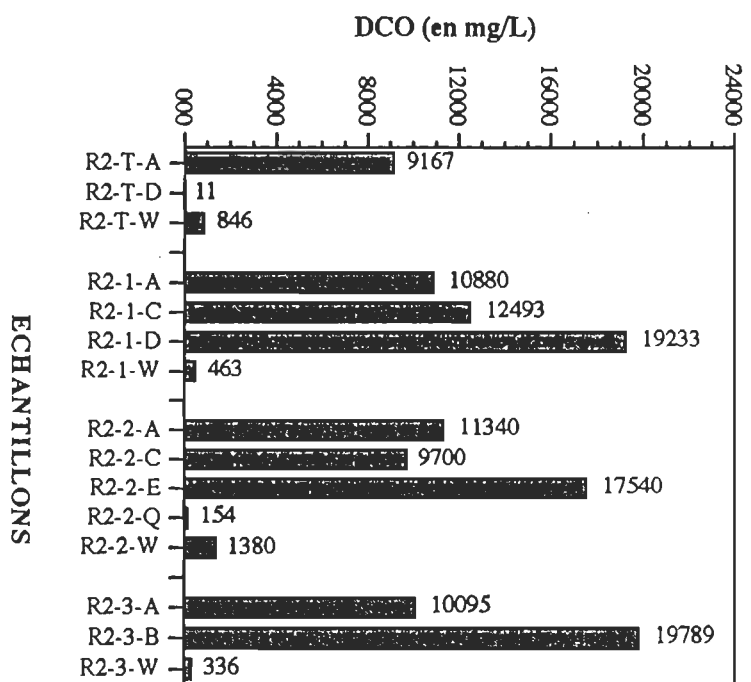


FIGURE 24. DCO des effluents du mélange sapin-épinette.

observée à l'alimentation (après étuvage) et que la plus grande partie de la charge en DCO est produite lors de la seconde imprégnation (35 % de plus que l'alimentation). Quant à l'étape du lavage de la pâte, elle correspond à 10 % de la charge en DCO. Tel qu'indiqué dans la littérature, la DCO associée au condensat de la vapeur est négligeable par rapport aux autres résultats obtenus (moins de 1 % de la charge mesurée après la deuxième imprégnation).

Dans le cas des PCMS, la charge mesurée après imprégnation est près de 50 % plus élevée comparativement à l'alimentation alors que le lavage de la pâte ne représente que 1 % de la charge totale observée en DCO.

5.1.1.2 Demande biochimique en oxygène (DBO_5)

La figure 25, présente les valeurs de DBO_5 mesurées pour la PTM, la PCTM-1, la PCTM-2 et la PCMS.

Tout d'abord les valeurs obtenues pour l'eau de procédé ainsi que pour le lavage de la pâte de la PTM confirment les DCO mesurées précédemment. Le calcul du rapport $\text{DCO} / \text{DBO}_5$ (figure 26) pour l'alimentation est de 6,6 ce qui est légèrement supérieur aux ratios rencontrés habituellement (environ 4).

Dans le cas de la PCTM-1, la valeur obtenue pour le lavage de la pâte confirme la DCO mesurée précédemment alors que l'on observe que les DBO_5 , après l'alimentation et les imprégnations, plafonnent entre 5000 et 6000 mg/L. Les rapports $\text{DCO} / \text{DBO}_5$ sont de 2,3, 2,3 et 3,0 respectivement.

Pour la PCTM-2 nous observons la même tendance; les rapports $\text{DCO} / \text{DBO}_5$ pour l'alimentation et les imprégnations étant de 1,9, 2,2 et 3,2. Dans le cas du condensat de la vapeur, la DBO_5 mesurée est nulle.

Pour la PCMS, les DBO_5 suivent également le même comportement que pour les PTM et les PCTM. En effet, les rapports $\text{DCO} / \text{DBO}_5$ sont de 3,6, 2,2 et 3,8 respectivement pour le lavage de la pâte, l'alimentation et l'imprégnation. On observe aussi que les DBO_5 après l'alimentation et les imprégnations plafonnent toujours entre 5000 et 6000 mg/L.

5.1.1.3 Matières en suspension (MES)

Dans le cas des MES on remarque, à la figure 27, que l'eau de procédé ne contenait pas de MES qui auraient pu modifier les autres paramètres et que les MES mesurées à

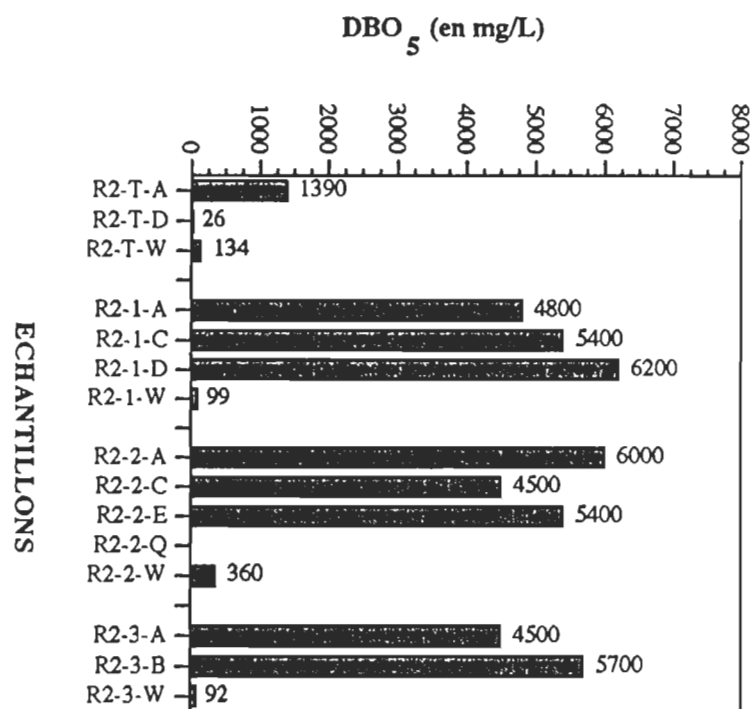


FIGURE 25. DBO_5 pour le mélange sapin-épinette.

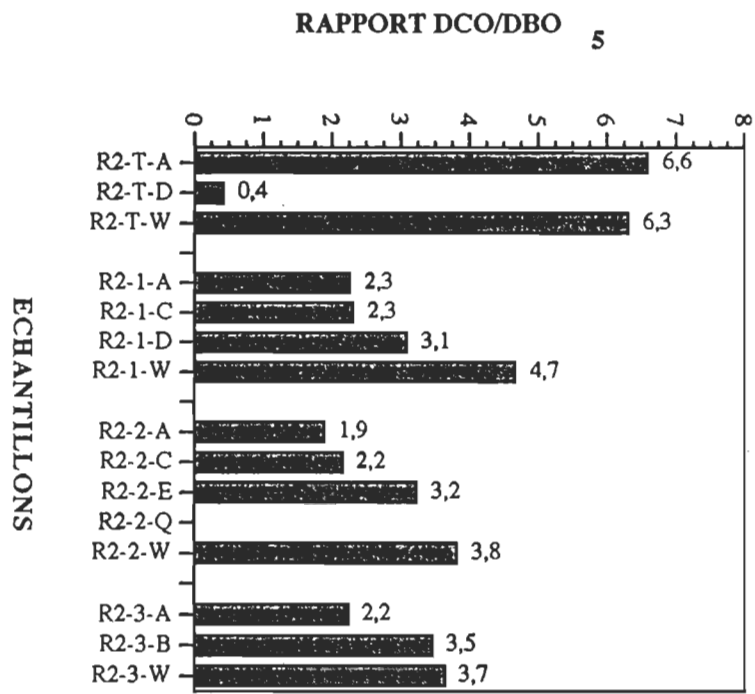
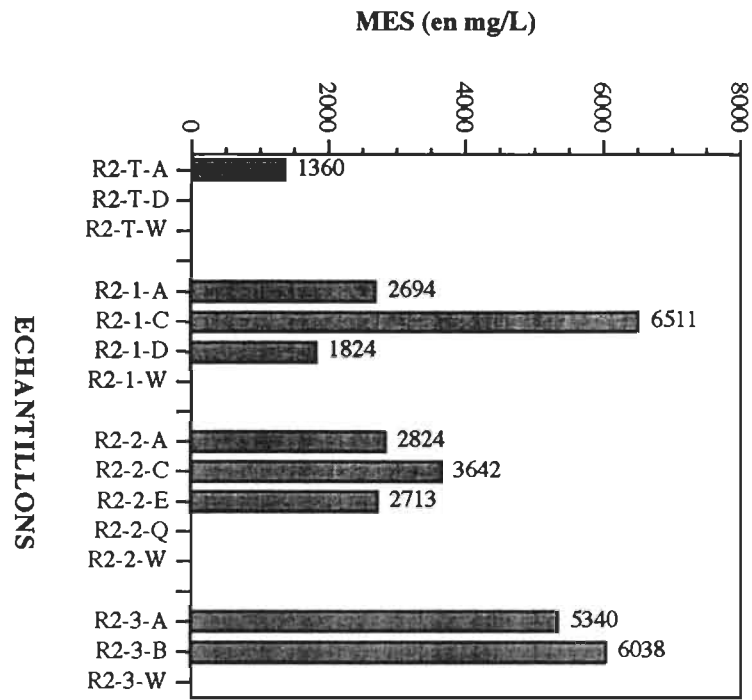


FIGURE 26 Rapport DCO/DBO₅ pour le mélange de référence.

FIGURE 27. MES pour le mélange sapin-épinette.



l'alimentation sont faibles puisque les copeaux sont peu modifiés par l'étuvage du procédé PTM.

Cette figure indique aussi que les MES mesurées dans le cas de la PCTM-1 sont du même ordre de grandeur pour l'alimentation et la seconde imprégnation, alors que les MES après la première imprégnation sont deux fois plus élevées: cette dernière mesure est toutefois douteuse lorsqu'on la compare avec les résultats de la PCTM-2. En effet, pour la PCTM-2, les valeurs mesurées sont autour de 3000 mg/L autant pour l'alimentation que pour les étapes d'imprégnation, ce qui est peut-être plus réaliste puisque la charge de sulfite est appliquée principalement à la deuxième imprégnation et que les conditions appliquées dans le cas de la PCTM-2 sont plus sévères que pour la PCTM-1.

Les MES mesurées pour la PCMS sont quant à elles de 5340 et 6038 mg/L pour l'alimentation et l'imprégnation au sulfite. Ces valeurs sont très élevées, surtout pour l'alimentation, mais cela pourrait être causé par le fait que la PCMS était fabriquée après la PTM et que les copeaux lavés avaient eu plus de temps pour se défibrer.

5.1.1.4 Solides dissous totaux (SDT)

La figure 28 indique que les pertes de SDT pour l'eau de procédé sont nulles pour la PTM alors que les SDT pour l'alimentation sont beaucoup plus élevées que l'eau de lavage de la pâte (7946 mg/L comparativement à 300 mg/L).

Dans le cas des PCTM, les valeurs obtenues sont très différentes pour la PCTM-1 et la PCTM-2. En effet, les valeurs sont plus importantes dans le cas de la PCTM-1 et vont en décroissant en partant de l'alimentation vers les imprégnations, ce qui semble un peu illogique puisque plus l'augmentation du temps d'imprégnation diminuerait la quantité de produits dissous. Dans le cas de la PCTM-2, les valeurs sont plus raisonnables et respectent l'ordre auquel on devrait s'attendre.

Dans le cas de la PCMS, les SDT à l'alimentation sont du même ordre de grandeur que pour la PTM et la PCTM-2 (8987 mg/L) alors que la mesure des SDT après l'imprégnation est de 27105 mg/L, soit près de trois fois plus.

5.1.1.5 Toxicité

Compte tenu des coûts et des manipulations associés aux tests de toxicité mesurés avec la Daphnie nous avons ici modifié notre approche en ne mesurant que les toxicités relatives causées par la PTM et la PCTM-1. Les échantillons produits par les eaux de préparation des copeaux furent toutefois analysés.

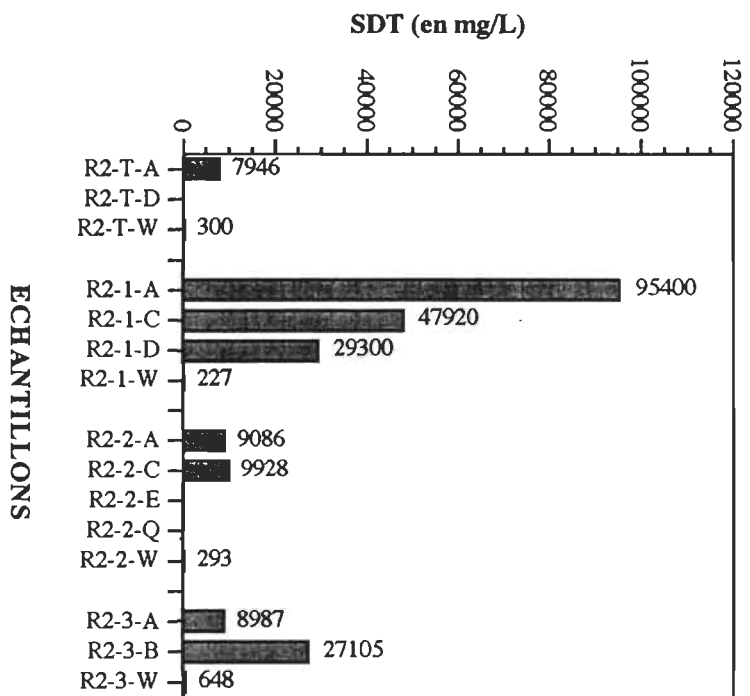


FIGURE 28. SDT pour le mélange sapin-épinette.

Ainsi des échantillons furent prélevés dans les eaux de lavage des copeaux d'épinette noire et de sapin baumier; dans le cas de la PTM, à l'alimentation et au surplus de l'étuveur; puis encore à l'alimentation, après la première et la deuxième imprégnation au sulfite et dans la solution de sulfite utilisée pour la PCTM-1; finalement les eaux de lavage des deux pâtes furent aussi recueillies. Il faut se rappeler que les toxicités sont exprimées en pourcentage de volume d'échantillon nécessaire pour causer l'inhibition (dans ce cas-ci l'immobilité de la moitié de la population de daphnies employées) par volume de solution (unité en %v/v): par conséquent, plus le chiffre sera élevé, moins la toxicité sera importante. Les valeurs de toxicités sont présentées au tableau 8.

Pour le lavage des copeaux (figure 29), les valeurs de toxicité obtenues sont très faibles: 75 %v/v pour l'épinette et 50 %v/v pour le sapin. Cela signifie que les concentrations présentes ne sont que légèrement toxiques pour les Daphnies. Compte tenu que le mélange utilisé épinette-sapin est d'un rapport 3:1, on peut, en première approximation, calculer la toxicité du mélange qui devrait être de $[(3 \times 75\%) + (1 \times 50\%)] / 4 \approx 69\%v/v$ s'il n'y a aucun effet de synergie présumé - ce qui n'est malheureusement pas le cas habituellement. Cette valeur est cependant suffisante pour permettre de comparer les autres toxicités du mélange de référence.

Pour la PTM, la toxicité à l'alimentation est dix fois plus grande que celle produite par les eaux de lavage des copeaux (6,59 %v/v comparativement aux 69 %v/v calculés précédemment) alors que la toxicité associée au surplus de l'étuveur est sept fois moins toxique (11,23 %v/v). Cette dernière toxicité est sans doute due au fait que cet échantillon est plus dilué puisqu'il s'agit du trop-plein dans lequel la vapeur se condense après l'étuvage des copeaux. Cette valeur est toutefois très élevée pour un procédé de raffinage pour lequel on n'a pas utilisé de produits chimiques. La toxicité produite par le lavage de la pâte est du même ordre de grandeur que celle des copeaux lavés (62,02 %v/v).

Lorsque l'on compare les valeurs précédentes de la PTM avec celles du procédé PCTM-1, on remarque que les toxicités associées au PCTM-1 sont près de 20 fois plus élevées lors du lavage des copeaux et 2 fois plus élevées lors de l'étuvage. Ainsi les toxicités mesurées sont de 4,05 %v/v pour l'alimentation et 3,47 %v/v pour la seconde imprégnation au sulfite (85% de la charge). La valeur obtenue après la première imprégnation, 41,32 %v/v, peut être considérée comme une erreur expérimentale. L'apport de la toxicité de la solution de sulfite est loin d'être négligeable puisqu'elle se situe à 3,79%v/v. Le lavage de la pâte produit une toxicité légèrement supérieure à celle du lavage des copeaux mais elle est négligeable par rapport aux effluents ailleurs dans le procédé de raffinage.

Tableau 15. Mesures de la toxicité pour les effluents de raffinage.

Echantillon	CL ₅₀ -24hres
Code	(%v/v) (limite de conf.95%)
R2-T-A	6,59 (5,04-8,71)
R2-T-B	11,23 *
R2-T-W	62,02 (53,32-69,77) *
R2-1-A	4,05 (3,06-5,37)
R2-1-B	41,32 *
R2-1-D	3,47 (2,36-5,43)
R2-1-F	3,79 (2,89-4,96)
R2-1-W	40,20 (25,00-100,00)
E2	entre 100,00 et 50,00
S2	50,00 (25,00-100,00)
P2-T-A	1,25 (0,63-5,00) *
P2-T-B	2,14 (1,54-2,96)
P2-T-W	62,19 (25,00-100,00) *
P2-1-A	1,01 (0,63-5,00) *
P2-1-B	2,01 (1,25-5,00) *
P2-1-C	2,29 (1,25-5,00) *
P2-1-W	61,34 *
P2	plus que 100,00

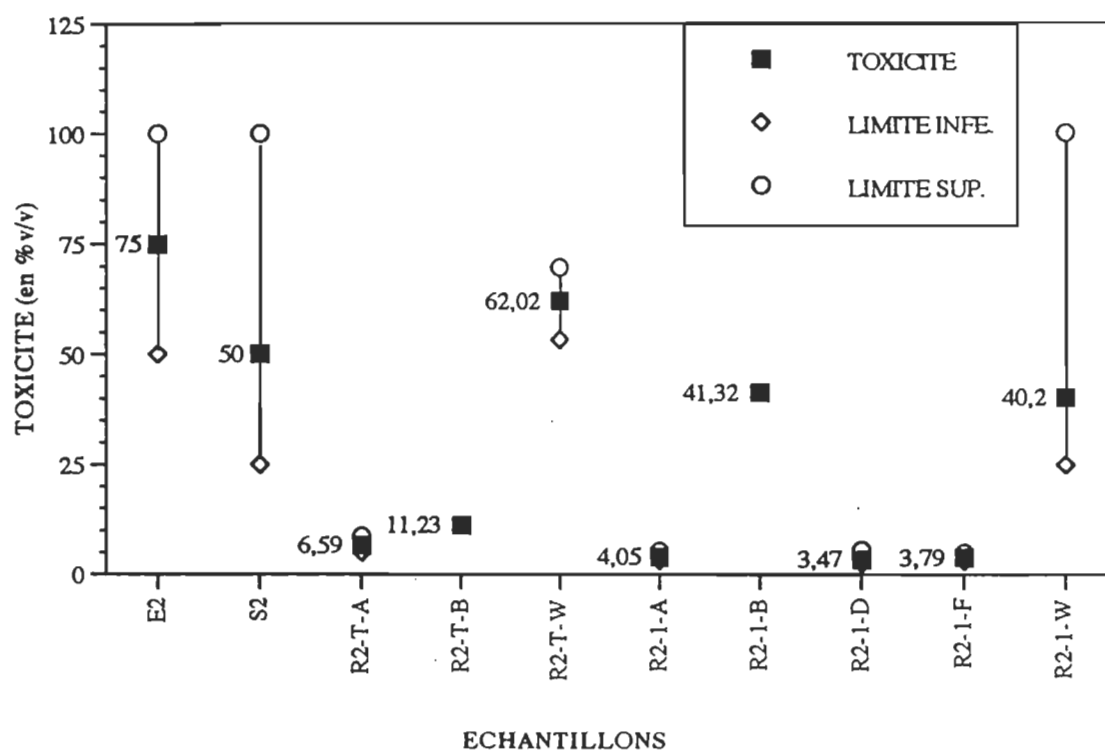
*: Les résultats marqués d'un astérisque furent calculés approximativement tandis que les résultats entre parenthèses sont les résultats des tests binomiaux.

Tableau 16. Mesures de la toxicité pour les effluents de blanchiment.

Echantillon	CL ₅₀ -24hres
Code	(%v/v) (limite de conf.95%)
R2-T-1	1,22 (0,78-1,96)
R2-T-3	0,50 (0,31-1,12) *
R2-T-5	0,48 (0,31-0,62) *
R2-1-1	0,52 (0,20-1,11)
R2-1-3	5,86 (2,30-10,00) *
R2-1-5	1,54 (1,12-2,50) *
P2-T-1	6,57 (1,25-10,00) *
P2-T-3	0,53 (0,00-1,25) *
P2-T-5	0,44 (0,31-0,63) *
P2-1-1	0,37 (0,00-0,63) *
P2-1-3	0,50 (0,31-1,25) *
P2-1-5	0,78 (0,31-1,25) *

*: Les résultats marqués d'un astérisque furent calculés approximativement tandis que les résultats entre parenthèses sont les résultats des tests binomiaux.

FIGURE 29. Toxicité relative des effluents de raffinage pour le mélange de référence.



5.1.1.6 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Les dosages des acides résineux et gras des effluents de raffinage du mélange de référence furent effectués sur la PTM et la PCTM-1 pour les mêmes raisons que mentionné à la section 5.1.1.5. Les codes employés sont également les mêmes et les résultats sont regroupés au tableau 10.

Au niveau du lavage des copeaux (figure 30), peu d'acides résineux et gras sont libérés: à peine 25 $\mu\text{g/L}$ en moyenne. Les copeaux d'épinette noire libèrent principalement des acides résineux (acides abiétique et déhydroabiétique) alors que ceux du sapin baumier produisent surtout des acides gras (acides palmitoléique et palmitique) ainsi que de l'acide déhydroabiétique.

Pour le procédé PTM (figure 31), les acides résineux proviennent principalement de l'alimentation (R2-T-A) alors que les acides gras se retrouveront surtout après l'étuvage (R2-T-B). Les principaux acides résineux mesurés sont les acides palustrique, lévopimarique, déhydroabiétique et abiétique alors que les acides oléique et linoléique sont les acides gras les plus abondants dans les effluents. Les quantités mesurées au lavage de la pâte (R2-T-W) sont négligeables par rapport à l'alimentation.

Dans le cas de la PCTM-1 (figure 32), on observe une distribution semblable pour les acides résineux et gras, les valeurs totales étant légèrement supérieures cependant par rapport à la PTM. Hormis quelques exceptions, les ARG sont principalement extraits à l'alimentation (R2-1-A) et après l'imprégnation à 85% de la charge (R2-1-D). Tel que prévu, les ARG mesurés dans les eaux de lavage de la pâte (R2-1-W) sont minimes. En effet, on remarque un déplacement des quantités extraites au lavage vers les étapes d'imprégnation.

5.1.1.7 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

La mesure des substances extractibles par le dichlorométhane avait pour but d'évaluer les quantités de substances extractibles (incluant des acides résineux et gras) présentes au départ puis à la fin des procédures de raffinage et de blanchiment. Ainsi la mesure des copeaux permet de déterminer la quantité d'acides résineux et gras, de cires, de photostéroïdes et d'hydrocarbures non volatils. Dans le cas des pâtes, cette méthode permet d'analyser, en plus des substances énumérées précédemment, des sucres de faibles masses moléculaires, des sels et diverses substances solubles dans l'eau. Cependant, compte tenu que le procédé de raffinage permet d'extraire la plupart des substances solubles dans l'eau ainsi que les composés volatils, force est d'admettre que les produits qui seront mesurés dans les pâtes consisteront en fait d'acides résineux et gras, de leurs esters respectifs ainsi que de cires et

Tableau 17. Mesures de la concentration en acides résineux et gras pour les effluents de raffinage.

Echantillon	Acides résineux et gras analysés (en $\mu\text{g/l}$)											
Code	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R2-T-A	105	0	1582	0	795	1343	1107	1908	7056	6931	4160	2632
R2-T-B	50,5	460	1935	0	2646	785	169	601	651	1362	1707	356
R2-T-W	0	0	0	0	0	89,3	112	151	254	870	315	38,8
R2-1-A	157	171	1785	0	488	710	1300	1821	6849	6713	3609	2302
R2-1-B	78,1	205	807	0	738	294	101	289	261	979	1033	135
R2-1-D	101	227	2895	350	1293	522	609	950	1999	4709	2074	416
R2-1-W	0	0	0	0	0	0	0	30,4	0	160	29,3	0
E2	28,3	27,6	18,1	29,3	0	9,6	29,2	26,2	29,9	445	33,7	0
S2	60,7	26,2	14,7	9,3	0	0	18,0	7,7	5,3	76,6	11,4	0
P2	0	34,8	0	0	14,0	23,7	0	27,5	24,2	100	42,9	0
P2-T-A	41	216	999	0	419	5110	1390	7110	17300	16300	11600	7470
P2-T-B	99	641	5110	0	589	3610	915	4710	9510	12700	8080	4290
P2-T-W	0	0	12	0	0	188	53	241	406	1230	457	197
P2-1-A	0	197	1830	0	1020	9910	2570	14100	37000	29300	21300	14500
P2-1-B	45,4	540	2510	0	2320	5290	1290	7350	13000	17200	12800	5650
P2-1-C	41,4	554	2800	0	2160	11200	2920	15200	19700	48800	18900	3950
P2-1-W	15,6	56,3	129	0	96,1	692	173	878	1160	3420	1350	196
Lim. détect.	20	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50

1: Acide palmitoléique
2: Acide palmitique
3: Acide linoléique
4: Acide linolénique
5: Acide oléique
6: Acide pimérique

7: Acide sandaracopimarique
8: Acide isopimarique
9: Acides palustrique et lévopimarique
10: Acide déhydroabiétique
11: Acide abiétique
12: Acide néoabiétique

Lim. détect.= Limite de détection
ND = Non détecté

FIGURE 30. Composition des effluents de lavage des copeaux en acides résineux et gras pour le sapin baumier, l'épinette noire et le pin gris utilisés.

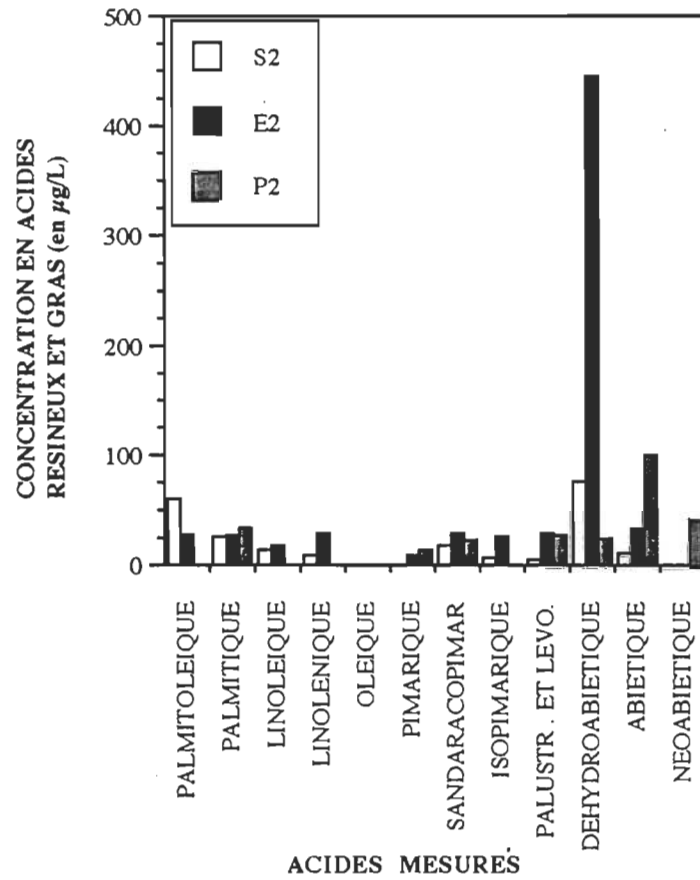


FIGURE 31. Composition des effluents de raffinage de PTM en acides résineux et gras pour le mélange de référence.

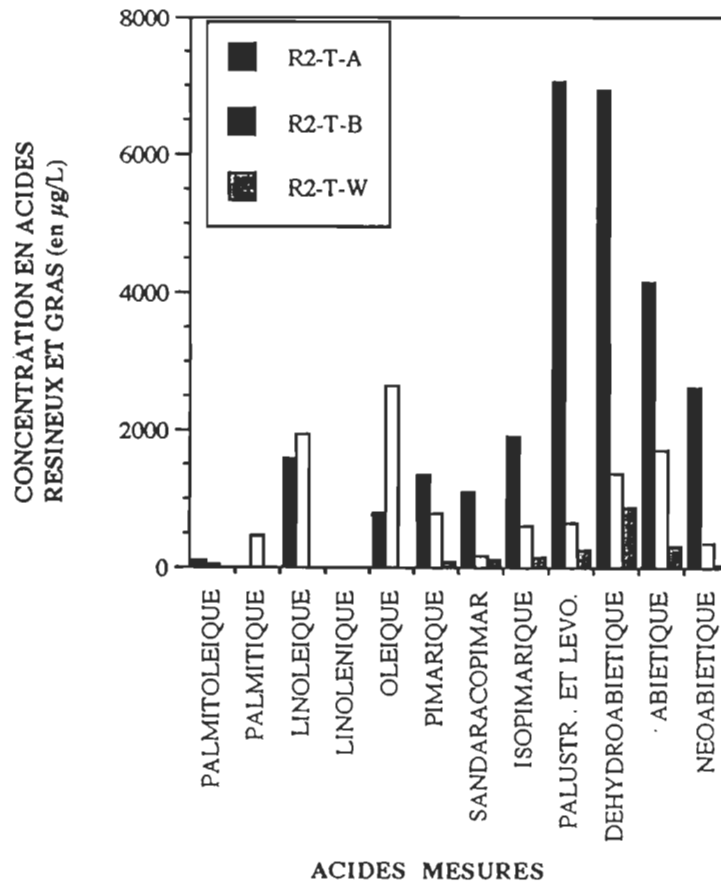
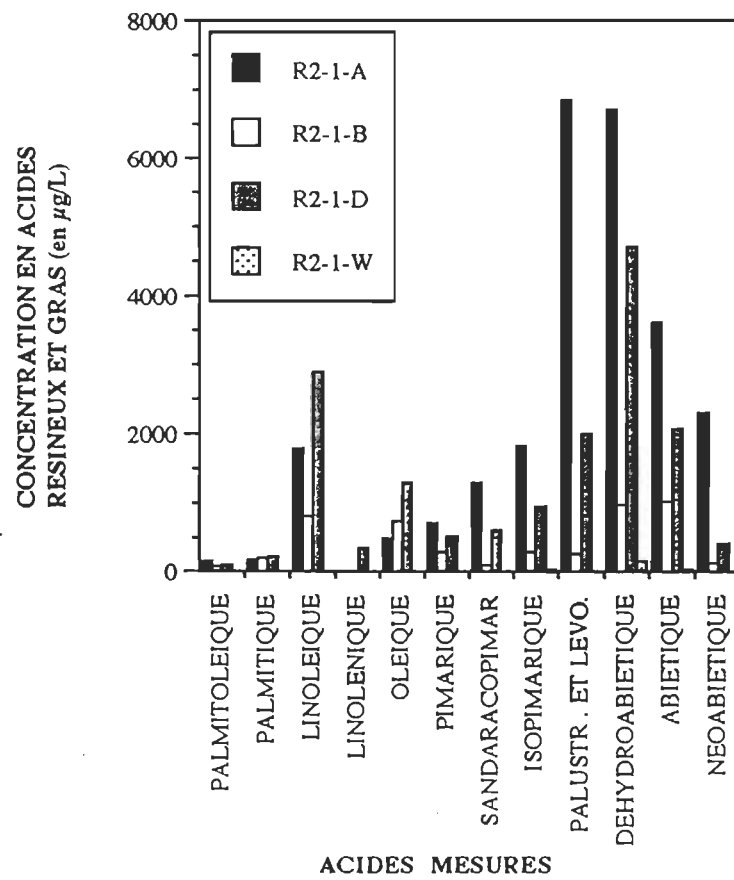


FIGURE 32. Composition des effluents de raffinage de PCTM-1 en acides résineux et gras pour le mélange de référence.



autres substances non saponifiables. La figure 33 regroupe les mesures du tableau 15 pour les pâtes produites à partir du mélange de raffinage (écru et blanchies).

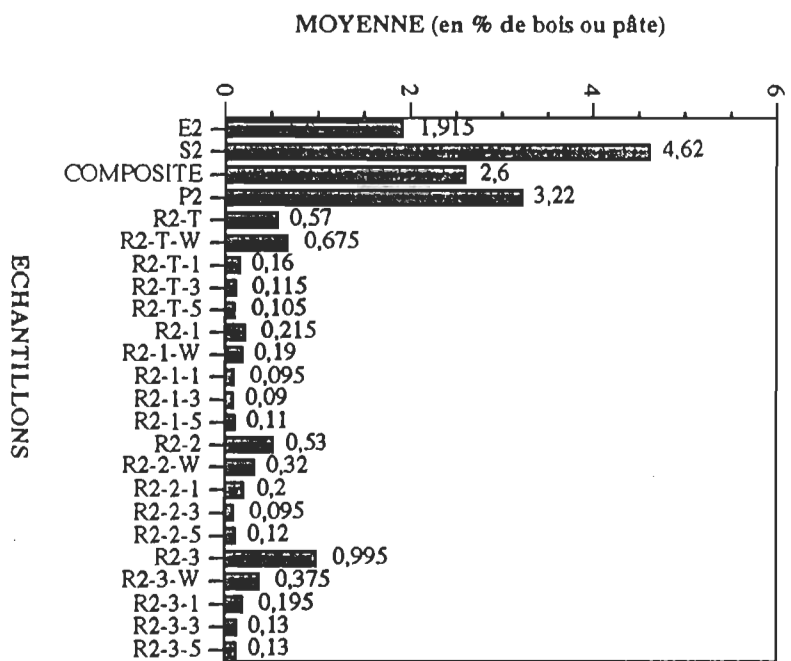
Tout comme pour la toxicité, nous pouvons approximer les quantités de substances extractibles présentes dans le mélange de référence $[(3 \times 1,915\%) + (1 \times 4,62\%)]/4 \approx 2,60\%$ en poids sec du mélange de copeaux utilisé. De plus, afin de nous faciliter la tâche, posons comme hypothèse que les quantités de substances extraites qui ne sont pas des acides résineux ou gras sont négligeables et donc que la perte mesurée est donc due aux acides résineux et gras qui sont solubilisés durant les étapes de raffinage, de lavage de la pâte et des étapes de blanchiment.

En observant les valeurs obtenues pour les pâtes produites (PTM, PCTM-1, PCTM-2, PCMS, pâtes blanchies), on remarque toujours le même comportement: à mesure que les pâtes subissent un traitement chimique plus sévère, les quantités de substances extractibles diminuent en accord avec le comportement attendu. Cependant on remarquera que les quantités diminuent peu entre le lavage de la pâte et les étapes de blanchiment.

Ainsi, si les copeaux possèdent au départ 2,60% de substances extractibles par le dichlorométhane, la PTM du mélange de référence ne mesure plus que 0,57% (R2-T), soit une réduction de 78%. Le lavage de la PTM écru (R2-T-W) donne une valeur de 0,675% en substances extractibles résiduelles dans la pâte mais il s'agit plutôt ici d'une erreur expérimentale. Dès que l'on passe au blanchiment au peroxyde, on remarque que les valeurs sont indépendantes des quantités de peroxyde utilisées car les valeurs résiduelles sont de 0,16%, 0,115% et 0,105% respectivement pour le blanchiment à 1%, 3% et 5% en peroxyde d'hydrogène. C'est donc près de 96% des substances mesurées au départ dans les copeaux qui ont été solubilisées et emportées par les divers effluents liquides produits dans le cas de la PTM du mélange de référence.

Au niveau des PCTM, on remarquera le même comportement. En effet, on obtient 0,215% pour la PCTM-1 (R2-1) puis 0,19% pour la pâte lavée et enfin 0,095%, 0,09% et 0,11% pour les pâtes blanchies (R2-1-1, R2-1-3, et R2-1-5 respectivement). La réduction est donc de 92% après le raffinage et l'on observe aussi ici que les quantités résiduelles sont indépendantes de la charge en peroxyde d'hydrogène. Pour la PCTM-2 (R2-2), il semble que l'on ait eu des problèmes au niveau des mesures puisque l'on obtient 0,53% après raffinage soit seulement 80% de réduction. On mesure par la suite 0,32% après le lavage (R2-2-W) et 0,2%, 0,095% et 0,12% pour les pâtes blanchies (R2-2-1, R2-2-3 et R2-2-5 respectivement). C'est donc aussi près de 96% des substances extractibles qui ont été

Figure 33. Substances extractibles par le dichlorométhane pour les pâtes du mélange de référence.



solubilisées.

Pour la PCMS, nous obtenons 0,995% après raffinage soit 62% de réduction. Cette faible réduction peut paraître surprenante lorsque l'on considère que le procédé de raffinage PCMS est beaucoup plus sévère (notamment par le temps de cuisson) par rapport aux autres types de pâtes mécaniques: cependant, cette différence peut s'expliquer par le fait que les procédures d'échantillonnage ne permettaient pas, dans le cas de la PCMS (voir figure 21), d'extraire aussi souvent les substances au moyen de la vis de compression (il faut se rappeler que pour les PCTM, les copeaux étaient imprégnés en deux étapes). Ainsi, les substances mesurées dans la pâte lavée (R2-3-W) représentaient 0,375% alors que les substances résiduelles dans les pâtes blanchies sont du même ordre de grandeur (0,195%, 0,13% et 0,13% respectivement pour R2-3-1, R2-3-3 et R2-3-5). La réduction globale des substances extractibles est malgré tout de 95%.

5.1.2 Effluents de raffinage du pin gris:

Tout comme pour le mélange de référence, une PTM de pin gris fut produite selon le schéma indiqué à la figure 17a et des échantillons liquides prélevés à l'alimentation (P2-T-A), dans l'eau de procédé (R2-T-C) et dans l'eau de lavage de la pâte à 1 % de consistance (P2-T-W). Tel qu'indiqué précédemment, le lecteur est invité à consulter le tableau des codes en annexe lorsqu'il consulte les figures.

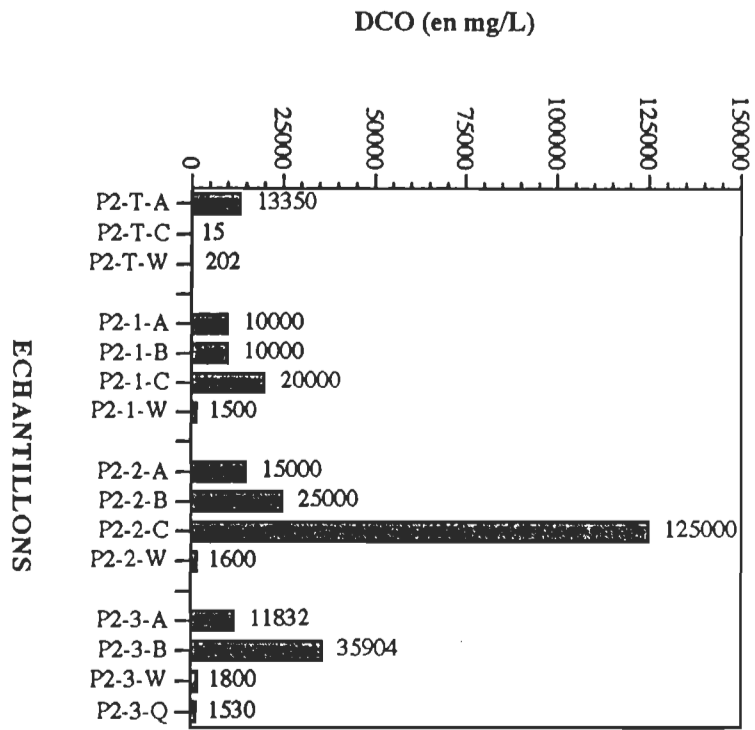
Pour les PCTM de pin gris (toujours selon le schéma indiqué à la figure 19 et à deux temps d'imprégnation différents - PCTM-1 et PCTM-2), nous avons recueilli divers échantillons liquides. Dans le cas de la PCTM-1, les échantillons furent pris à l'alimentation (P2-1-A), après une première imprégnation à 15 % de la charge de sulfite (P2-1-B) ainsi qu'après une seconde imprégnation à 85 % de la charge de sulfite (P2-1-C) et pour l'eau de lavage de la pâte à 1% de consistance (P2-1-W). Dans le cas de la PCTM-2, les codes correspondants sont P2-2-A, P2-2-B, P2-2-C et P2-2-W.

Pour la PCMS de pin gris (toujours selon le schéma indiqué à la figure 21), les codes correspondants sont P2-3-A pour l'alimentation, P2-3-B après imprégnation et P2-3-W pour le lavage de la pâte (1 % de consistance). Un échantillon de condensat de la vapeur, P2-3-Q, fut aussi recueilli.

5.1.2.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les valeurs de la DCO pour la PTM de pin gris présentées à la figure 34 confirment la faible charge de l'eau de procédé et de l'eau de lavage de la pâte par rapport à

FIGURE 34. DCO pour les effluents de raffinage de pin gris.



l'alimentation.

Sur cette même figure, les DCO des PCTM-1 et PCTM-2 sont sensiblement les mêmes. On remarque que l'alimentation possède une DCO autour de 10 000 -15 000 mg/L alors que les valeurs mesurées après les imprégnations sont environ le double, à l'exception de la valeur de 125 000 mg/L pour la DCO après la seconde imprégnation de la PCTM-2: cette valeur semble plutôt être surestimée pour une raison inconnue. Dans le cas du lavage des pâtes, les valeurs concordent bien (1500 et 1600 mg/L respectivement).

Les DCO de la PCMS suivent elles aussi le comportement attendu: la DCO de l'eau de lavage de la pâte est de 10 % inférieure à celle de l'alimentation alors que la majeure partie de la DCO produite après l'imprégnation est de trois fois supérieure à l'alimentation (35904 mg/L comparativement à 1182 mg/L). Finalement, la DCO produite par le condensat de la vapeur est du même ordre de grandeur que celle du lavage de la pâte (1530 mg/L vs 1800 mg/L).

5.1.2.2 Demande biochimique en oxygène (DBO_5)

A la figure 35, les valeurs de DBO_5 indiquées montrent bien que l'eau de lavage de la pâte et de procédé sont négligeables par rapport à celle produite par l'alimentation (146 mg/L, 17 mg/L et 6263 mg/L respectivement). Les rapports DCO / DBO_5 correspondants sont quant à eux de 2,1 pour l'alimentation et d'environ 1 pour l'eau de lavage et de procédé (figure 36).

Les valeurs de DBO_5 des PCTM démontrent les problèmes relevés précédemment au niveau des mesures (voir page 59). En effet, les valeurs sont toutes du même ordre de grandeur dans le cas de la PCTM-1 (autour de 3000 mg/L alors que les rapports DCO / DBO_5 sont de 2,6 , 3,9 et 7,1 pour l'alimentation et les imprégnations). Dans le cas de la PCTM-2, les valeurs sont sensiblement les mêmes que pour la PCTM-1 (autour de 4000 mg/L avec des rapports DCO/ DBO_5 de 3,7 , 7,8 et 24). L'augmentation du temps d'imprégnation augmente donc la DBO_5 mais notre interprétation des données est limitée ici comme pour tous les résultats de mesure de la DBO_5 .

La DBO_5 associée à la PCMS de pin gris révèle elle aussi un problème au niveau de la mesure. Les valeurs pour l'alimentation et l'imprégnation sont presque identiques (8183 et 8683 mg/L) et les rapports DCO / DBO_5 sont de 1,4 et 4,1.

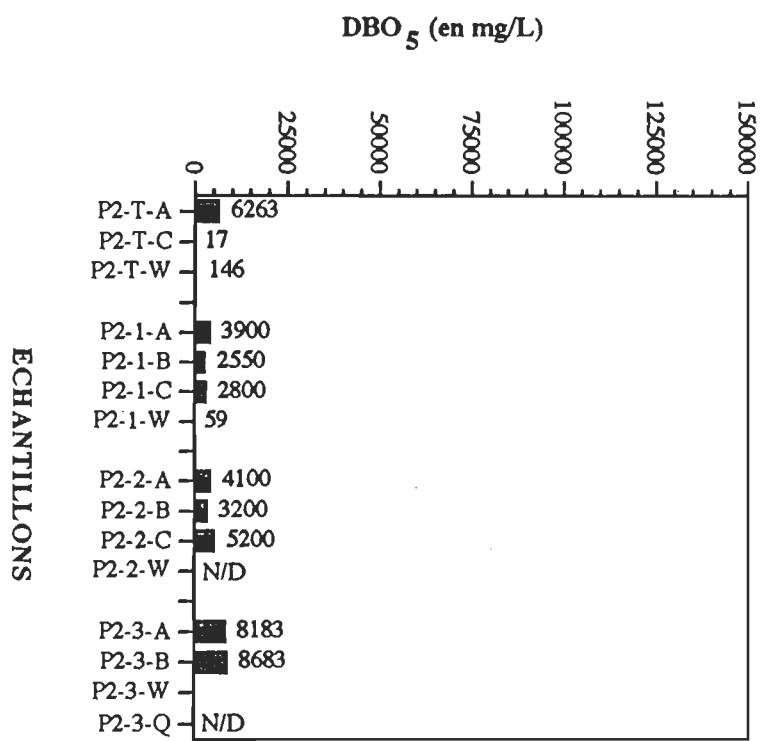
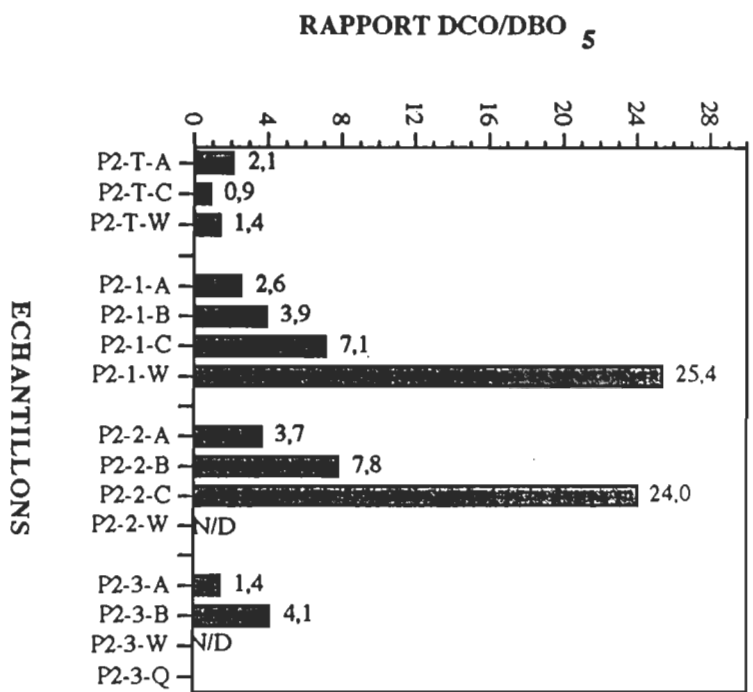


FIGURE 35. DBO_5 pour les effluents de raffinage de pin gris.

FIGURE 36. Rapport DCO/DBO₅ pour les effluents de raffinage du pin gris.



5.1.2.3 Matières en suspension (MES)

Dans le cas des MES, la figure 37 démontre que les valeurs mesurées sont très variables, quel que soit le type de pâte produite.

Pour la PTM de pin gris, la mesure de l'eau de procédé confirme que les MES contenues sont négligeables par rapport à celles mesurées à l'alimentation.

Dans le cas des PCTM, les valeurs de la PCTM-1 sont supérieures à celles de la PCTM-2 mais on observe que les MES vont en décroissant de l'alimentation vers les imprégnations. Cependant, lorsqu'on tient compte des erreurs expérimentales calculées (voir tableau en annexe), on s'aperçoit que les valeurs sont en réalité dans le même ordre de grandeur. Cela n'explique pas cependant pourquoi les MES pour la PCTM-2 sont deux fois moins importantes.

En ce qui concerne la PCMS, le comportement ressemble plus à ce qu'on devrait s'attendre c.-à-d. que les MES après imprégnation sont supérieures (le double en fait) à celles de l'alimentation.

5.1.2.4 Solides dissous totaux (SDT)

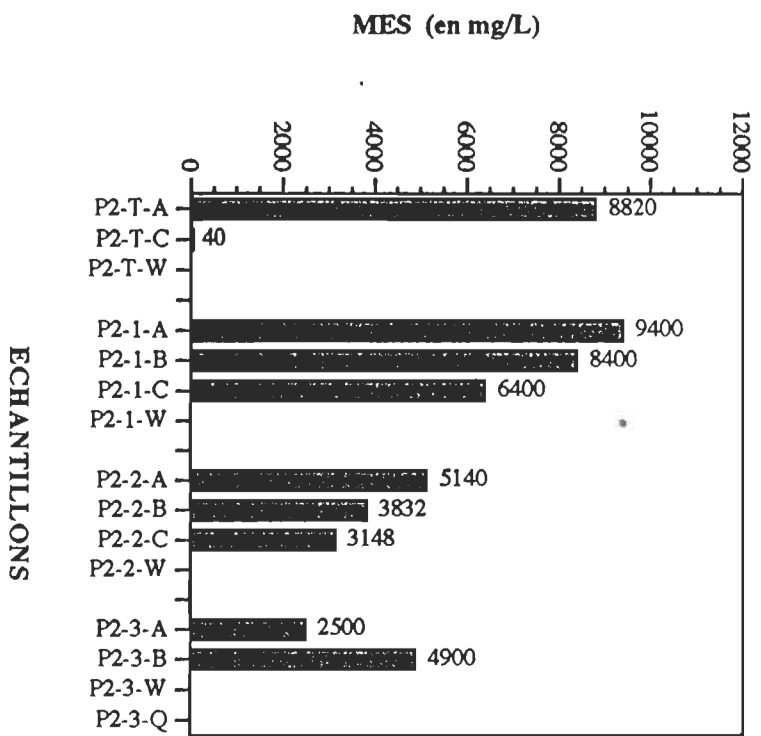
Dans le cas du pin gris, les SDT mesurées (figure 38) indiquent une tendance plus normale.

Pour la PTM, l'eau de procédé ne contient aucun SDT mais l'eau de lavage en contient (550 mg/L). L'alimentation contient 144800 mg/L mais il s'agit probablement d'une erreur expérimentale ici si l'on se fie aux résultats obtenus pour les autres pâtes.

Dans le cas des PCTM, les valeurs sont sensiblement les mêmes. Ainsi, pour la PCTM-1 les SDT augmentent à mesure que l'on traite les copeaux (9290, 10147 et 33650 mg/L pour l'alimentation, la première et la deuxième imprégnation). L'apport de l'eau de lavage (173 mg/L) est négligeable. Pour la PCTM-2, le même comportement est observé alors que les valeurs sont respectivement de 7640, 12600 et 30300 mg/L. Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut conclure que les conditions de raffinage n'ont pas modifié les quantités de SDT. A noter cependant le résultat de 20640 mg/L pour l'eau de lavage de la PCTM-2 qui est sans doute dû à une erreur expérimentale.

Les résultats pour la PCMS indiquent des valeurs de 4800 mg/L pour l'alimentation comparativement à 20150 mg/L après l'imprégnation, soit près de cinq fois moins. Les SDT

FIGURE 37. MES pour les effluents de raffinage de pin gris.



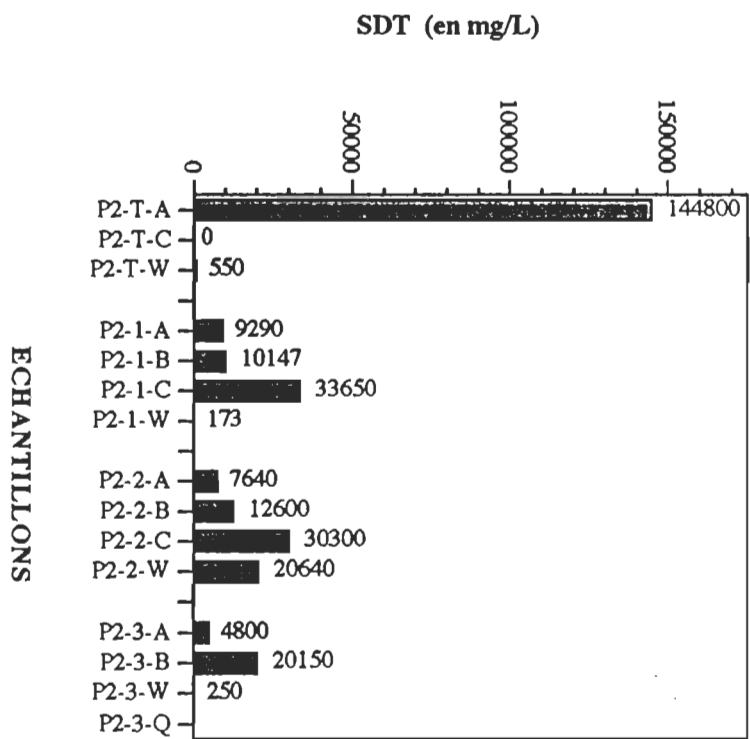


FIGURE 38. SDT pour les effluents de raffinage de pin gris.

de l'eau de lavage sont de 250 mg/L, ce qui est minime par rapport aux deux autres.

5.1.2.5 Toxicité

L'approche utilisée pour mesurer la toxicité associée à l'utilisation du pin gris fut la même que celle décrite précédemment. Les codes utilisés sont P2, P2-T-A, P2-T-B pour l'eau de lavage des copeaux, l'alimentation et le surplus de l'éleveur pour la PTM alors que les codes P2-1-A, P2-1-B, P2-1-C indiquent les effluents à l'alimentation et après la première et seconde imprégnation. Les codes pour le lavage des pâtes sont de P2-T-W et P2-1-W respectivement pour la PTM et la PCTM-1. Les valeurs sont présentées au tableau 9.

A la figure 39, les valeurs de toxicité de la PTM sont très élevées (1,25 et 2,14 %v/v) alors que les valeurs obtenues pour l'eau de lavage des copeaux et de la pâte laissent présager une toxicité comparable au mélange de référence.

La toxicité relative associée à la PCTM indique des taux de toxicité similaires à la PTM, tant après l'alimentation qu'après les imprégnations. La toxicité reliée au lavage de la pâte est identique à la PTM (62,19 %v/v).

5.1.2.6 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Tout comme pour la toxicité, les codes d'identification sont les mêmes pour le dosage des acides résineux et gras des effluents de raffinage PTM et PCTM-1 du pin gris.

Les eaux de lavage des copeaux de pin gris ne semblent pas contenir beaucoup d'ARG selon la figure 30. On serait sans doute porté à croire que le pin gris utilisé devrait en contenir beaucoup mais cette présomption est réfutée par les valeurs mesurées pour la PTM et la PCTM-1. Les résultats obtenus indiquent plutôt que le pin gris utilisé a vieilli suffisamment pour qu'une certaine quantité d'acides (résineux surtout) en surface puisse lixivier ou se dégrader durant l'entreposage. Cette condition rejoint une situation réelle qui est vécue régulièrement au niveau industriel alors que le bois livré aux papeteries est déjà vieilli en forêt avant sa livraison à l'usine.

Dans le cas de la PTM de pin gris, la figure 40 indique que les acides résineux sont extraits principalement à l'alimentation (P2-T-A) alors que les acides gras se retrouveront surtout après l'élevage (P2-T-B). Les principaux acides résineux mesurés sont les acides palustrique, lévopimarique, déhydroabiétique et abiétique alors que l'acide linoléique est l'acide gras le plus abondant dans les effluents. Les quantités mesurées au lavage de la pâte (P2-T-W) sont négligeables par rapport à l'alimentation.

FIGURE 39. Toxicité relative des effluents de raffinage de pin gris.

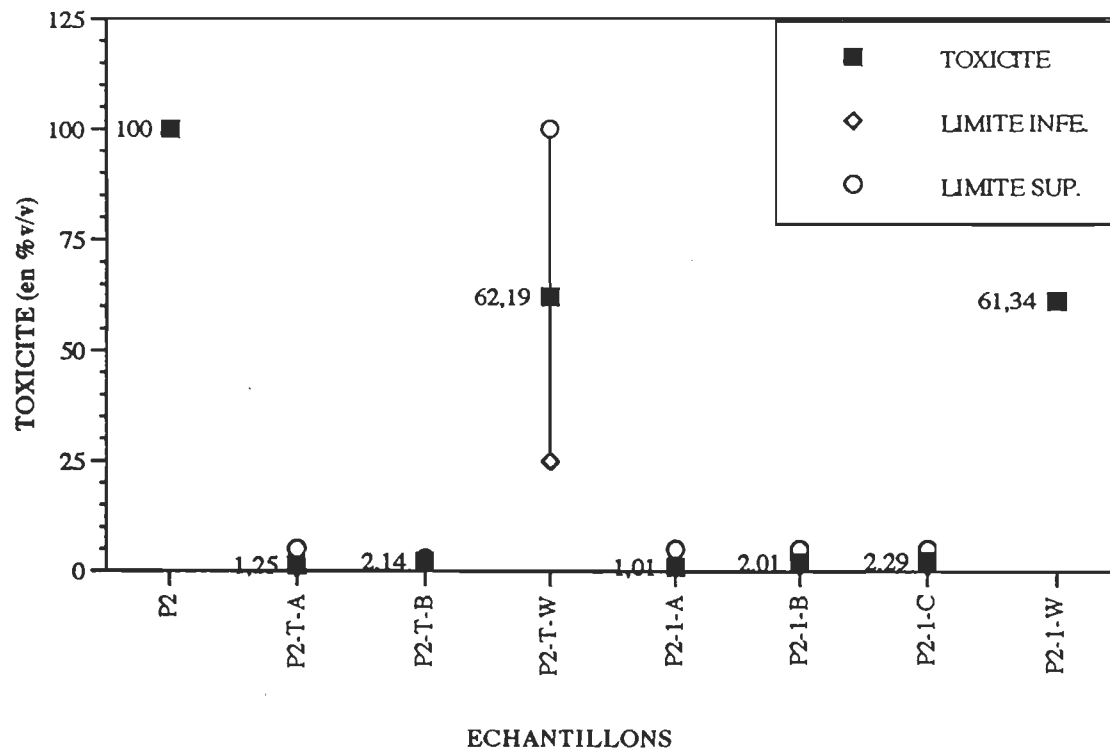
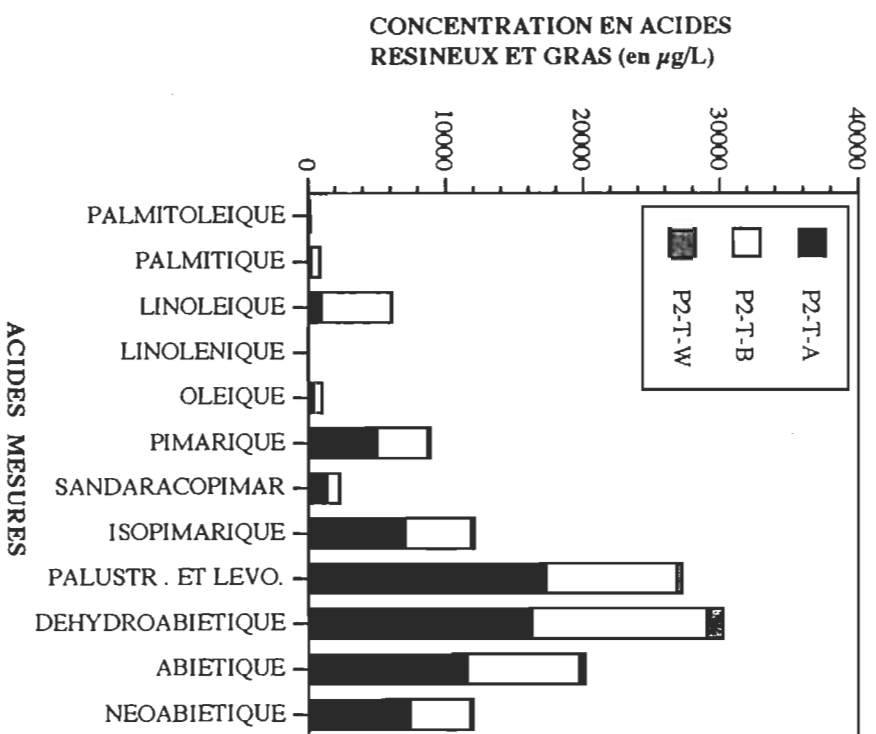


FIGURE 40. Composition globale des effluents de raffinage en acides résineux et gras pour le procédé PTM du pin gris.



Pour le procédé PCTM (figure 41), les ARG extraits suivent le même comportement que pour la PTM. Les valeurs sont cependant deux fois plus élevées dans le cas de la PCTM-1, les principales étapes étant toujours l'alimentation (P2-1-A) et l'imprégnation à 85% de la charge (P2-1-C). Les ARG mesurés dans les eaux de lavage de la pâte seront légèrement supérieurs à la PTM mais ils sont négligeables par rapport aux autres étapes du procédé PCTM-1. Les quantités extraites sont donc déplacées de l'alimentation vers les étapes d'imprégnation.

5.1.2.7 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

Tout comme pour les pâtes du mélange de référence (voir section 5.1.1.7), les substances extractibles par le dichlorométhane (CH_2Cl_2) furent dosées dans toutes les pâtes pour connaître les quantités présentes au départ dans les copeaux et perdues par la suite au cours des étapes de raffinage et de blanchiment. La figure 42 regroupe ces mesures pour les pâtes produites à partir de pin gris (pâtes écruées et blanchies).

Dans le cas des copeaux de pin gris (noté P2), on obtient 3,22% de substances extractibles au dichlorométhane au départ. Cette valeur, quoique supérieure au mélange de copeaux (2,60%) s'en rapproche quand même un peu et semble confirmer que les copeaux ont vieilli suffisamment comme nous l'indiquions précédemment (voir section 5.1.2.6).

Pour la PTM de pin gris (P2-T), il reste 1,75% de substances extractibles pour une réduction de 46% seulement. La pâte lavée (P2-T-W) ne renferme que 0,175% mais il semble que ce soit une erreur expérimentale puisque nous obtenons 0,53%, 0,55% et 0,19% pour les pâtes blanchies (P2-T-1, P2-T-3 et P2-T-5): cette dernière valeur de 0,19% semble aussi être trop faible par rapport aux précédentes mais c'est la meilleure des trois valeurs obtenues pour les pâtes blanchies car elle est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées pour les types de pâtes blanchies. Par conséquent, si nous nous basons sur les valeurs P2-T-1 et P2-T-3, la réduction globale est de 84%.

Pour les PCTM nous obtenons sensiblement les mêmes valeurs indépendamment des conditions. En effet, nous mesurons 0,455% (PCTM-1) et 0,475% (PCTM-2) de substances extractibles résiduelles après raffinage soit donc 86% et 85% respectivement de réduction. Au niveau du lavage des pâtes, nous mesurons 0,305% (P2-1-W) et 0,22% (P2-2-W) encore deux valeurs similaires. Au niveau des pâtes blanchies, les valeurs sont toutes entre 0,08% à 0,12% (P2-1-1/3/5, P2-2-1/3/5). Ainsi, la réduction globale ici est de 97%.

FIGURE 41. Composition globale pour les effluents de raffinage en acides résineux et gras pour le procédé PCTM-1 de pin gris.

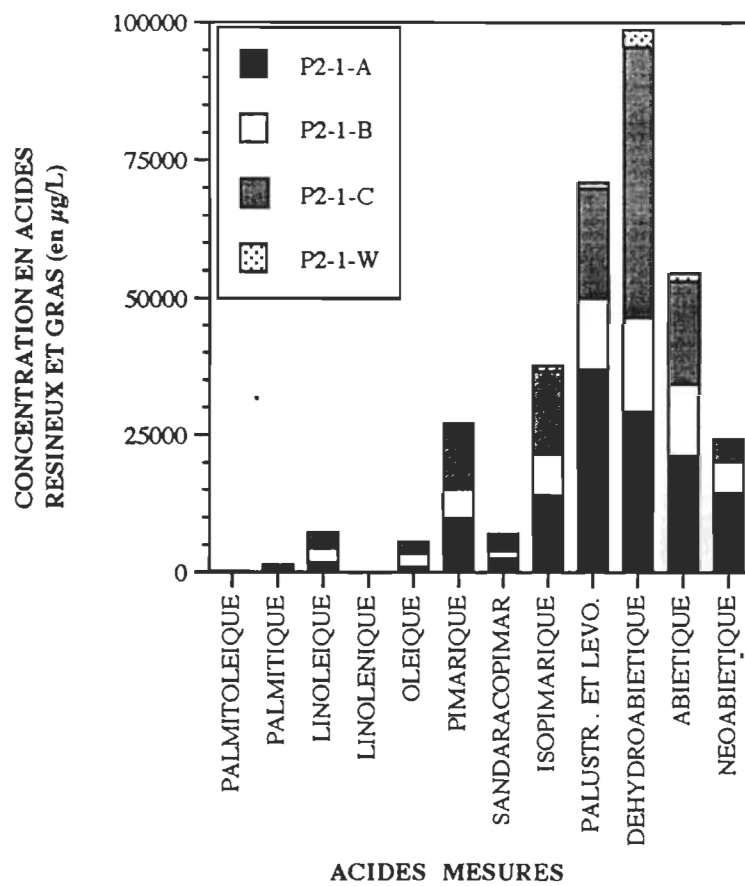
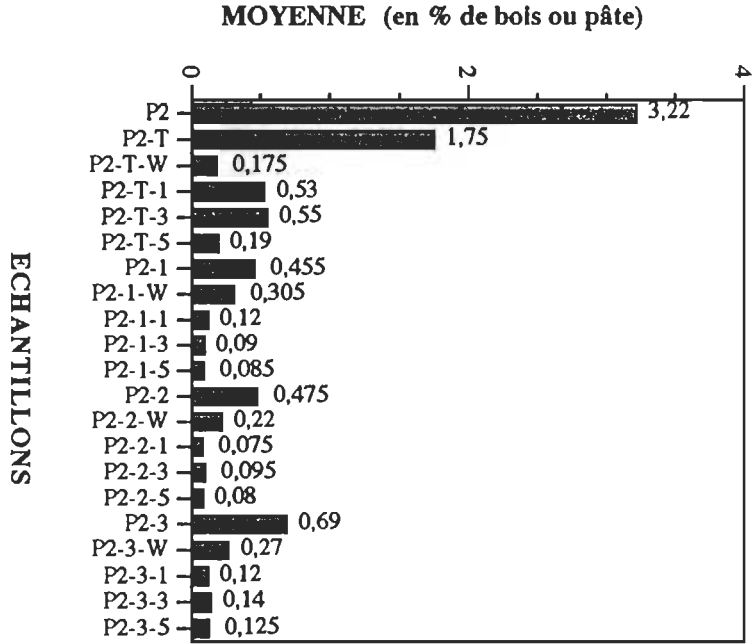


FIGURE 42. Substances extractibles par le dichlorométhane pour les pâtes de pin gris.



Les valeurs mesurées pour la PCMS de pin gris reflètent le même comportement que pour la PCMS du mélange de référence (voir section 5.1.1.7) c.-à-d. que les valeurs mesurées sont légèrement supérieures par rapport à leurs équivalents au niveau de la PTM et des PCTM (toujours de pin gris). Ainsi les quantités résiduelles sont de 0,69% après raffinage soit 79% de réduction. La pâte lavée contient 0,27% des substances extractibles et les pâtes blanchies en possèdent toujours 0,12% (P2-3-1), 0,14% (P2-3-3) et 0,125% (P2-3-5). Cela correspond à une réduction globale des substances extractibles de 96%.

5.2 Rejets des effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène:

5.2.1 Effluents de blanchiment du mélange de référence:

Après production des pâtes du mélange de référence, nous avons effectué le blanchiment avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (1 %, 3% et 5 %) selon les conditions indiquées précédemment (voir figure 23) et pour les mêmes paramètres de mesure (excepté les matières en suspension qui ne sont pas pertinentes ici).

5.2.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les valeurs de DCO mesurées pour les effluents de blanchiment du mélange de référence doivent être interprétées en fonction des tendances observées. En effet, les valeurs indiquées à la figure 43 montrent dans les quatre cas (PTM, PCTM-1, PCTM-2 et PCMS) que la PTM du mélange de référence possède une DCO de l'ordre de 20 000 - 40 000 mg/L comparativement à 15 000 mg/L pour les PCTM et de 6 000 - 7 000 mg/L pour la PCMS. Excepté pour la PTM qui démontre des valeurs très variables, il semble que ce sont les conditions de raffinage plutôt que celles du blanchiment qui permettent d'expliquer pourquoi les valeurs pour un même type de pâte sont du même ordre de grandeur. Ainsi, plus une pâte a été traitée sévèrement, plus les substances organiques ont été dissoutes et donc moins il en reste dans la pâte envoyée au blanchiment. De même, toujours dans le cas du mélange de référence, plus la charge de peroxyde d'hydrogène augmente, plus les substances organiques présentes dans la pâte seront dissoutes dans les effluents. Les variations observées peuvent être expliquées en partie par la méthode utilisée pour le blanchiment qui demande beaucoup de manipulation de la part de l'expérimentateur.

5.2.1.2 Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Les valeurs de DBO₅ mesurées et indiquées à la figure 44 révèlent elles aussi les problèmes mentionnés plus tôt concernant la validité des mesures de ce paramètre. En effet, les mesures effectuées pour tous les types de pâtes, principalement pour les PCTM-1, PCTM-2 et PCMS sont du même ordre de grandeur (2 000 - 2 500 mg/L) alors que les DCO

FIGURE 43. DCO pour le mélange de référence blanchi au H₂O₂.

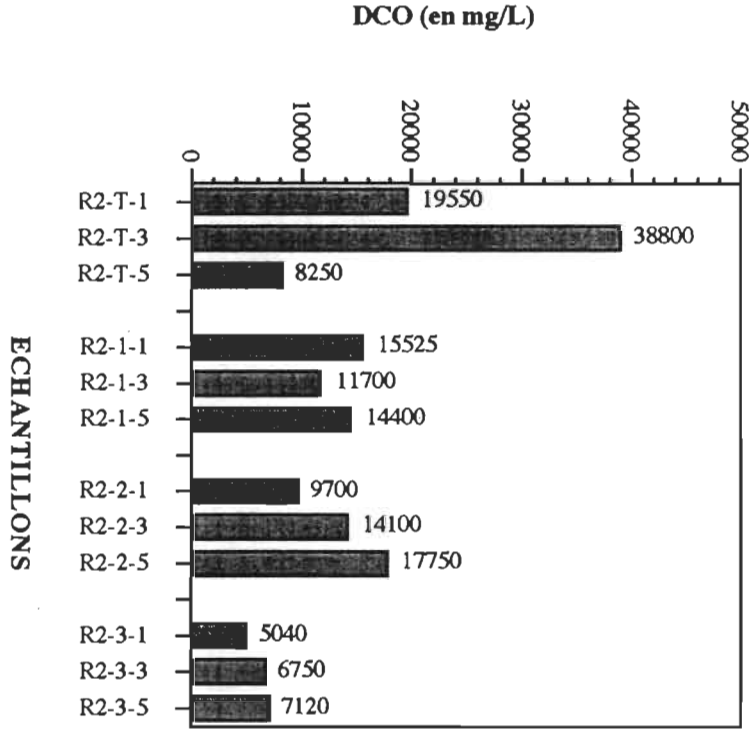


FIGURE 44. DBO₅ pour le mélange de référence blanchi au H₂O₂.

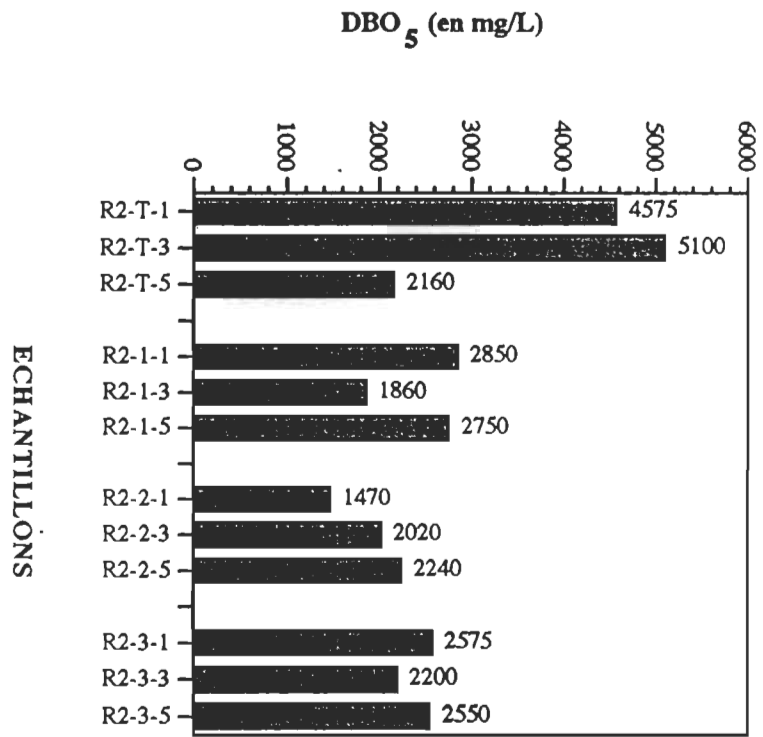
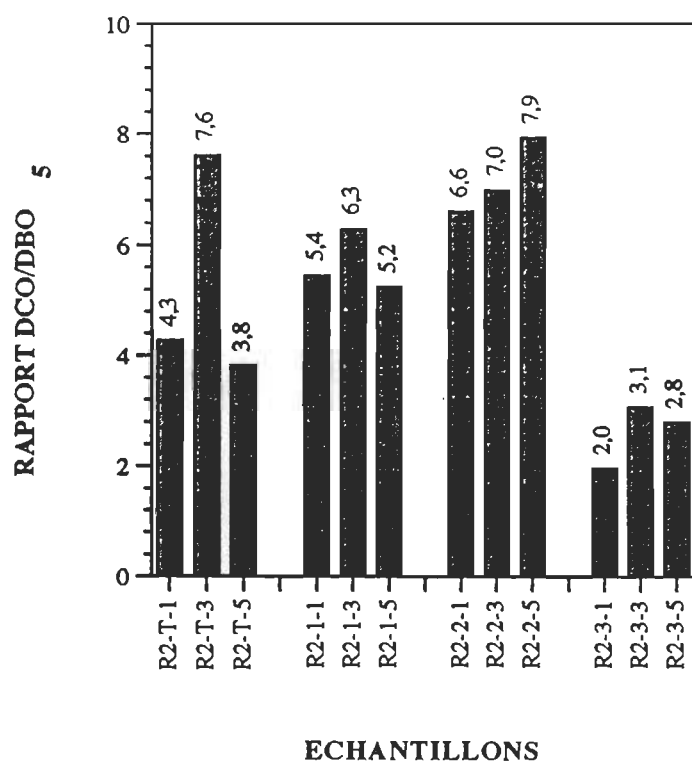


FIGURE 45. Rapport DCO/DBO₅ pour les effluents de blanchiment au H₂O₂ du mélange de référence.



correspondantes varient de 5 000 à 18 000 mg/L. La seule exception est pour la PTM où la DBO_5 se situe autour de 4 500 - 5 000 mg/L (figure 45).

5.2.1.3 Solides dissous totaux (SDT)

Les résultats des SDT pour les effluents de blanchiment du mélange de référence (figure 46) permettent d'observer que, dans tous les cas, les SDT augmentent proportionnellement avec la charge en peroxyde d'hydrogène et sont inversement proportionnels au degré de raffinage des pâtes ($\text{PCMS} < \text{PCTM-1} \approx \text{PCTM-2} < \text{PTM}$).

5.2.1.4 Toxicité

Les valeurs de toxicités associées aux effluents de blanchiment du mélange de référence sont indiquées à la figure 47. Compte tenu des faibles quantités de liquides disponibles pour effectuer les tests il ne fut pas possible de conclure clairement. Cependant, lorsque ces résultats sont comparés aux toxicités mesurées durant les étapes de raffinage, nous pouvons observer que les toxicités sont au moins deux fois supérieures lors du blanchiment, indépendamment du type de pâte (PTM ou PCTM-1). De plus, il semble que les toxicités soient proportionnelles à la concentration de peroxyde d'hydrogène employée (PTM) alors que l'on remarque l'inverse dans le cas de la PCTM-1. Cette grande variabilité des résultats peut être expliquée par le nombre limité d'échantillons.

5.2.1.5 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Les acides que nous retrouverons dans les effluents de blanchiment sont principalement des acides gras dans le cas du mélange de référence (figure 48). En effet, les acides linoléique et oléique sont de beaucoup plus concentrés que les acides déhydroabiétique et abiétique. De plus, les concentrations sont supérieures dans le cas des PTM par rapport à la PCTM-1. Il faut remarquer aussi que les concentrations mesurées sont inversement proportionnelles aux concentrations de peroxyde d'hydrogène utilisées.

5.2.1.6 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

Dans le cas des substances extractibles par le dichlorométhane (déjà discuté à la section 5.1.1.6), les valeurs présentées à la figure 33 sont à peu près identiques et ce, indépendamment du type de pâte et de la concentration en peroxyde utilisée. Ainsi, pour les pâtes, les valeurs sont de l'ordre de 0,10 - 0,20 %, la PTM en contenant plus que les PCTM et la PCMS. On remarque aussi que les concentrations en extractifs sont inversement proportionnelles à la concentration de peroxyde utilisée.

FIGURE 46. SDT pour le mélange de référence blanchi au H_2O_2 .

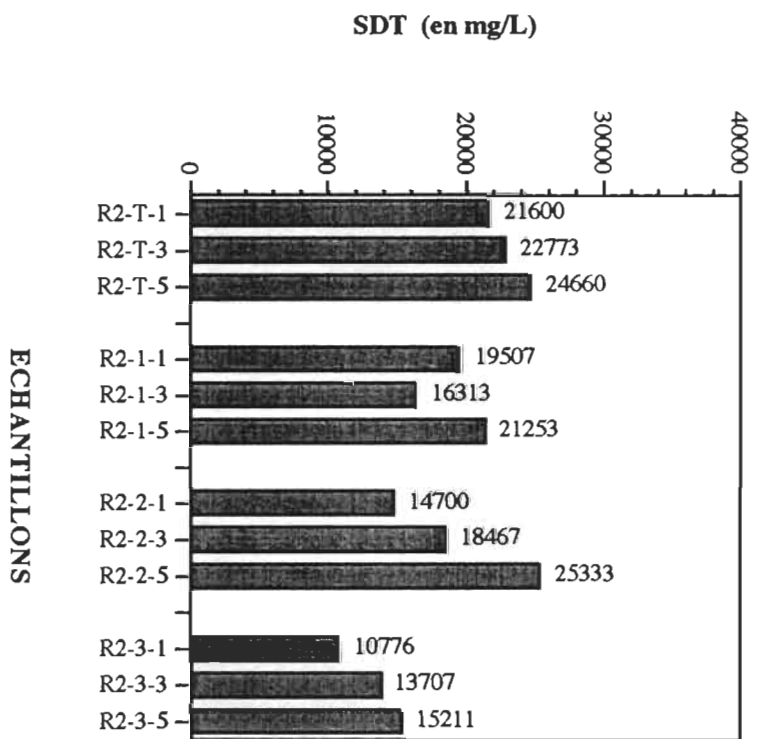


FIGURE 47. Toxicité relative des effluents de blanchiment pour le mélange de référence.

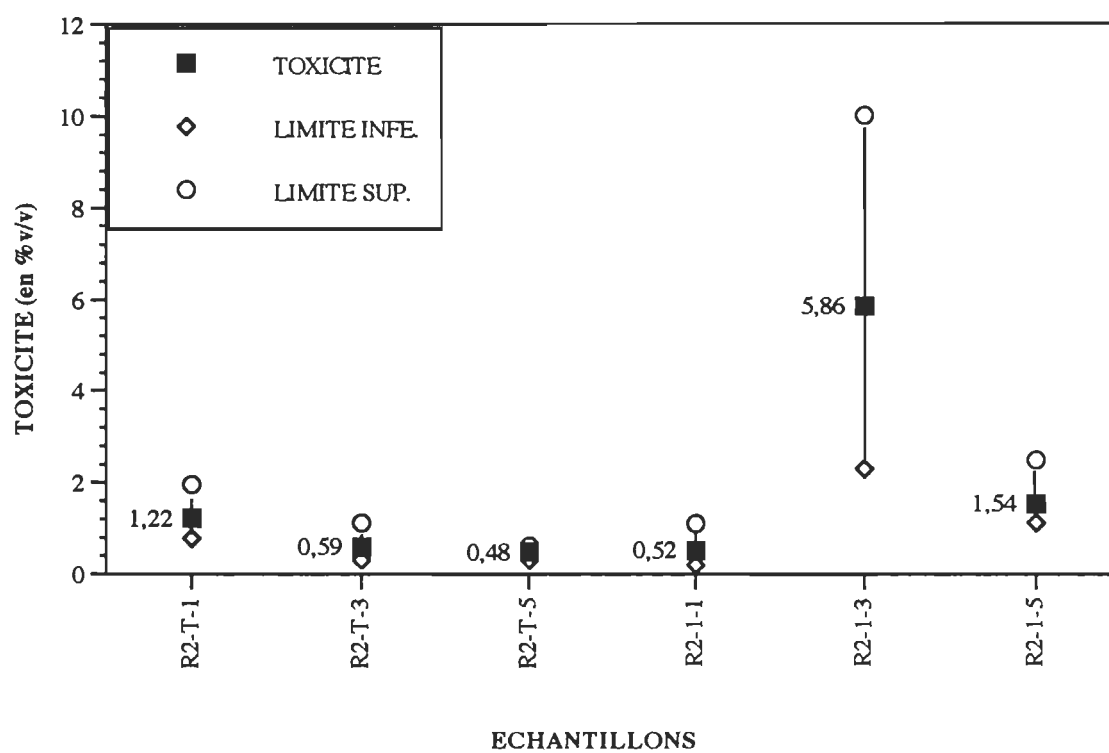
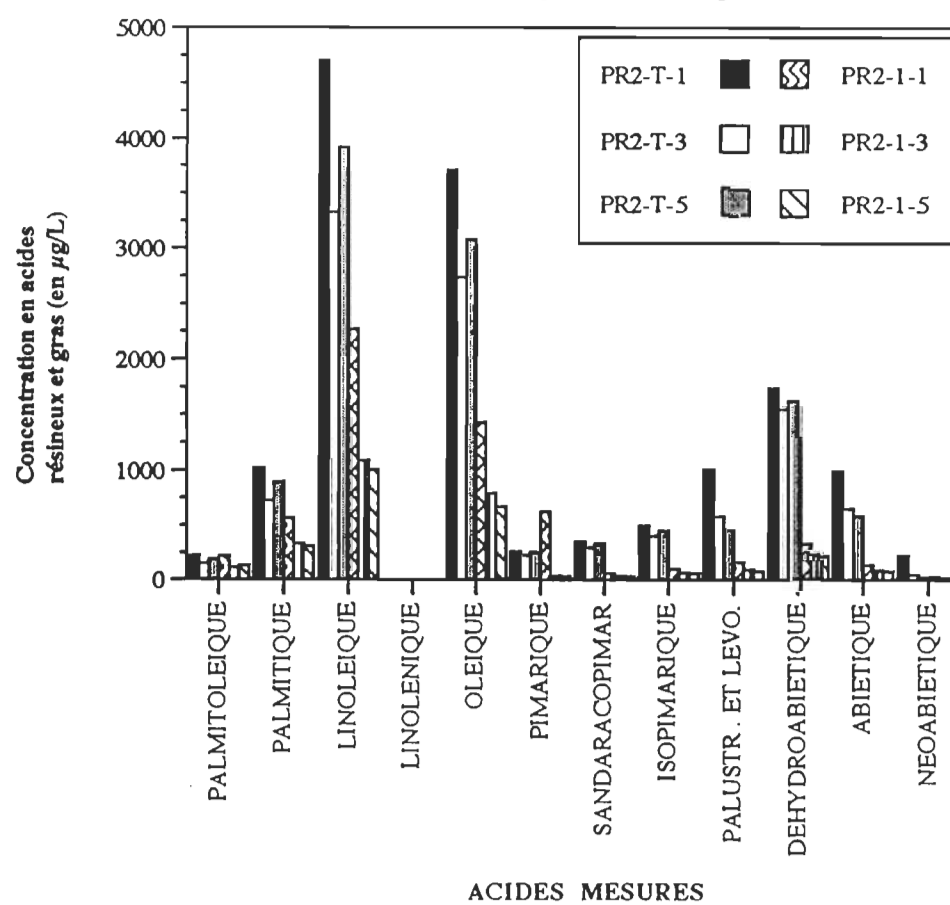


Tableau 18. Mesures de la concentration en acides résineux et gras pour les effluents de blanchiment.

Echantillon	Acides résineux et gras analysés (en µg/l)											
Code	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R2-T-1	222	1021	4708	0	3714	257	349	500	1011	1742	999	224
R2-T-3	151	727	3327	0	2739	224	297	401	586	1552	653	51,4
R2-T-5	190	895	3920	0	3082	252	330	451	460	1630	589	27,3
R2-1-1	219	568	2267	0	1429	624	62,9	104	164	318	142	29
R2-1-3	114	331	1088	0	794	37,2	37,2	68,3	96,5	235	89,1	18,4
R2-1-5	134	307	1006	0	675	33,6	34,4	61,6	81,8	220	80,5	11,9
P2-T-1	38	487	6310	0	1240	10300	2570	12900	3940	63100	13000	445
P2-T-3	49	968	6490	0	1400	9960	2740	12200	1200	58600	5580	367
P2-T-5	191	890	6230	0	1290	10300	2600	12600	1470	67700	6330	512
P2-1-1	63,0	252	799	ND	734	6610	1650	9000	5440	24700	11300	553
P2-1-3	51,9	261	740	ND	656	5080	1330	6870	2180	17700	6780	63,4
P2-1-5	62,9	243	666	ND	612	4290	1090	5800	1840	15400	5530	ND
Lim. détect.	20	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50
1: Acide palmitoléique 7: Acide sandaracopimarique Lim. détect. = Limite de détection 2: Acide palmitique 8: Acide isopimarique ND = Non détecté 3: Acide linoléique 9: Acides palustrique et lévopimarique 4: Acide linolénique 10: Acide déhydroabiétique 5: Acide oléique 11: Acide abiétique 6: Acide pimarique 12: Acide néoabiétique												

FIGURE 48. Composition comparée des effluents de blanchiment pour le mélange de référence.



5.2.2 Effluents de blanchiment du pin gris:

Après production des pâtes de pin gris, le blanchiment fut réalisé avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (1 %, 3% et 5 %) selon les conditions indiquées précédemment (voir figure 23). Les effluents furent recueillis et mesurés pour les mêmes paramètres de mesure (excepté les matières en suspension qui ne sont pas pertinentes ici).

5.2.2.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Pour les effluents résultant du blanchiment du pin gris, les valeurs de DCO présentées à la figure 49 indiquent une augmentation proportionnelle avec la charge de peroxyde d'hydrogène et une diminution selon le degré de raffinage des pâtes.

5.2.2.2 Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Les DBO₅ mesurées (et présentées à la figure 50) révèlent aussi des problèmes de validité tel que mentionné précédemment. En effet, les mesures effectuées pour tous les types de pâtes, principalement pour les PCTM-1, PCTM-2 et PCMS sont du même ordre de grandeur (1 000 - 3 000 mg/L) alors que les DCO correspondantes varient de 3 000 à 6 500 mg/L. La seule exception est pour la PTM où la DBO₅ se situe autour de 4 800 à 7 500 mg/L, ce qui est supérieur à la DCO mesurée auparavant. La DBO₅ semble donc être indépendante du degré de raffinage des pâtes (excepté pour la PTM) et inversement proportionnelle à la charge de peroxyde d'hydrogène: ces conclusions sont toutefois discutables compte tenu des problèmes éprouvés dans la réalisation de ces tests (figure 51).

5.2.2.3 Solides dissous totaux (SDT)

Les résultats des SDT pour les effluents de blanchiment du pin gris, indiqués à la figure 52, permettent d'observer que, dans tous les cas, les SDT augmentent proportionnellement avec la charge en peroxyde d'hydrogène et sont inversement proportionnels avec le degré de raffinage des pâtes (PCMS < PCTM-1 ≈ PCTM-2 < PTM).

5.2.2.4 Toxicité

La toxicité des effluents de blanchiment du pin gris par le peroxyde d'hydrogène (présentés à la figure 53) montre la même tendance que pour le mélange de référence compte tenu des faibles quantités de liquides disponibles pour effectuer les tests. Lorsque ces résultats sont comparés aux toxicités mesurées durant les étapes de raffinage, nous pouvons observer que les toxicités sont au moins deux fois supérieures lors du blanchiment, indépendamment du type de pâte (PTM ou PCTM-1). De plus, il semble que les toxicités sont proportionnelles à la concentration de peroxyde d'hydrogène employée (PTM) alors que l'on remarque l'inverse dans le cas de la PCTM-1. Cette grande variabilité des résultats peut aussi être

FIGURE 49. DCO pour le pin gris blanchi au H_2O_2 .

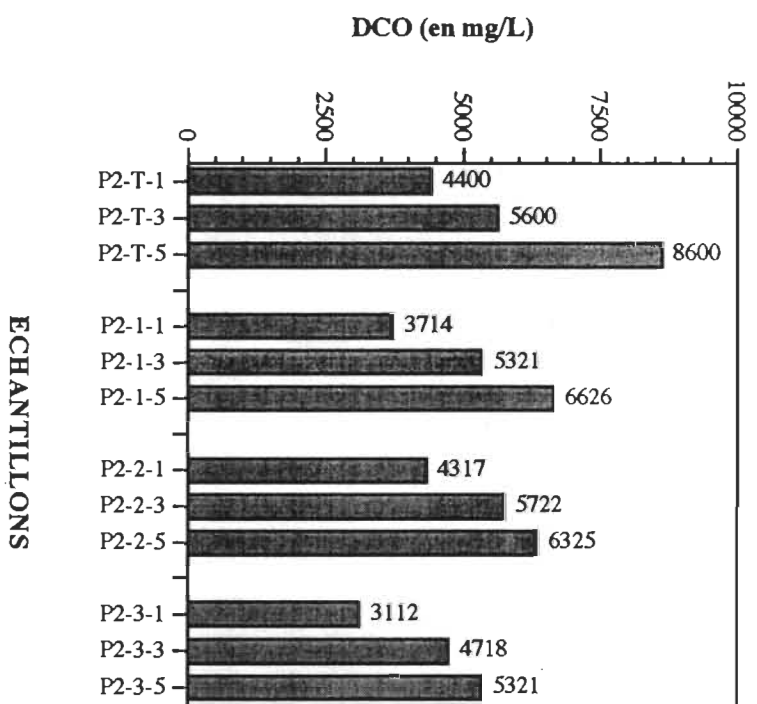


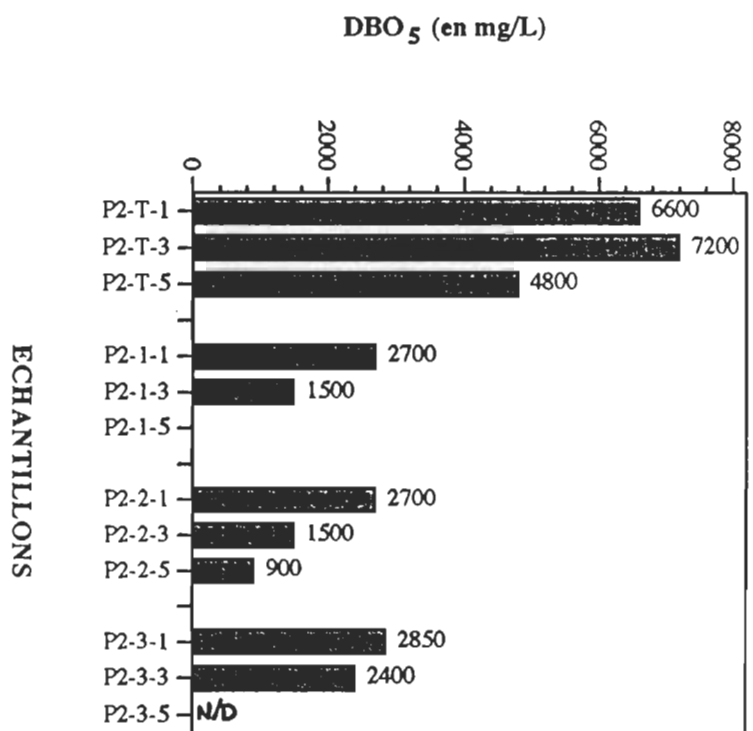
FIGURE 50. DBO₅ pour le pin gris blanchi au H₂O₂.

FIGURE 51. Rapport DCO/DBO₅ pour les effluents de blanchiment du pin gris.

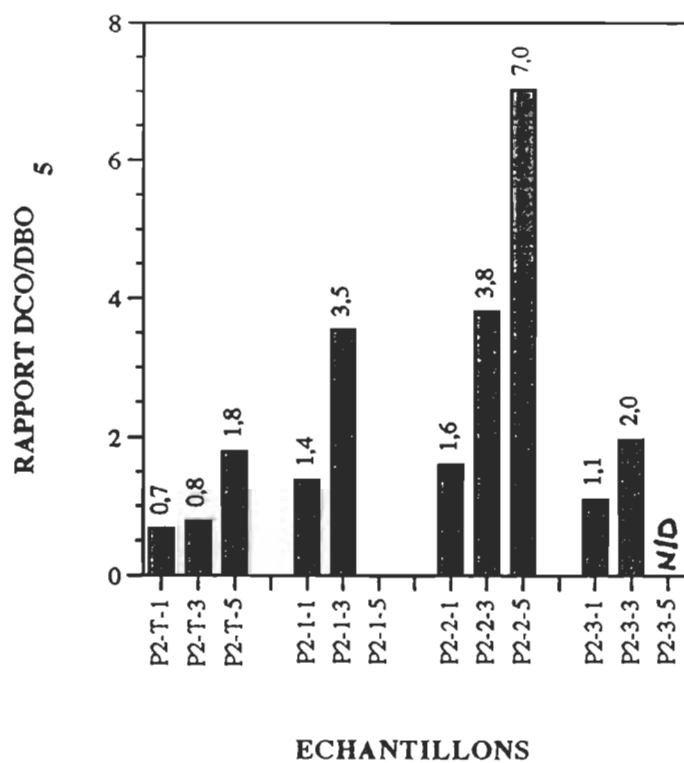


FIGURE 52. SDT pour le pin gris blanchi au H_2O_2 .

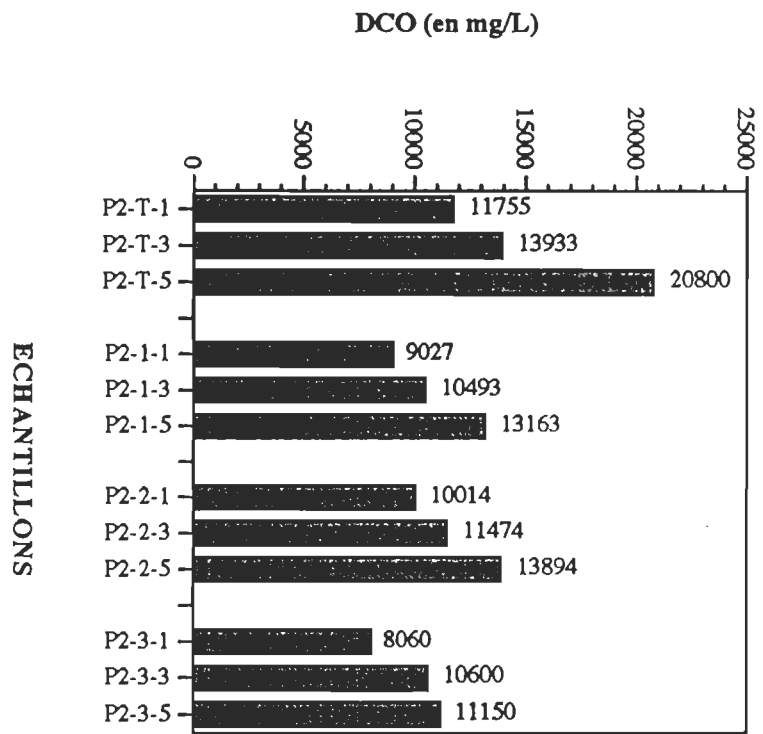
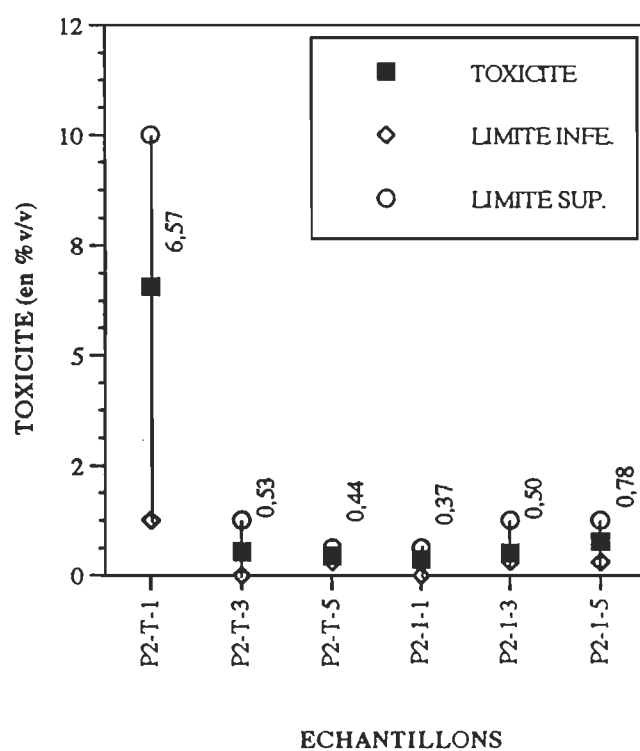


FIGURE 53. Toxicité des effluents de blanchiment de pin gris.



expliquée par le nombre limité d'échantillons.

5.2.2.5 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Les acides mesurés dans les effluents de blanchiment du pin gris sont principalement des acides résineux, plus spécifiquement les acides déhydroabiétique, abiétique et isopimarique. Du côté des acides gras, seul l'acide linoléique est présent. Les ARG présents dans la PTM de pin gris sont sensiblement du même ordre de grandeur indépendamment de la concentration de peroxyde utilisée. Dans le cas de la PCTM-1 (figure 54), les concentrations d'ARG sont inversement proportionnelles à la concentration de peroxyde utilisé.

5.2.2.6 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

Les substances extractibles des effluents de blanchiment de pin gris (déjà discuté à la section 5.1.2.7) sont de l'ordre de 0,10 - 0,50 % (figure 42), le maximum étant atteint avec la PTM de pin gris. Par la suite, les PCTM et la PCMS sont d'environ 0,10 - 0,15 %.

5.3 Comparaison des effluents:

Après avoir analysé séparément les résultats obtenus pour le mélange de référence et le pin gris, comparons les résultats des effluents de raffinage et de blanchiment pour les paramètres indiqués aux sections précédentes.

5.3.1 Effluents de raffinage:

5.3.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

En comparant les résultats de la DCO obtenus pour les effluents de raffinage du pin gris par rapport au mélange de référence, on peut observer, à la figure 55, que la DCO mesurée à l'alimentation pour la PTM de pin gris est d'environ 1,5 fois celle mesurée pour le mélange de référence (13350 mg/L comparativement à 9167 mg/L) alors que l'inverse sera observé dans le cas des eaux de lavage (202 mg/L pour le pin gris contre 846 mg/L).

Dans le cas des PCTM, les différences sont moins prononcées. En effet, dans le cas des PCTM-1, tel qu'indiqué à la figure 56, les valeurs sont sensiblement du même ordre de grandeur alors que les PCTM-2 démontrent une valeur supérieure pour le pin gris (figure 57). Compte tenu que seul le temps de cuisson variait (10 minutes pour PCTM-1 et 30 minutes pour PCTM-2 pour une charge de 6% en sulfite), il est donc possible que les variations mesurées (si l'on excepte le résultat de P2-2-C qui semble trop élevé), soient dues au vieillissement du pin gris qui permet d'obtenir des valeurs de DCO comparables au mélange de référence. Malgré tout, les résultats de la P2-2 sont suffisamment élevés pour

FIGURE 54. Composition comparée des effluents de blanchiment pour le pin gris.

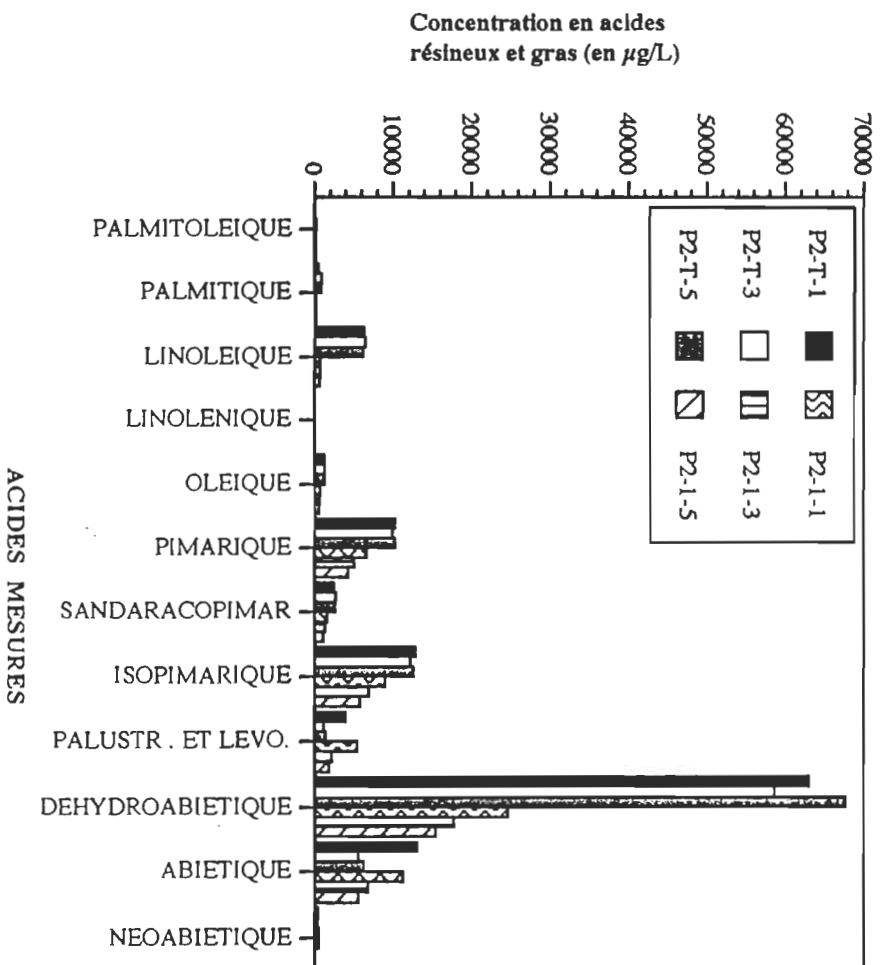


FIGURE 55. DCO comparée des effluents de raffinage de PTM.

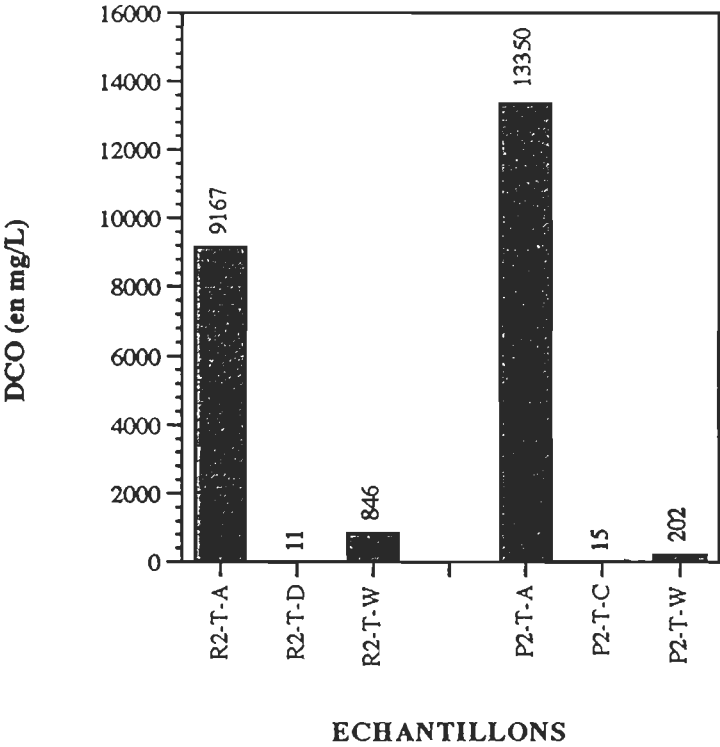


FIGURE 56. DCO comparée pour les effluents de raffinage de PCTM-1.

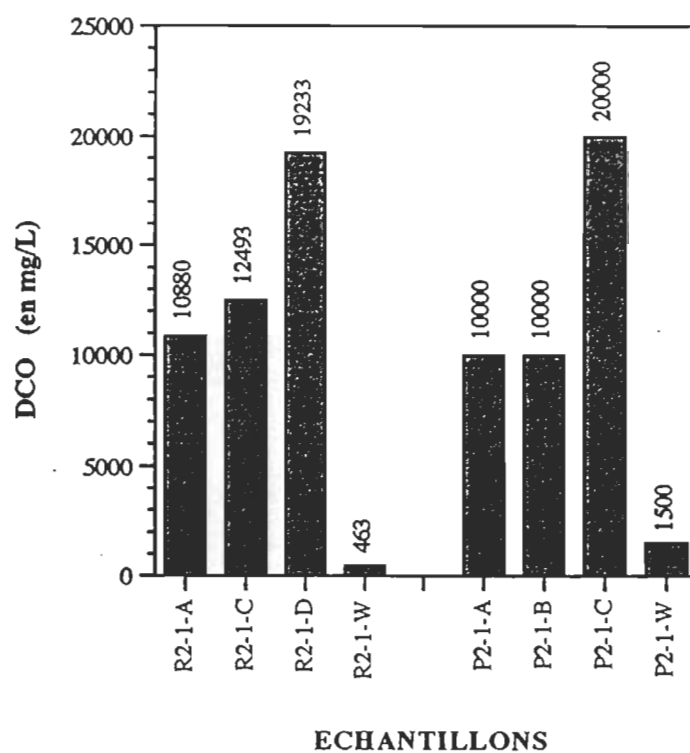
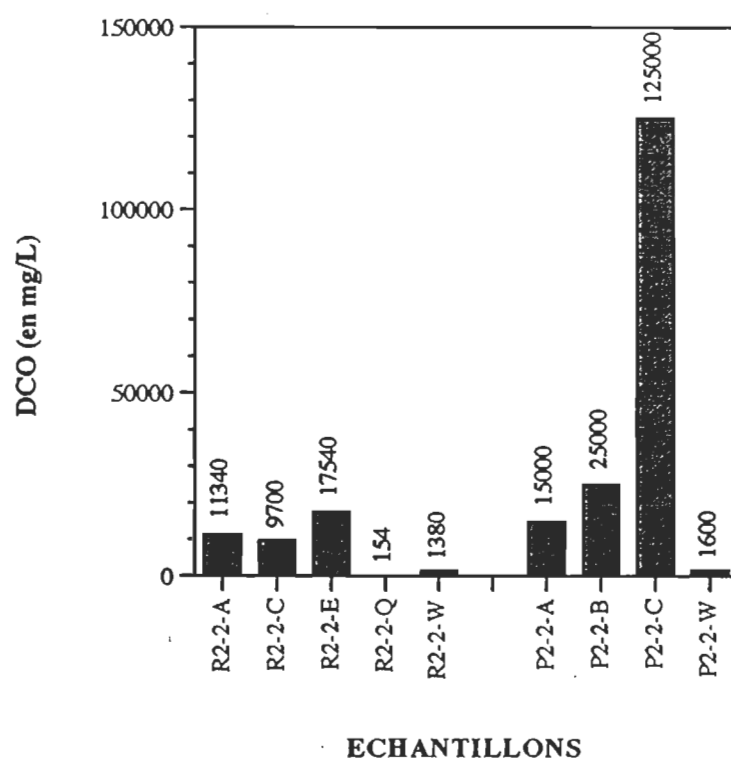


FIGURE 57. DCO comparée pour les effluents de raffinage de PCTM-2.



montrer que leur charge polluante est supérieure au mélange de référence.

Pour les pâtes PCMS (figure 58), les résultats montrent bien que le procédé de cuisson extrait environ deux fois plus de substances (1,81 en fait) avec la liqueur sulfiteuse même si la DCO à l'alimentation était du même ordre de grandeur (environ 11 000 mg/L). Les résultats obtenus pour les eaux de lavage le confirment bien (1530 mg/L pour le pin gris contre 336 mg/L pour le mélange de référence).

Malgré tout, les résultats indiquent qu'en tout temps, les valeurs de DCO pour les PTM, PCTM et PCMS de pin gris sont supérieures à celle du mélange de référence, l'ordre croissant des valeurs étant de $PTM \approx PCTM-1 < PCTM-2 < PCMS$ pour le pin gris.

5.3.1.2 Demande biochimique en oxygène (DBO_5)

Compte tenu des problèmes mentionnés précédemment concernant la fiabilité à apporter aux résultats de la DBO_5 , il faut être très prudent ici dans nos conclusions.

Pour les PTM (figure 59), les résultats de la DBO_5 du pin gris sont supérieurs d'un facteur 4,5 à ceux du mélange de référence à l'alimentation alors que les eaux de lavage sont du même ordre de grandeur.

Pour les PCTM, la PCTM-1 de pin gris (figure 60) a donné une DBO_5 inférieure à celle du mélange de référence, ce qui correspond bien avec les observations faites avec la DCO et possiblement pour les mêmes raisons. La PCTM-2 (figure 61) reprend elle aussi le même comportement.

Dans le cas des PCMS (figure 62), la DBO_5 pour le pin gris est près du double.

En conclusion même si les résultats de la DBO_5 doivent être interprétés avec précaution, il n'en demeure pas moins que les valeurs obtenues pour le pin gris sont supérieures à celles du mélange de référence et ce, même si les valeurs de DBO_5 sont du même ordre de grandeur à l'alimentation.

5.3.1.3 Matières en suspension (MES)

Lorsque nous comparons les MES pour les PTM (figure 63), on remarque tout de suite la différence à l'alimentation puisque le pin gris produit 6,5 fois plus de MES. Ainsi les MES pour la PTM de pin gris sont d'un ordre de grandeur de 9 000 mg/L comparativement à 1 500 mg/L pour le mélange de référence.

FIGURE 58. DCO comparée pour les effluents de raffinage de PCMS.

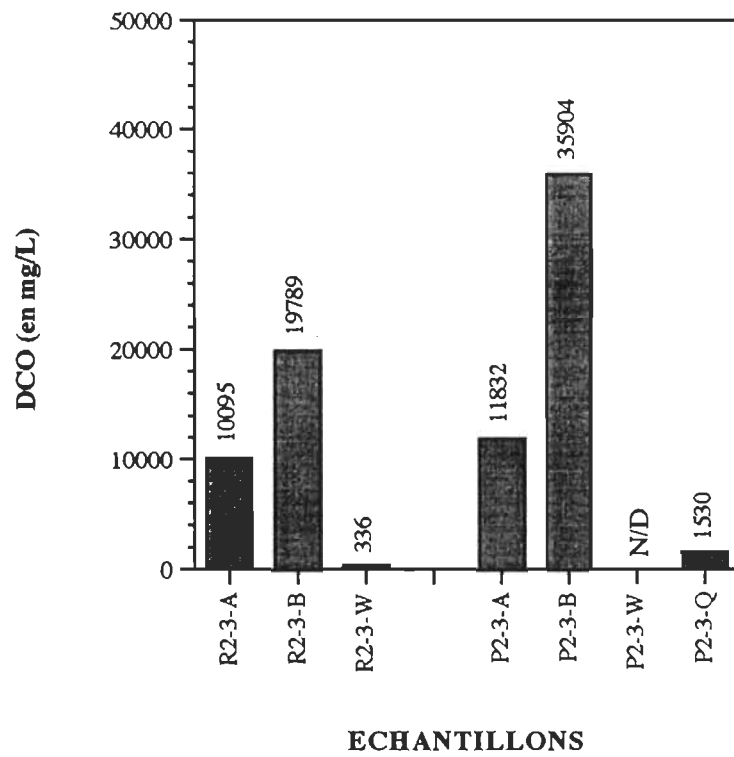


FIGURE 59. DBO₅ comparée des effluents de raffinage de PTM.

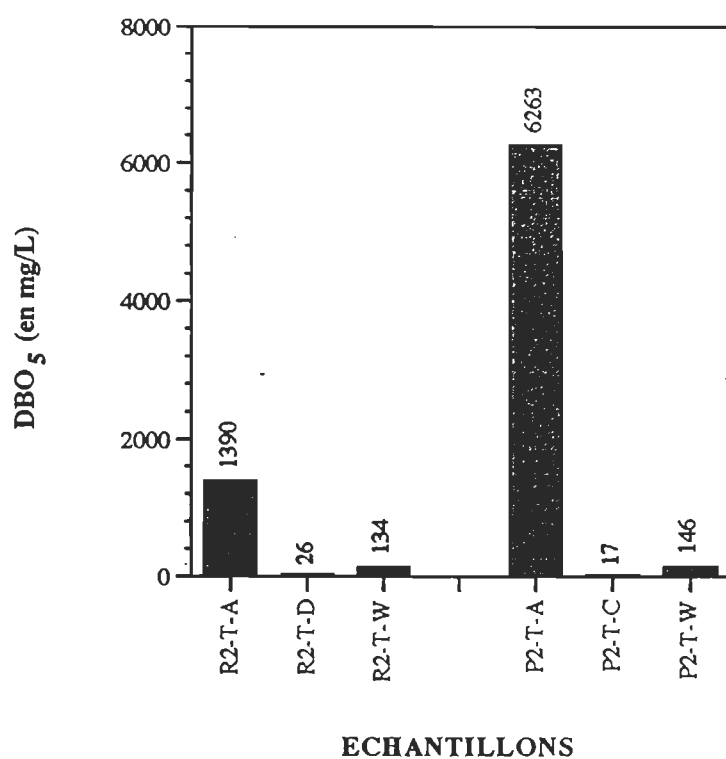


FIGURE 60. DBO₅ comparée pour les effluents de raffinage de PCTM-1.

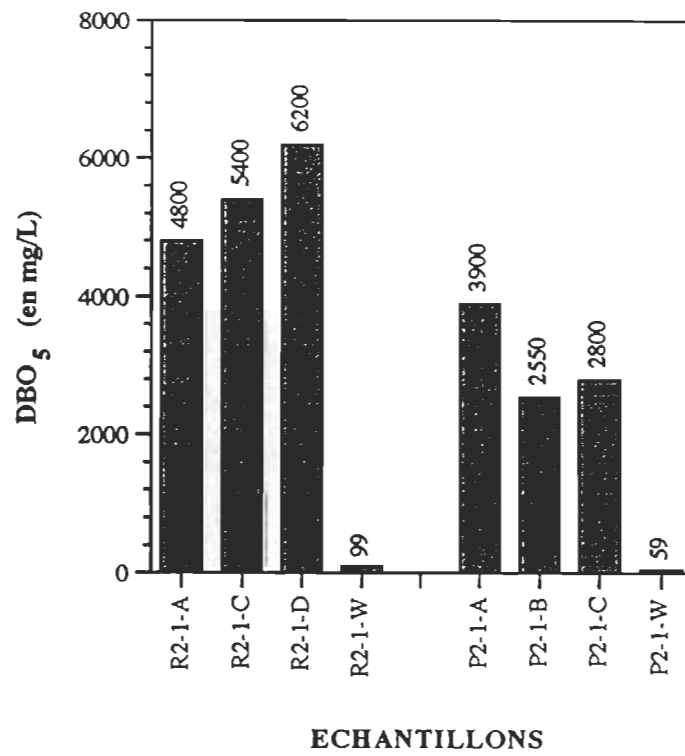


FIGURE 61. DBO₅ comparée pour les effluents de raffinage de PCTM-2.

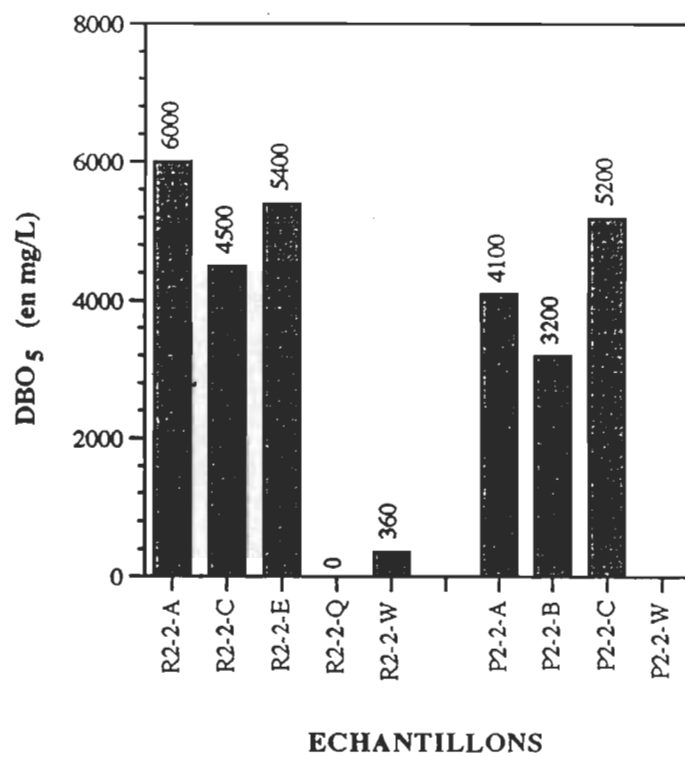
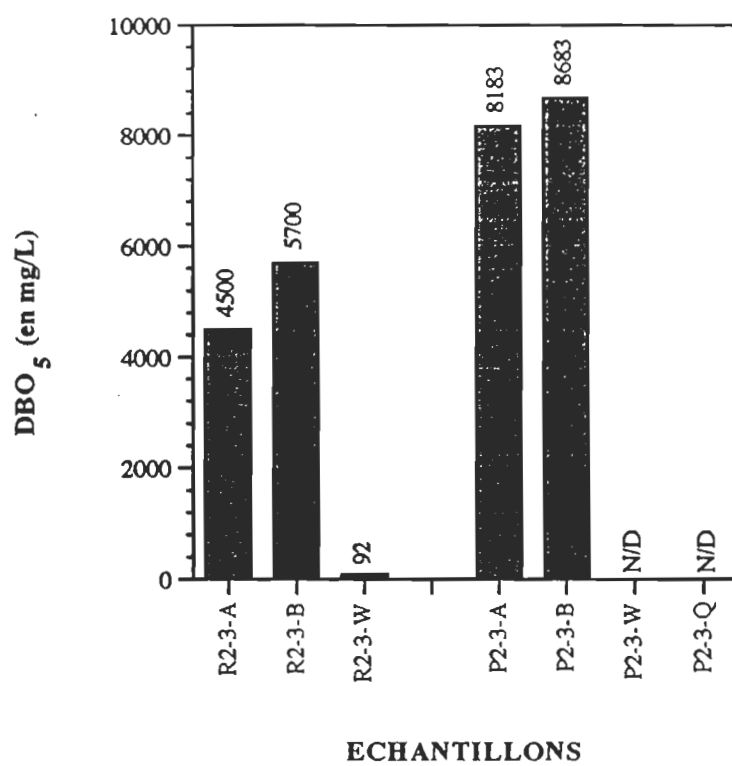


FIGURE 62. DBO₅ comparée pour les effluents de raffinage de PCMS.



Pour les PCTM, en tenant compte des remarques effectuées aux sections précédentes, les PCTM de pin gris sont aussi d'un ordre de grandeur de 9 000 mg/L alors que le mélange de référence est autour de 3 000 mg/L (figures 64 et 65).

L'ordre de grandeur des PCMS est sensiblement le même: les MES de pin gris sont autour de 5 000 mg/L alors que celles du mélange de référence sont de 6 000 mg/L (figure 66).

5.3.1.4 Solides dissous totaux (SDT)

Les SDT mesurés pour le pin gris sont généralement supérieurs aux valeurs du mélange de référence hormis pour la PCTM-1. On trouve de plus que les SDT sont toujours supérieurs aux DCO mesurées, indépendamment du type de bois et de conditions de raffinage.

Ainsi, pour la PTM, la figure 67 montre bien que la valeur à l'alimentation est de beaucoup supérieure dans le cas du pin gris, de même que pour les eaux de lavage.

Pour les PCTM nous ne comparerons que les PCTM-2 puisque les résultats des PCTM-1 ne nous semblent pas adéquats (figure 68 et 69). Ainsi, pour les PCTM-2, les SDT sont supérieurs dans le cas du pin gris, notamment après la seconde imprégnation et le lavage de la pâte. Ces valeurs démontrent bien que le pin gris, même vieilli, contient beaucoup plus de substances susceptibles d'être dissoutes que le mélange usuel épinette-sapin.

Dans le cas des PCMS (figure 70), les valeurs pour le pin gris sont inférieures.

5.3.1.5 Toxicité

Si nous comparons les valeurs de toxicité pour la PTM (figure 71), nous remarquons que la PTM de pin gris est beaucoup plus toxique tant à l'alimentation qu'après l'étuvage, alors que la toxicité des eaux de lavage est presque identique.

Dans le cas des PCTM (sous-entendu PCTM-1), les valeurs de toxicité pour le pin gris sont elles aussi plus élevées (figure 72), tant à l'alimentation qu'après la première et la seconde imprégnation. Pour les eaux de lavage, les résultats de toxicité sont aussi du même ordre de grandeur que pour les PTM.

FIGURE 63. MES comparées pour les effluents de raffinage de PTM.

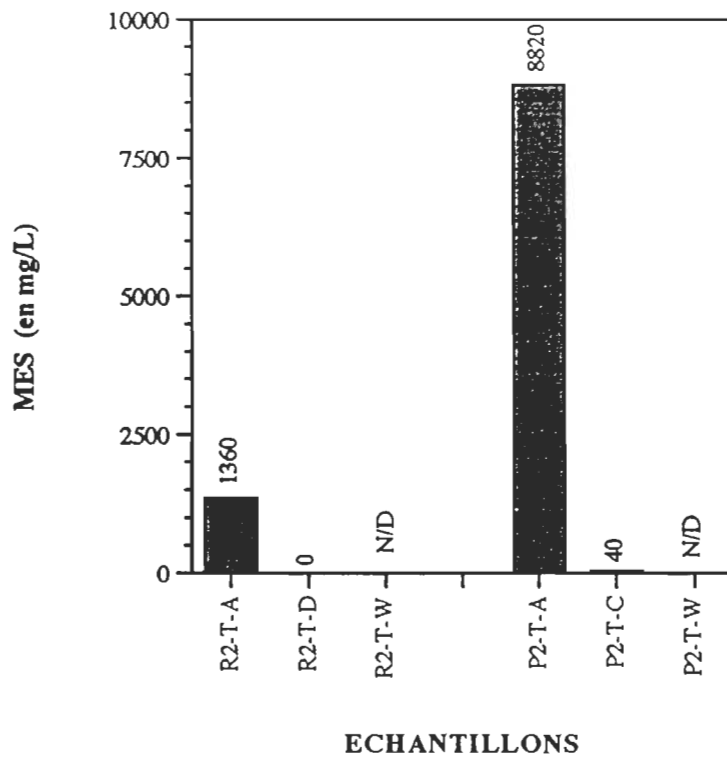


FIGURE 64. MES comparées pour les effluents de raffinage PCTM-1.

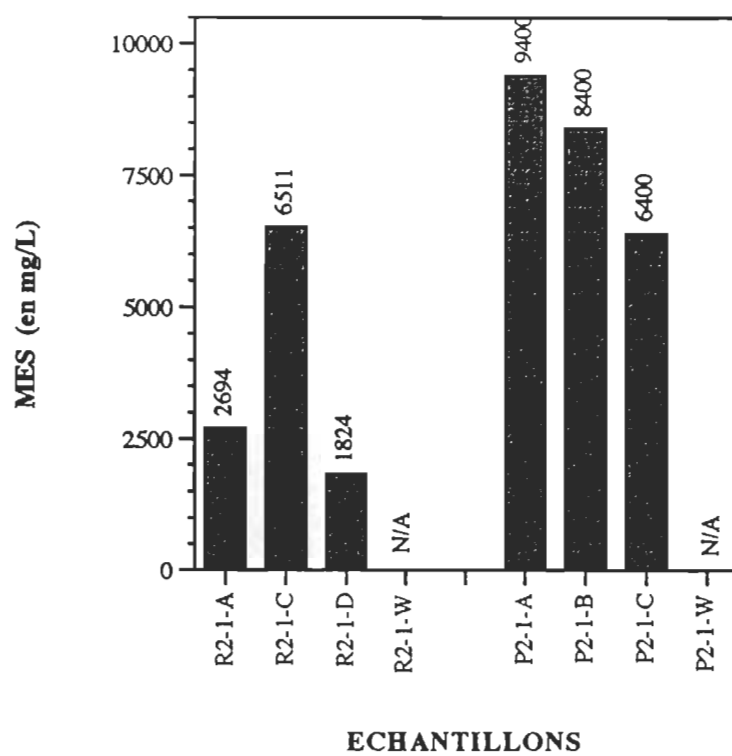


FIGURE 65. MES comparées pour les effluents de raffinage de PCTM-2.

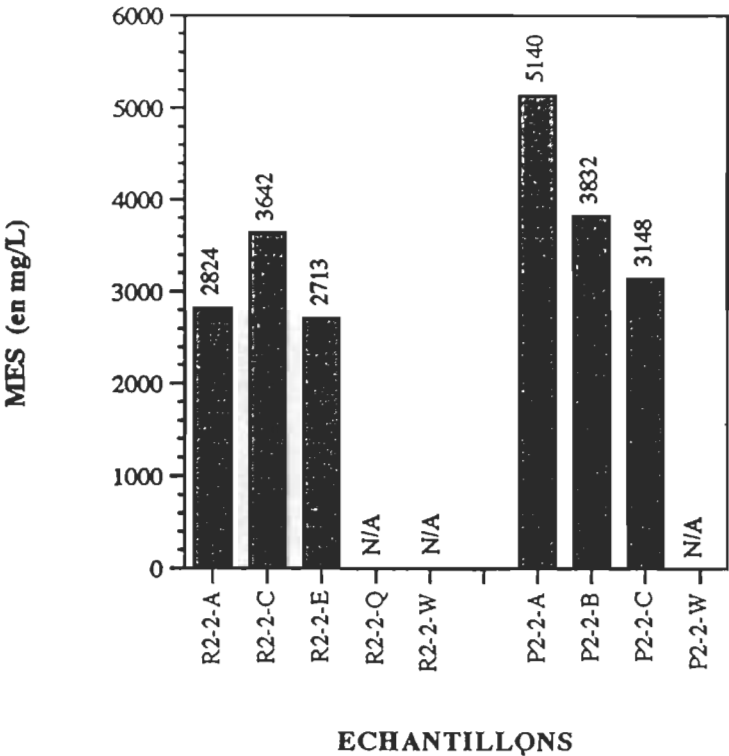


FIGURE 66. MES comparées pour les effluents de raffinage de PCMS.

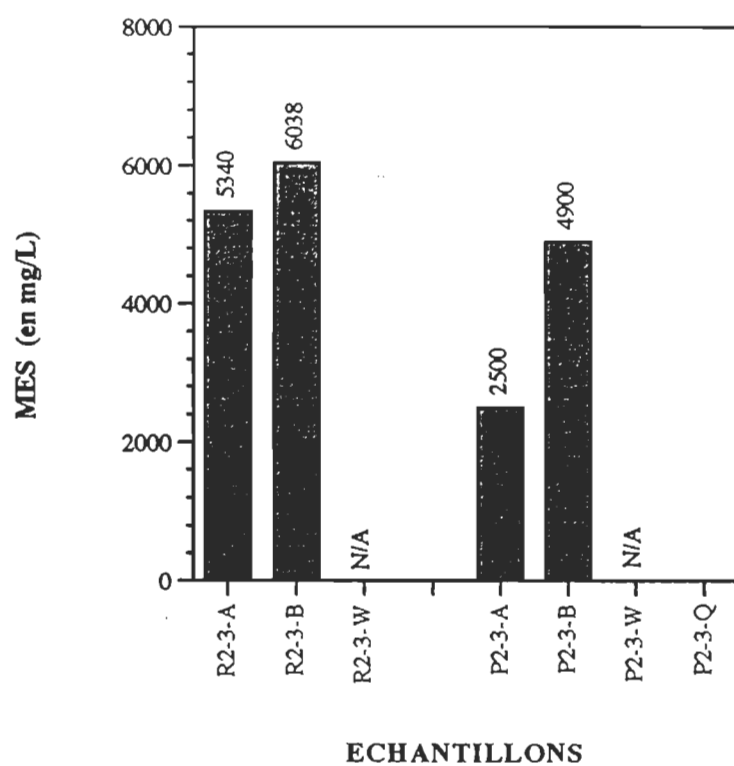


FIGURE 67. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PTM.

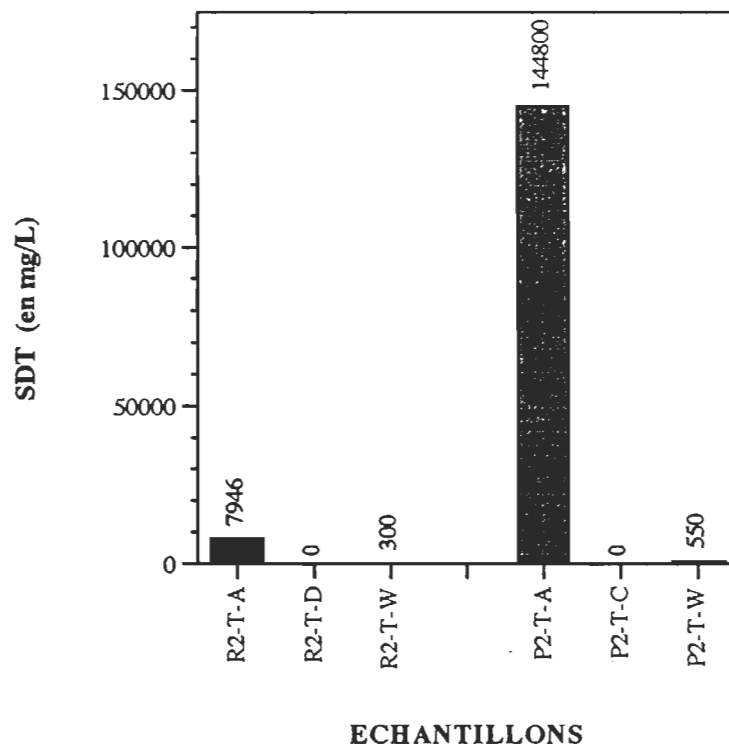


FIGURE 68. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCTM-1.

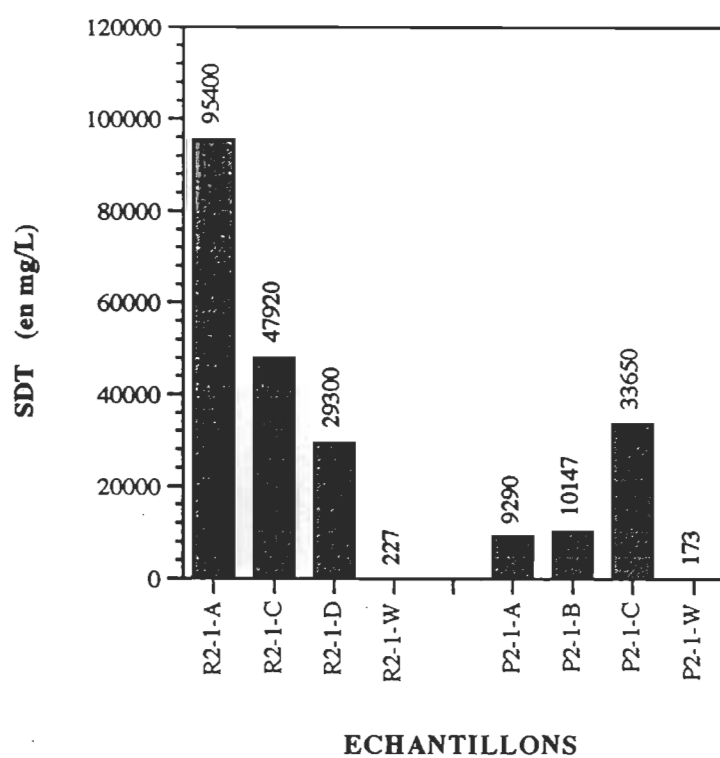


FIGURE 69. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCTM-2.

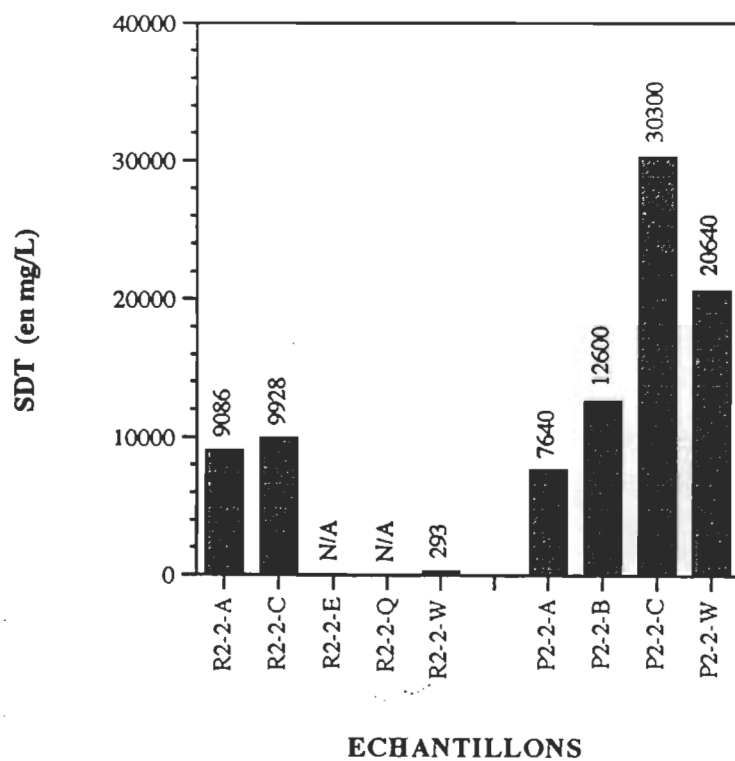


FIGURE 70. SDT comparés pour les effluents de raffinage de PCMS.

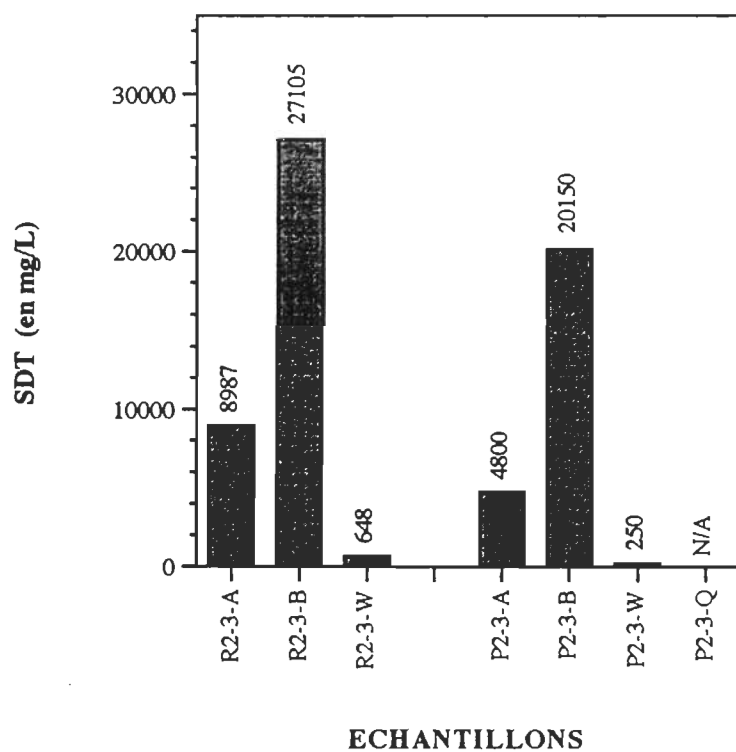


FIGURE 71. Toxicité comparée pour le procédé PTM.

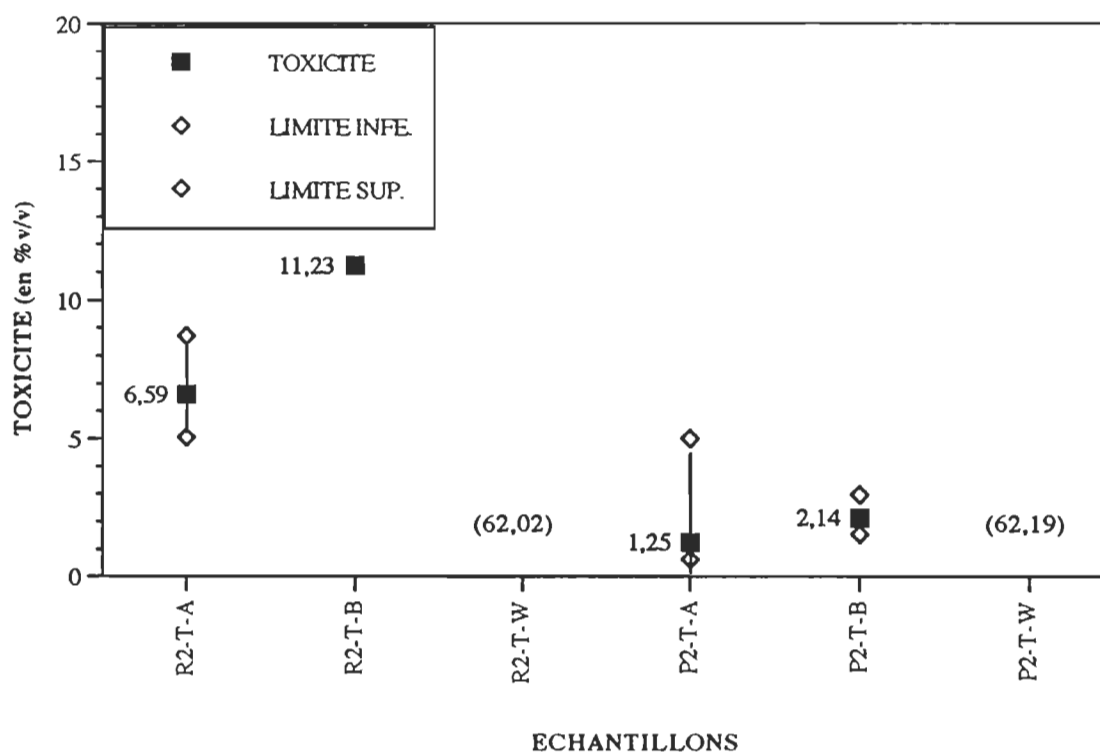
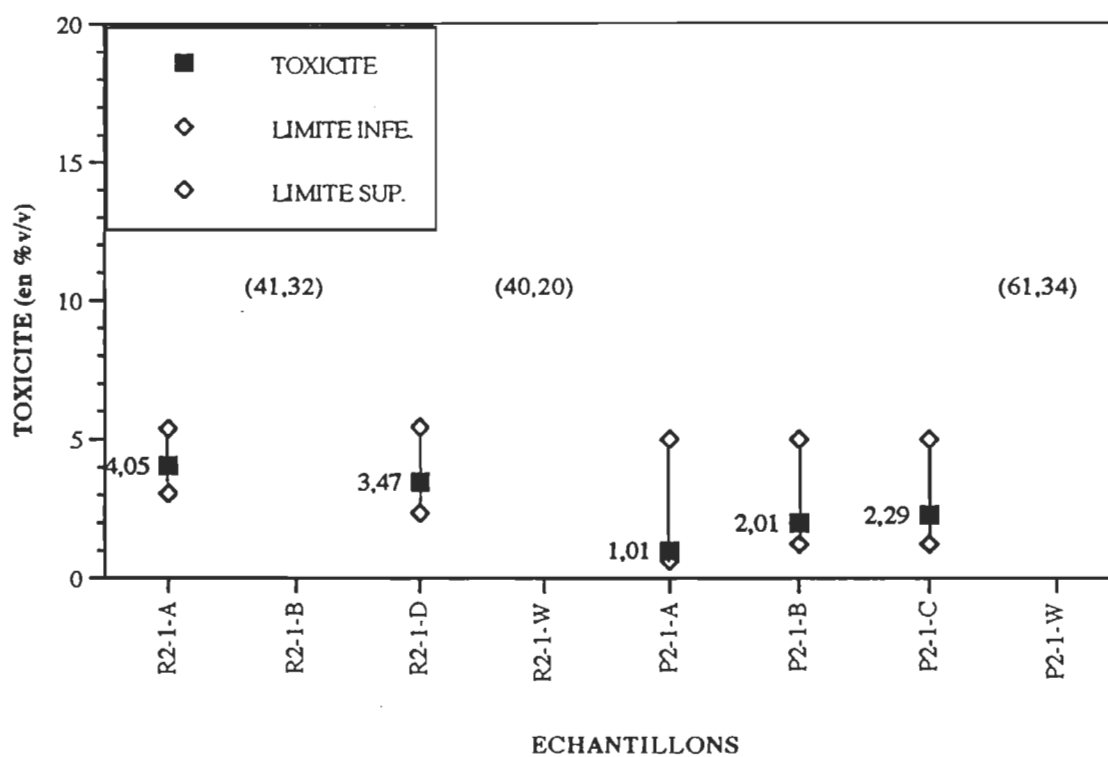


FIGURE 72. Toxicité comparée pour le procédé PCTM-1.



Par conséquent, les toxicités associées aux effluents de raffinage de PTM et de PCTM-1 pour le pin gris sont plus toxiques, hormis pour les eaux de lavage des pâtes qui sont du même ordre de grandeur (voir aussi tableau 15, p.66). A noter cependant que la toxicité observée pour les eaux de lavage des pâtes n'est qu'une approximation compte tenu que nous avons fait face à un manque d'échantillon pour effectuer des mesures plus précises.

5.3.1.6 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Dans le cas du dosage des acides résineux et gras, si nous comparons les concentrations totales c.-à-d. la somme de toutes les concentrations pour les acides résineux et gras mesurés pour un échantillon, nous remarquons, dans le cas des PTM à la figure 73, que les concentrations pour les effluents de pin gris sont de beaucoup supérieures à celles du mélange de référence, que ce soit à l'alimentation ou après l'étuvage. Tout comme pour la toxicité, les valeurs mesurées pour les eaux de lavage de la pâte sont cependant du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, on observe une diminution en acides résineux et gras de l'alimentation vers les eaux de lavage.

Dans le cas des PCTM-1, les valeurs indiquées à la figure 74 permettent d'observer que les deux pâtes possèdent le même comportement c.-à-d. une forte concentration à l'alimentation suivie d'une baisse après la première imprégnation (qui est à 15% de la charge) puis une remontée après la seconde imprégnation (à 85% de la charge). Finalement, les concentrations mesurées dans les eaux de lavage diminuent de façon drastique au point d'être négligeables par rapport aux concentrations mesurées dans les étapes précédentes.

Ainsi les concentrations totales en acides résineux et gras pour le pin gris et le mélange de référence suivent le même comportement mais les résultats pour le pin gris sont de loin supérieurs à ceux du mélange de référence. Tout comme pour la toxicité, les résultats observés pour les eaux de lavage sont cependant du même ordre de grandeur.

5.3.1.7 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

Pour les substances extractibles par le dichlorométhane dans le cas des effluents de raffinage, nous pouvons remarquer à la figure 75 que les valeurs sont encore une fois supérieures dans le cas des pâtes écruées et lavées de pin gris; les différences observées avec le mélange de référence pouvant être expliquées par le vieillissement du pin gris.

FIGURE 73. Composition comparée en acides résineux et gras pour la PTM (en concentration totale).

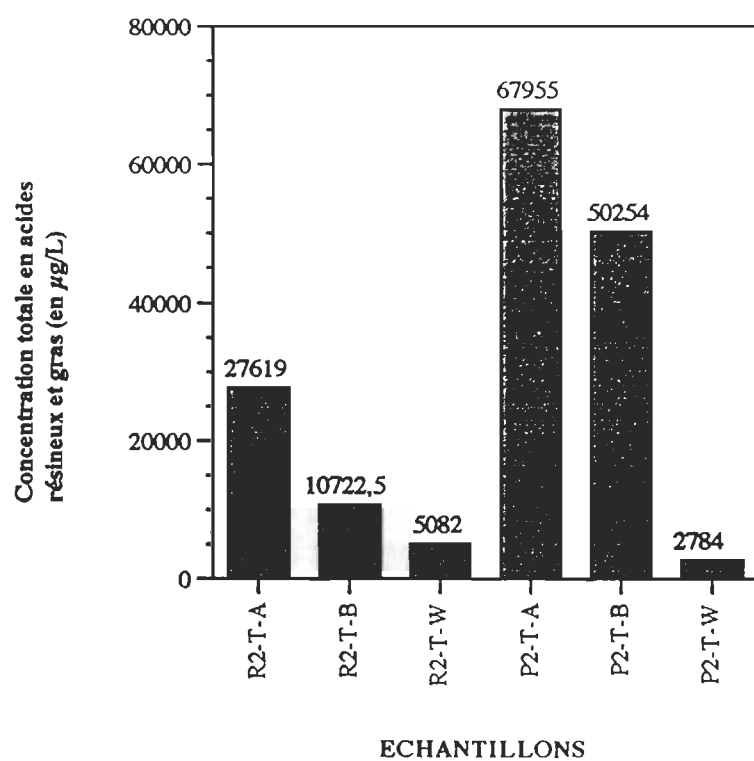


FIGURE 74. Composition comparée en acides résineux et gras pour la PCTM (en concentration totale).

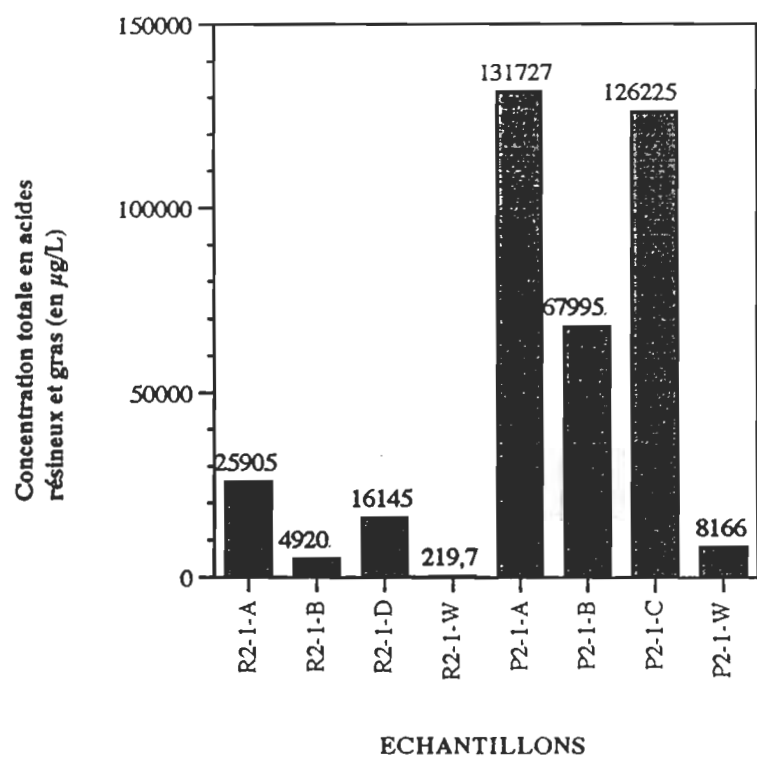


FIGURE 75. Comparaison des substances extractibles dans le dichlorométhane pour les effluents de raffinage.

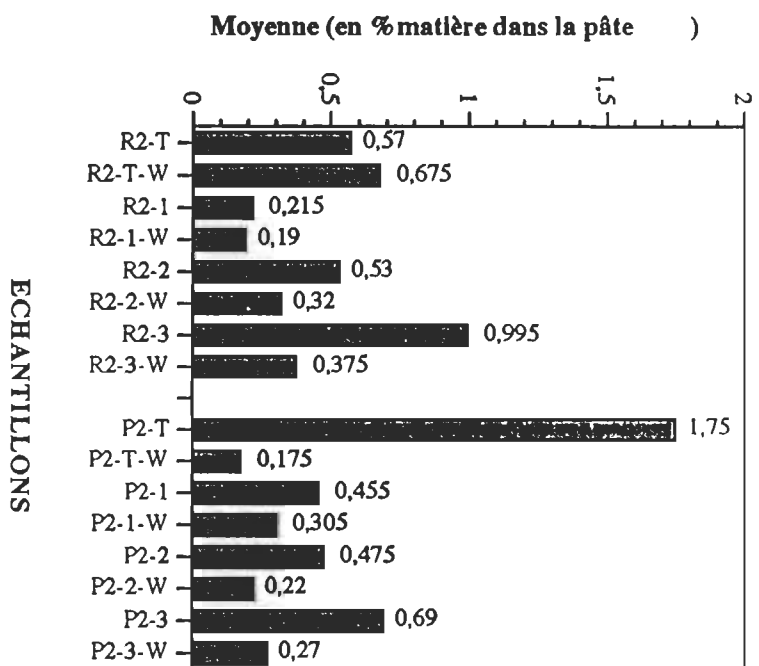
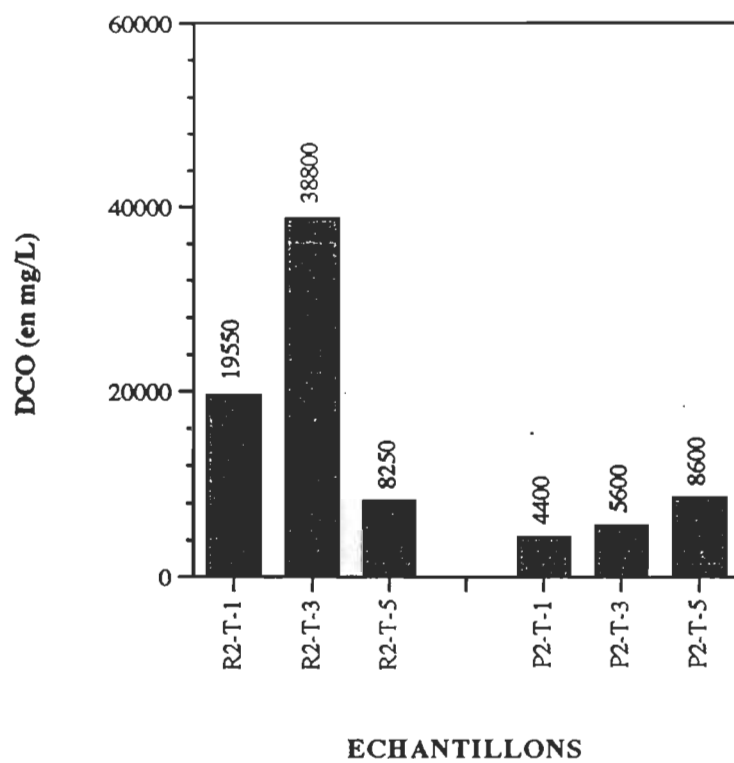


FIGURE 76. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PTM.



5.3.2 Effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène:

5.3.2.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Les valeurs pour la demande chimique en oxygène des effluents de blanchiment de pin gris sont toujours inférieures à celles du mélange de référence, que ce soit pour les PTM (figure 76), les PCTM-1 et PTCM-2 (figures 77 et 78) et les PCMS (figure 79). Cependant, on remarquera que les DCO mesurées suivent les comportements attendus et que les valeurs de DCO pour le pin gris sont proportionnelles à la charge de peroxyde d'hydrogène appliquée et de la sévérité des conditions de raffinage (excepté pour la PCMS pour les raisons énoncées précédemment).

5.3.2.2 Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Tout comme nous l'indiquions à la section 5.3.1.2, les interprétations à donner aux valeurs de la DBO₅ doivent être prises avec réserve compte tenu des problèmes rencontrés.

Ainsi, tant pour les PTM (figure 80), les PCTM-1 et PTCM-2 (figures 81 et 82) que les PCMS (figure 83), on remarquera que les valeurs de DBO₅ mesurées sont toujours égales ou inférieures à celles du mélange de référence. Cependant, lorsque nous comparons séparément les valeurs avec les DCO correspondantes, on voit que les DBO₅ mesurées pour le pin gris sont inversement proportionnelles aux charges de peroxyde d'hydrogène appliquées (sauf dans le cas de la PTM où les DBO₅ mesurées sont supérieures aux DCO ce qui indique un problème).

5.3.2.3 Solides dissous totaux (SDT)

Dans le cas des solides dissous totaux, les valeurs pour le pin gris sont systématiquement inférieures à celles du mélange de référence alors que les STD sont proportionnelles à la charge appliquées en peroxyde d'hydrogène (voir figure 84 pour les PTM, les figures 85 et 86 pour les PCTM-1 et les PTCM-2 ainsi que la figure 87 pour les PCMS).

5.3.2.4 Toxicité

Les résultats de toxicité des effluents de blanchiment indiqués au tableau 16 sont repris à la figure 88 afin de comparer les résultats obtenus en fonction des erreurs expérimentales. Ainsi, les résultats obtenus indiquent que les toxicités sont du même ordre de grandeur, les toxicités associées au pin gris étant cependant légèrement plus toxiques. Il semble donc ici que la toxicité associée aux effluents de blanchiment soit indépendante des essences utilisées.

FIGURE 77. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-1.

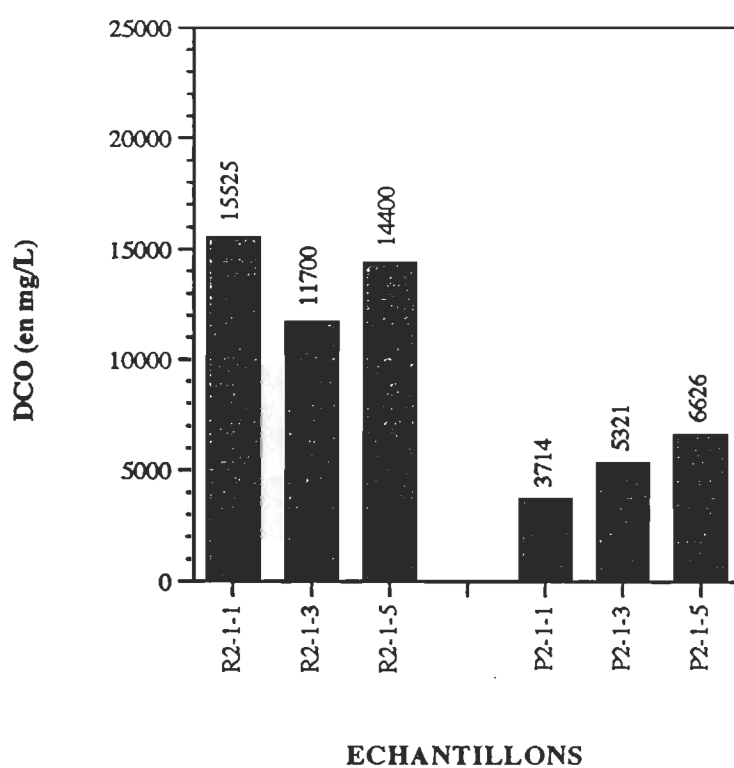


FIGURE 78. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-2.

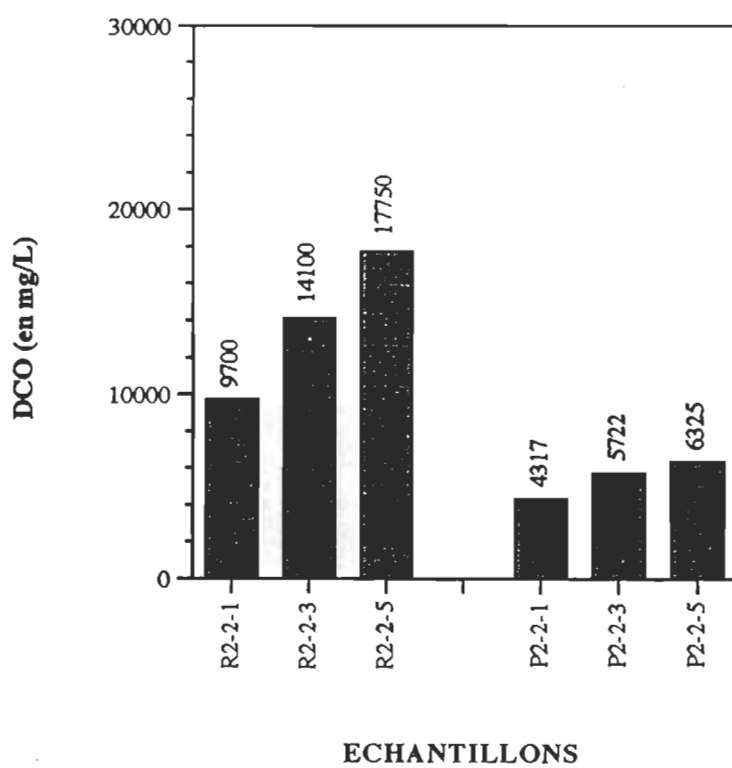


FIGURE 79. DCO comparée pour les effluents de blanchiment de PCMS.

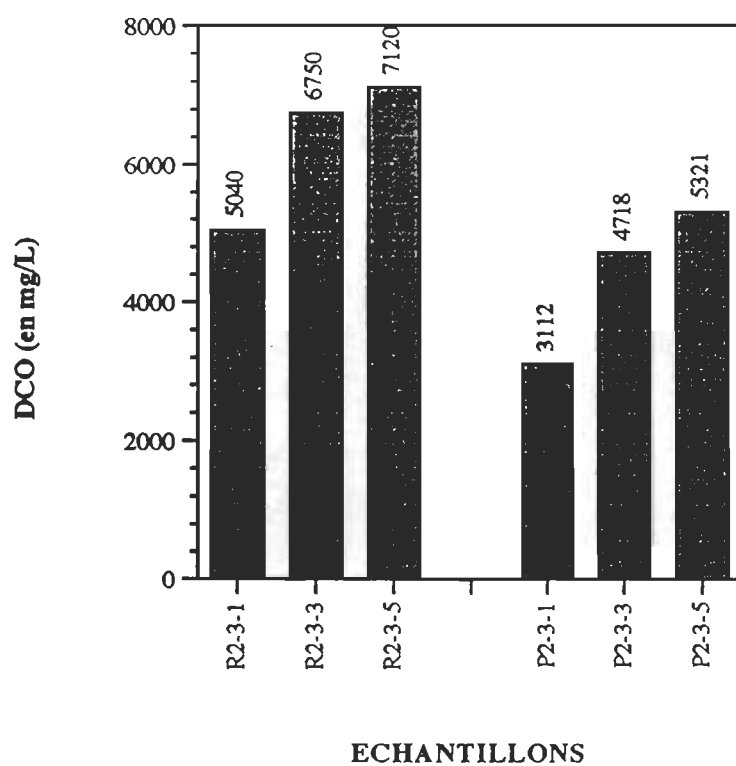


FIGURE 80. DBO₅ comparée pour les effluents de blanchiment de PTM.

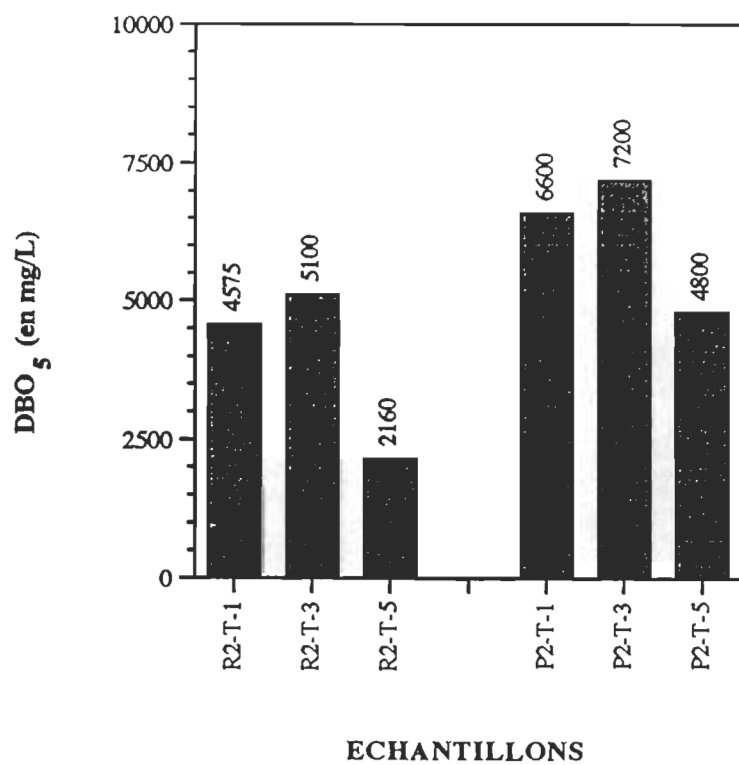


FIGURE 81. DBO₅ comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-1.

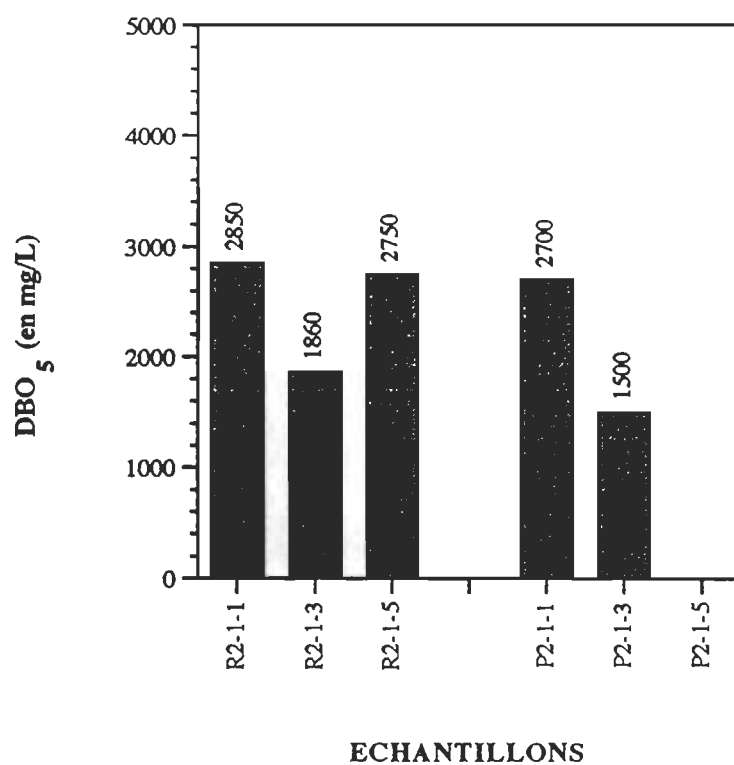


FIGURE 82. DBO₅ comparée pour les effluents de blanchiment de PCTM-2.

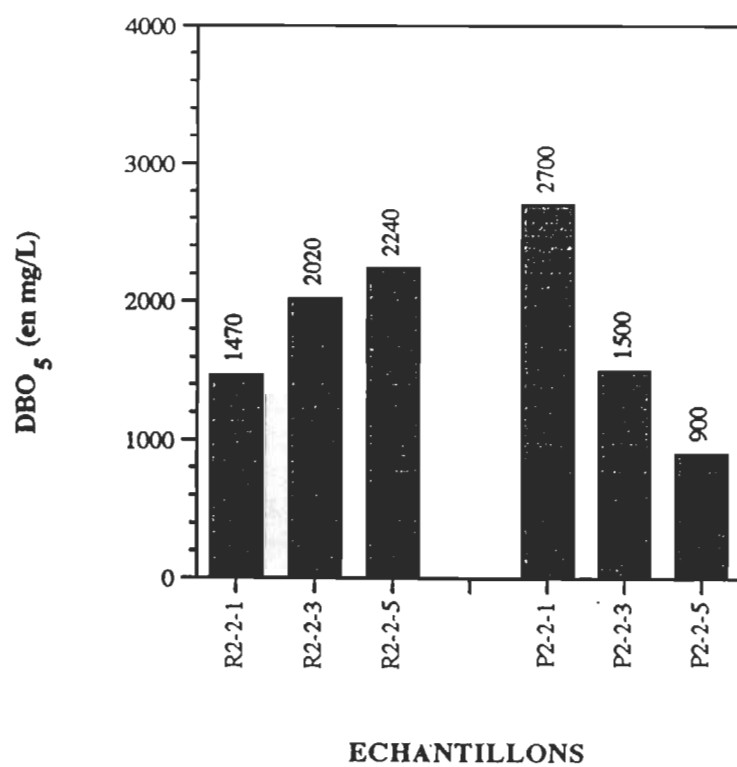


FIGURE 83. DBO₅ comparée pour les effluents de blanchiment de PCMS.

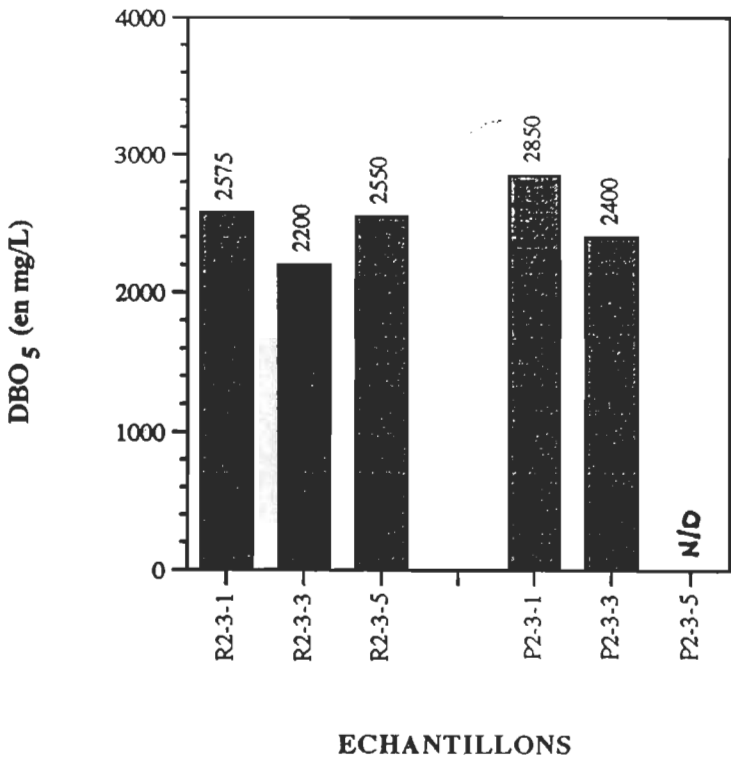


FIGURE 84. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PTM.

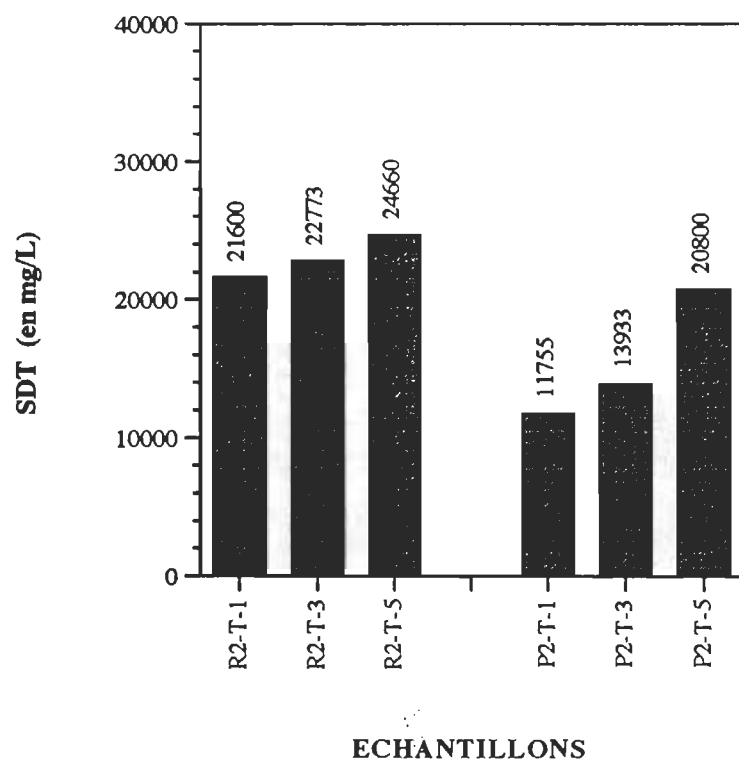


FIGURE 85. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCTM-1.

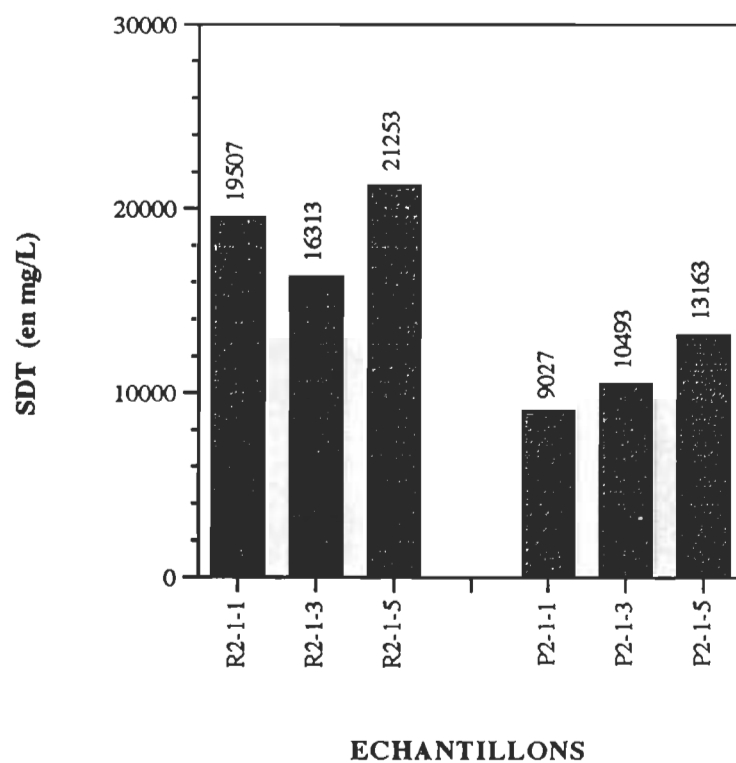


FIGURE 86. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCTM-2.

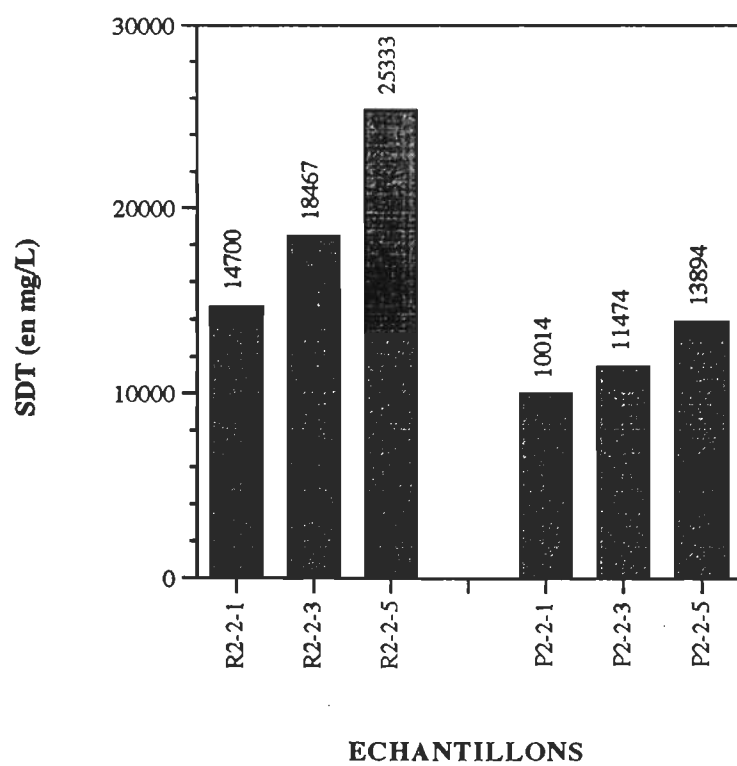


FIGURE 87. SDT comparés pour les effluents de blanchiment de PCMS.

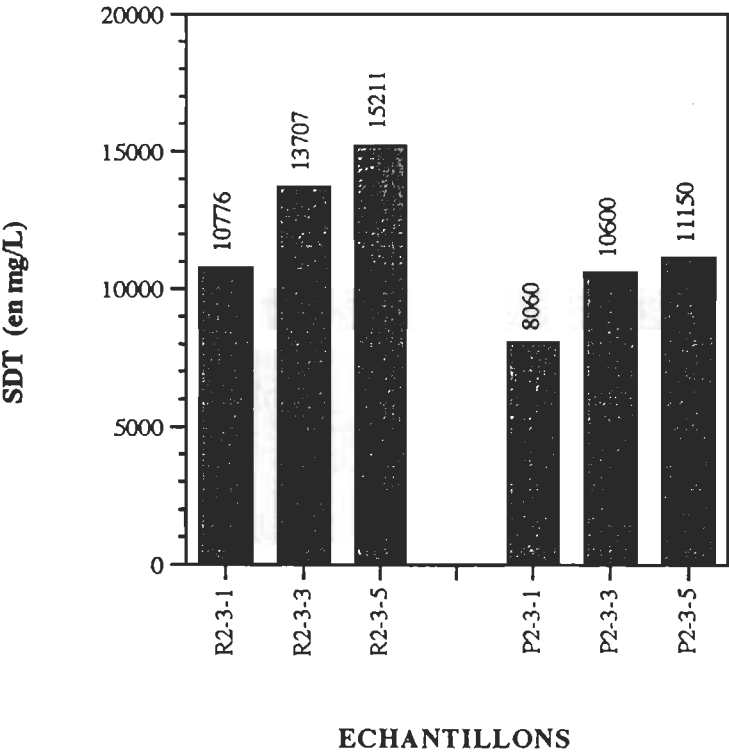
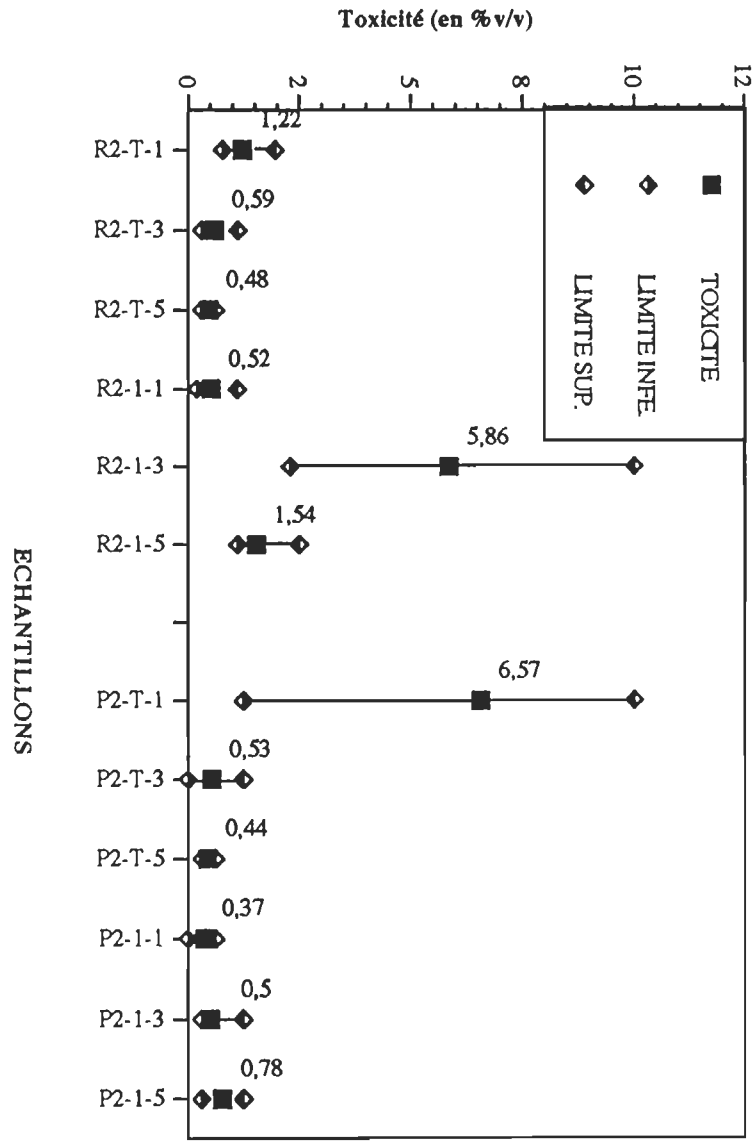


FIGURE 88. Toxicité comparée des effluents de blanchiment.



5.3.2.5 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Tout comme pour les effluents de raffinage (section 5.3.1.6), comparons les concentrations totales c.-à-d. la somme de toutes les concentrations pour les acides résineux et gras mesurés pour un échantillon, pour les effluents de blanchiment. A la figure 89, on remarque facilement que les quantités totales en acides résineux et gras sont de loin supérieures à celles mesurées pour le mélange de référence. De plus, cette figure montre bien que les quantités mesurées sont supérieures pour les PTM par rapport aux PCTM-1 et que les quantités qui se retrouveront dans les effluents liquides sont inversement proportionnelles à la charge de peroxyde d'hydrogène appliquée.

5.3.2.6 Extractifs au dichlorométhane (DCM)

Pour les substances extractibles par le dichlorométhane dans le cas des effluents de raffinage, nous avons aussi regroupé les résultats obtenus pour les deux essences à la figure 90. Il en ressort que les substances extractibles dans le dichlorométhane pour les pâtes de pin gris blanchies au peroxyde d'hydrogène sont supérieures dans le cas des PTM alors qu'elles sont sensiblement du même ordre de grandeur voire même légèrement inférieures aux valeurs obtenues pour le mélange de référence. Il semble donc que les différences obtenues peuvent aussi être expliquées par le vieillissement du pin gris..

FIGURE 89. Composition comparée en acides résineux et gras pour les effluents de blanchiment.

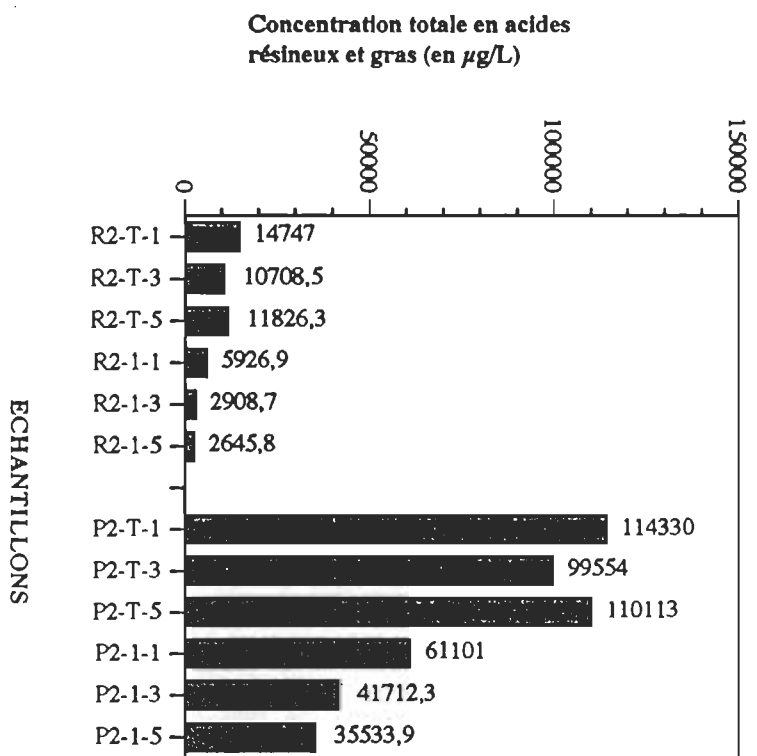
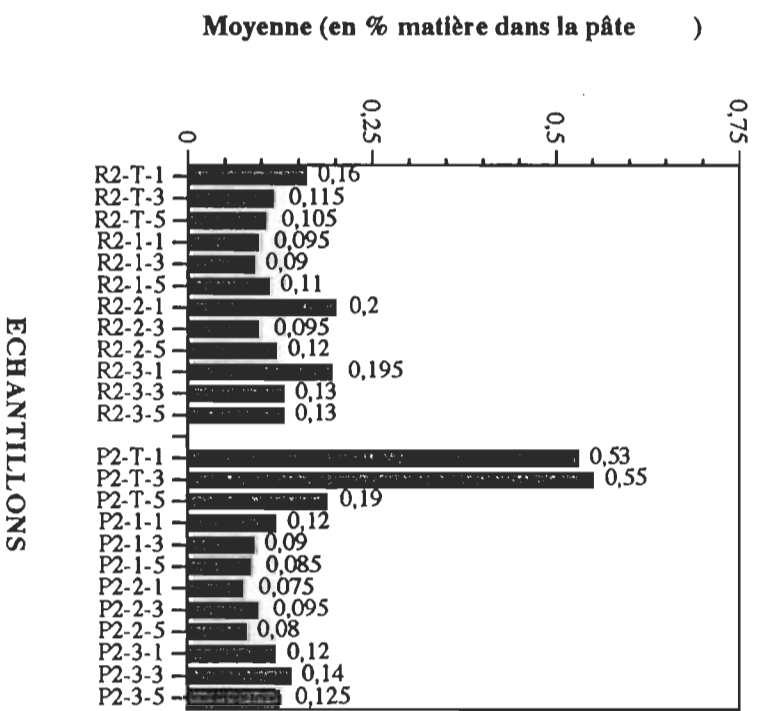


FIGURE 90. Comparaison des substances extractibles par le dichlorométhane pour les effluents de blanchiment.



6. CONCLUSIONS

A la lumière des résultats indiqués au chapitre précédent, il est possible de faire les constatations suivantes sur les sources de polluants lors des étapes de fabrication des pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques de pin gris.

Tout d'abord, le système ne permettait pas de recueillir suffisamment de vapeur pour obtenir des analyses valables pour ce rejet et ne permettait pas de mesurer précisément les débits. Il ne fut donc pas possible d'établir des bilans de masse complets: les données obtenues sont donc qualitatives et non quantitatives sur ce point.

De même, des problèmes au niveau de l'intoxication des bactéries utilisées pour l'essai de la DBO_5 ont résulté en des valeurs plus faibles. Il faut donc interpréter les résultats concernant ce paramètre avec une certaine prudence.

Finalement, le pin gris utilisé a subi un vieillissement qui se traduit dans les résultats analytiques des paramètres mesurés par des valeurs comparables ou inférieures contrairement à ce que nous aurions pu nous attendre: malgré tout, les résultats d'acides résineux et gras prouvent hors de tout doute que le pin gris génère des quantités supérieures de substances extractibles par le dichlorométhane: il est donc possible de diminuer la pollution produite par le pin gris par l'entreposage des copeaux.

En général, et indépendamment des caractéristiques chimiques et des erreurs expérimentales, nous observons le même comportement pour le mélange de référence et le pin gris pour les mêmes conditions de raffinage et de blanchiment pour un même paramètre.

Pour tous les paramètres, l'effet du temps de cuisson sur les concentrations dans les effluents est minime pour les PCTM. Dans le cas des PCMS, les valeurs sont toujours du même ordre de grandeur ou légèrement supérieures malgré des conditions plus sévères de raffinage: il est possible que les valeurs eussent été de beaucoup supérieures s'il n'y avait pas eu de limitations causées par le procédé d'échantillonnage.

Les effluents de raffinage génèrent plus de polluants que ceux de blanchiment en terme de pollution: il faudrait cependant reprendre en considération cette affirmation si

certaines de ces effluents étaient recyclés ailleurs dans le procédé. Quant à l'apport de la vapeur, des eaux de lavage des copeaux et des eaux de lavage des pâtes, il est négligeable par rapport au premier stade de raffinage.

Finalement, l'utilisation de la vis de compression après l'étuvage permet de retirer la majeure partie des substances contenues dans les copeaux.

6.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

Dans le cas de la DCO, les résultats indiquent qu'en tout temps, les valeurs mesurées pour les PTM, PCTM et PCMS de pin gris sont supérieures à celles du mélange de référence. Dans le cas de la PTM, les concentrations dans les eaux de lavage et le condensat de la vapeur sont négligeables par rapport à l'alimentation des copeaux. Pour les PCTM, ce sont les étapes d'imprégnation qui génèrent les plus hautes concentrations (notamment après la seconde imprégnation à 85% de la charge en sulfite). Même chose dans le cas de la PCMS où plus du double des concentrations sont générées après l'imprégnation des copeaux.

L'apport du blanchiment permet de constater que la DCO est proportionnelle à la charge de peroxyde d'hydrogène mais surtout aux conditions de raffinage qui régissent les quantités disponibles dans les pâtes écruées et lavées. Ainsi, les conditions de raffinage sont plus importantes que les conditions de blanchiment en terme d'apport de substances dans les effluents. De plus, il est à remarquer ici que les valeurs de DCO pour le pin gris blanchi sont toujours inférieures à celles mesurées pour le mélange de référence: il semble donc que le pin gris possède plus de substances susceptibles d'être dissoutes en cours de raffinage et que les quantités résiduelles sont du même ordre de grandeur que le mélange de référence.

6.2 Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

En ce qui concerne la DBO₅, les concentrations sont au moins de l'ordre du double dans le cas de la PTM et de la PCMS pour le pin gris alors qu'elles sont sensiblement du même ordre de grandeur pour les PCMS: ce paramètre est plus influencé par le vieillissement des copeaux de pin gris.

L'apport du blanchiment doit aussi être interprété avec réserve. Cependant, il est important de constater que les valeurs de DBO₅ du pin gris sont du même ordre de grandeur que pour le mélange de référence (toujours pour les effluents de blanchiment) et ce, indépendamment du type de pâte produite. De plus, les valeurs de DBO₅ sont inversement proportionnelles à la charge en peroxyde d'hydrogène.

6.3 Matières en suspension (MES)

Pour les MES, les valeurs obtenues (excepté pour la PCMS), sont au moins le triple que celles observées pour le mélange de référence. Cela confirme bien l'observation de Jossart ⁽¹⁾ qui faisait remarquer que les copeaux de pin gris offrait moins de résistance aux forces de cisaillement de sorte qu'il se défibre plus facilement et par conséquent qu'il produira plus de matières en suspension.

L'apport du blanchiment ne s'applique pas ici.

6.4 Solides dissous totaux (SDT)

Il est à remarquer que les SDT sont habituellement supérieurs aux valeurs de DCO mesurées indépendamment des types de bois et des conditions de raffinage. Les étapes les plus "productives" sont l'alimentation pour les PTM ainsi que la seconde imprégnation et le lavage pour les autres types de procédés.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes de pin gris produit des SDT proportionnels à la charge en peroxyde d'hydrogène appliquée mais inversement proportionnels au procédé de mise en pâte.

6.5 Toxicité

Pour la toxicité, les effluents de pin gris sont au moins six fois plus toxiques pour les PTM et trois fois plus toxiques pour les PCTM et ce, même si la toxicité associée au lavage de la pâte est du même ordre de grandeur que le mélange de référence.

La toxicité des effluents de blanchiment du pin gris est du même ordre de grandeur que celle du mélange de référence et est indépendante du procédé de mise en pâte. Il est possible que les valeurs auraient été plus basses avec des copeaux plus frais mais il semble que les valeurs obtenues soient des valeurs limites.

Le vieillissement des copeaux ainsi que le contrôle du pH des effluents sont les meilleures façons de diminuer la pollution produite lorsque l'on compare le pin gris et le mélange de référence. De plus, il serait possible de contrôler cette toxicité en ségréant les effluents de raffinage produits après l'étape d'étuvage.

6.6 Dosage des acides résineux et gras (ARG)

Le même comportement est observé dans le cas du dosage des acides résineux et gras. Malgré le vieillissement des copeaux de pin gris, on observe que les concentrations

totales sont au moins de trois à quatre fois supérieures et que la majeure partie des ARG est extraite à l'alimentation des copeaux ainsi qu'après les étapes d'imprégnation. Les quantités extraites lors du lavage des pâtes est pour ainsi dire négligeable par rapport aux étapes précédentes.

Les concentrations en ARG des effluents de blanchiment de pin gris permettent d'observer que les quantités seront dépendantes du type de procédé de mise en pâte et qu'elles seront inversement proportionnelles à la charge de peroxyde d'hydrogène appliquée.

Les concentrations en ARG diminuent peu entre le raffinage et le blanchiment mais les ARG sont quand même la principale classe de produits qui sera responsable de la toxicité des effluents de pin gris. A moins d'effectuer des étapes de blanchiment avec le chlore gazeux ou le dioxyde de chlore, il est donc plus important de se concentrer sur les effluents de pin gris produits lors des premières étapes de raffinage.

6.7 Substances extractibles par le dichlorométhane (DCM)

Les mesures des substances extractibles par le dichlorométhane dans les copeaux ainsi que les pâtes lavées et écruées montrent que plus de la moitié, voire les deux tiers, de ces substances sont extraites au cours des étapes de raffinage.

Les pâtes de pin gris blanchies contiendront beaucoup moins de substances extractibles que pour les pâtes écruées. De plus, les valeurs sont indépendantes de la charge en peroxyde d'hydrogène et du procédé de mise en pâte.

Finalement les concentrations de substances extractibles par le dichlorométhane sont indépendantes de la charge en peroxyde d'hydrogène et du procédé de mise en pâte.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Jossart, Daniel. Production de pâtes de pin gris à partir des procédés TMP et CTMP. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières. 100 pages (1987).
- 2 Barbe, M.C.; Rémillard, B. et Lapointe, M. Mise en pâte mécanique et chimicomécanique de pin gris. Conférence Technologique Estivale 1988: pp. 87-100 (1988).
- 3 Jossart, D.; Barbe, M.C.; Lapointe, M. et Law, K.N. Properties of Mechanical and Chemimechanical Jack Pine Pulps : I, Thermomechanical Pulps. 73e Congrès ACPP: pp. A197-A206 (1987). Montréal.
- 4 Jossart, D.; Barbe, M.C.; Lapointe, M. et Law, K.N. Properties of Mechanical and Chemimechanical Jack Pine Pulps : II, Chemithermomechanical Pulps. 1987 TAPPI Pulping Conference: (2) pp. 311-318 (1987). Washington, D.C.
- 5 Gagné, C.; Barbe, M.C.; Rémillard, B. et Lapointe, M. Properties of Mechanical and Chemimechanical Jack Pine Pulps : IV, Bleaching Studies. 75e Congrès ACPP: pp. B273-B284 (1990). Montréal.
- 6 Chrosciewicz, Z. Site Conditions for Jack Pine Seeding. The Forestry Chronicle, (66) 6: pp. 579-584 (Décembre 1990).
- 7 McClain, Keith M.; Armson, Kenneth A. New Strategies for New Forests in Eastern Canada. XIXe Congrès mondial de l'IUFRO: pp. 32-45 (1990). Montréal.
- 8 Hosie, R.C. Arbres indigènes du Canada (7e édition): pp. 50s, 72s et 88s. Service canadien des forêts (1972).
- 9 De Mers, F. Ecotoxicité des eaux de conditionnement du bois. Ministère de l'Environnement du Québec. 135 pages (Août 1991).
- 10 Hatton, J.V.; Hunt, K. Chemical Properties of Juvenile and Mature Wood From Second-Growth. 1990 Tappi Pulping Conference: pp. 861-871 (1990).
- 11 Wenzl, Hermann. The Chemical Technology of Wood: pp. 97, 100, 190 et 316. Academic Press, New York (1970).
- 12 Lavallée, H.-C. Aspects environnementaux des produits chimiques. Conférence Technologique Estivale 1988 - Séminaire sur l'environnement (1988).
- 13 Garceau, J.-J. et al. Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques. Association canadienne des Pâtes et Papiers (Section technique). Chapitre 7 - p.208, Chapitre 9 - pp.271s,275s (1989).

- 14 Deshayé, Richard et Mihelich, Walter G. Cuisson de différentes espèces pour une pâte de sulfite à très haut rendement. Conférence technologique estivale 1981: pp. B35-B42 (1981).
- 15 Nugent, H.M.; Allen, L.H.; Bolker, H.I. Effect of Seasoning on the Acetone Extractives Composition of the Wood from Black Spruce, Jack Pine and Trembling Aspen. CPPA-Trans. Tech. Sect., (3) 4: pp. 103-109 (1977).
- 16 Redmond, W.A.; Coffey, B.B.; Shastri, S.; Manchester, D.F. Non-Structural Chromophoric Substances in Jack Pine Wood and Pulp. Pulp and Paper Magazine of Canada, (72) 1: pp. 85-92 (1971).
- 17 Polcin, J.; Wayman, M.; Andersson, C.B. et Rapson, W.H. Sapwood and Heartwood Groundwood of Western Hemlock and Jack Pine. Part I. Influence of Extractives on Optical Properties. Pulp and Paper Magazine of Canada, (70) 11: pp. 91-98 (1969).
- 18 Polcin, J.; Rapson, W.H. Sapwood and Heartwood Groundwood of Western Hemlock and Jack Pine. Part II. Heat Stability of Extractives. Pulp and Paper Magazine of Canada (72) 10: pp. 84-90 (1971).
- 19 Ingruber, O.V.; Stradal, M. et Histed, J.A. Alkaline Sulphite-antraquinone Pulping of Eastern Canadian Woods. Pulp and Paper Canada, (83) 12: pp. 79-88 (1982).
- 20 Tay, C.H. et Imada, S.E. Chemimechanical Pulp from Jack Pine by Sulphite / Quinone Pulping. Journal of Pulp and Paper Science, (12) 3: pp. J60-J66 (mai 1986).
- 21 Tay, C.H.; Fairchild, R.S. et Manchester, D.F. Sulphite / Quinone Pulping Production of Chemimechanical Pulp from Jack Pine. Journal of Pulp and Paper Science, (10) 5: pp. J134-J139 (1984).
- 22 Tay, C.H., Fairchild, R.S. et Manchester, D.F. Jack Pine as Pulpwood for Newsprint Manufacture (Part I). The significance of fibre morphology and extractives. Canadian Wood Chemistry Symposium, Extended Abstracts: pp. 109-114 (1982). Niagara Falls.
- 23 Sinclair, G.D.; Dymond, D.K. The Effect of Alkaline Cooking Agents on Jack Pine Extractives. Pulp and Paper Magazine of Canada, (72) 7: pp. 78-81 (1971).
- 24 Gellerstedt, Goran; Pettersson, Ingegerd et Sundin, Stefan. Improved Brightness of CTMP by Defibration in the Presence of Sodium Sulfite and DTPA. Svensk Papperstidning, 86(8): pp. R204-R211 (1983).
- 25 Bambrick, D.R. The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition. Tappi Journal, (68) 6: pp. 96-100 (1985).
- 26 Tay, C.H., Fairchild, R.S. et Manchester, D.F. Jack Pine as Pulpwood for Newsprint Manufacture (Part II). Removal of Extractives During Ultra-High-Yield Pulping. International Symposium on Wood and Pulp Chemistry (Japan): volume 2: pp. 28-35 (1983).

- 27 Glasser, W.G. et Glasser, H.R. Softwood Lignin Model Structure. Holzforschung (28) 1: page 5 (1974).
- 28 Arnaud, P. Cours de chimie organique. Gauthiers-Villars, 12e édition, Paris.(1980): Chapitre 22- p.382s
- 29 Ontario Ministry of Environment. Scientific Criteria Document for Provincial Water Quality Objectives Development: Resin Acids: page 4 (mars 1987).
- 30 Lavallée, Henri-Claude. Les pâtes mécaniques et la pollution: un progrès ? Conférence technologique estivale 1988. 43 pages (1988).
- 31 Stenberg, L.E.; Norberg, G. Effluents from the Manufacture of Thermomechanical Pulps. Paperi ja Puu 10: pp. 652-658 (1977).
- 32 Lavallée, Henri-Claude. Résultats d'une campagne d'échantillonnage pour la DBO₅ et les MES au Québec en 1987 pour les fabriques de pâtes et papiers. Communication personnelle. 4 pages (1987).
- 33 Malinen, Raimo; Virkola, Nils-Erik; Turunen, Esko. Effluent Characterization and Treatment of Chemithermomechanical Pulping. Comptes rendus de l'EUCEPA -International Mechanical Pulping Conference -Stockholm (1985): pp. 267-273 (1985).
- 34 Wong, A.; Breck, D.; Costantino, J. TMP Effluents are Affected by Refining Conditions. Pulp and Paper Canada (81) 3: pp. T72-T76 (1980).
- 35 Laliberté, D.; Shallhorn, P.M.; Karnis, A. Comparison of TMP and CTMP Properties From Spruce and Pine Sawmill Chips. Pulp and Paper Canada (88) 3: pp. 94-100 (1987).
- 36 Cornacchio, L.-A. et Hall, E.R. Characteristics of CTMP Wastewaters. in Treatment of Chemithermomechanical Pulping Effluents (27 octobre 1988).
- 37 Urbantas, R.G. et MacEwen, H.D. Characterization of Effluents from CMP, CTMP and TMP of Black Spruce. 71e Congrès ACPP: pp. A213-A219 (1984). Montréal.
- 38 Turk, Sam; Novatec. Options for Treatment of CTMP Effluents in Treatment of Chemithermomechanical Pulping Effluents (27 octobre 1988).
- 39 Jarvinen, R.; Vahtila, M.; Mannstrom, B.; Sundholm, J. Reduce Environmental Load in TMP. Pulp and Paper Canada (81) 3: pp. T67-T70 (1980).
- 40 Sharpe, Patrick E. Environmental Impact of TMP, CMP and CTMP Effluents. Sprout-Bauer et Combustion Engineering (bulletin d'information).
- 41 Sayegh, N.N.; Azarniouch, M.K.; Prahacs, S. Study on the Recovery of Steam From Thermomechanical Pulping by Vapour Recompression. Pulp and Paper Canada (84) 5: pp. 42-48 (1983).

- 42 Suckling, Ian; Gifford, John S. et Pasco, Maria F. Origin of Effluent Toxicity From a Simulated BCTMP Process. Proceedings 1993 Tappi Environmental Conference: pp. 449-456 (1993).
- 43 Wong, A.; Breck, D.; Costantino, J.; Wearing, J. et Holder, D.A. A Method for the Evaluation of Effluent Quality of Various Mechanical Pulping Processes. 67e Congrès ACPP (1981). Montréal.
- 44 Wearing, J.T.; Huang, S.; Piggott, A.; Ouchi, M.D. et Wong, A. New White-water Management Strategies for Integrated Newsprint Mills. Pulp and Paper Canada (86)5: pp. T139-T145 (1985).
- 45 Breck, D.H.; Wong, A. Washing of Mechanical Pulps - An Approach for the Development of Effluent-Free Newsprint Mills. Pulp and Paper Canada (84) 5: pp. 51-56 (1983).
- 46 Chung, L.T.K.; Meier, H.P. et Leach, J.M. Can Pulp Mill Effluent Toxicity be Estimated from Chemical Analyses ? Tappi Journal (62) 12: pp. 71-74 (1979).
- 47 Leach, J.M.; Thakore, A.N. Toxic Constituents in Mechanical Pulping Effluents. Tappi Journal (59) 2: pp. 129-132 (février 1976).
- 48 Blaise, Christian; van Coillie, Raymond; Bermingham, Normand et Coulombe, Guy. Comparaison des réponses toxiques de trois indicateurs biologiques (bactéries, algues, poissons) exposés à des effluents de fabriques de pâtes et papiers. Revue internationale des sciences de l'eau (3) 1: pp. 9-17 (1987).
- 49 Vasseur, Paul; Férard, J.F.; Vial, J. et Larbaigt, G. Comparaison des tests Microtox et Daphnie pour l'évaluation de la toxicité aiguë d'effluents industriels. Environmental Pollution Series "A" (34) pp. 225-235 (1984).
- 50 Walden, Craig; McLeay, Donald et Monteith, Derek. Comparing Bioassay Procedures for Pulp and Paper Effluents. Pulp and Paper Canada (76) 4: pp. 68-72 (1975).
- 51 Nikunen, Esa et Miettinen, Veijo. Daphnia Magna as an Indicator of the Acute Toxicity of Waste Waters. Bull. of Environmental Contamination and Toxicology (35): pp. 368-374 (1985).
- 52 Tunstall, E.W. et Solinas, M. Daphnia pulex Pulls its weight in Pulp Mill Toxicity Tests. Pulp and Paper Canada (78) 4: pp. T93-T98 (1977).
- 53 Wong, A.I. Quality of Effluents from Mechanical Pulping Processes. Pulp and Paper Canada (78) 6: pp. T132-T136 (1977).
- 54 Maes, Michel. Les résidus industriels. Traitement-Valorisation-Législation (tome 1): pp. 322-325. Entreprise d'édition technique et de documentation. Paris (1975).
- 55 Metcalf et Eddy Inc. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse (2e édition). McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. Chapitre 3: pp. 82-104. McGraw-Hill Book Co., New York (1979).

- 56 Méthodes standards de l'A.C.P.P. Association canadienne des pâtes et papiers (1981).
- 57 Méthodes standards de T.A.P.P.I. Technical Association of Pulp and Paper Industry (1981).
- 58 Norme AFNOR (méthode T90-301) (1984).

**ANNEXE A:
DONNEES GLOBALES**

SITUATION	CODE	DEBIT (L/hre)	DCO (mg/L)	DBO5 (mg/L)	MES (mg/L)	STD (mg/L)	EXTRACTIBLES (±0,02%)	PRODUCTION (kg sec/hre)
	E2						0,94	
							0,92	
	S2						0,86	
	P2						3,22±0,4	
ALIMENTATION	R2-T-A	30,0±0,1	9167±142	1390±95	1360±50	7946±60	0,57	39,6±0,6
surplus éleveur	R2-T-B	2,4±0,1	587±5	240±30	125±4	429±27		
ESSORAGE	R2-T-C	N/A	520±80	N/A	0	N/A		
EAU ROBINET	R2-T-D	N/A	11±4	26±9	0	< 0		
LAVAGE PATE	R2-T-W	N/A	846±13	134±9	N/A	300±4	0,68	
BLANCHIMENT 1%	R2-T-1	N/A	19550±200	4575±525	N/A	21600±36	0,16	
BLANCHIMENT 3%	R2-T-3	N/A	38800±300	5100±600	N/A	22773±29	0,12	
BLANCHIMENT 5%	R2-T-5	N/A	8250±200 (?)	2160±120	N/A	24660±29	0,11	
ALIMENTATION	R2-1-A	23,0±0,5	10880±156	4800±600	2694±65	95400±300	0,22	38,4±0,8
surplus éleveur (1PS)	R2-1-B		2200±80	930±60	44±45	175760±200		
1°PS	R2-1-C	43±1	12493±208	5400±600	6511±322	47920±100		
2°PS	R2-1-D	37,8±0,8	19233±165	6200±650	1824±45	29300±400		
surplus éleveur (2PS)	R2-1-E	N/A	1320±80	N/A	N/A	50640±100		
6% SULFITE	R2-1-F	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A		
ESSORAGE	R2-1-G	(VOIR R2-T-D)	5040±80	N/A	N/A	67520±100		
LAVAGE PATE	R2-1-W	N/A	463±11	99±2	N/A	227±13		
BLANCHIMENT 1%	R2-1-1	N/A	15525±500	2850±500	N/A	19507±20	0,1	
BLANCHIMENT 3%	R2-1-3	N/A	11700±450	1860±340	N/A	16313±18	0,09	
BLANCHIMENT 5%	R2-1-5	N/A	14400±500	2750±500	N/A	21253±21	0,09	
ALIMENTATION	R2-2-A	26,3±0,7	11340±20	6000±300	2824±72	9086±51	0,53	29±1
surplus éleveur	R2-2-B	4,7±0,2	1147±54		215±19	764±41		
1°PS	R2-2-C	56±2	9700±400	4500±600	3642±71	9928±52		
surplus éleveur (1°PS)	R2-2-D	14,1±0,2	400±400		460±14	852±41		
2°PS	R2-2-E	46±1	17540±140	5400±600	2713±580	N/A		
surplus éleveur (2°PS)	R2-2-F	6,3±0,3	3440±40	N/A	636±19			

**ANNEXE A:
DONNEES GLOBALES**

SITUATION	CODE	DEBIT (L/hre)	DCO (mg/L)	DBO5 (mg/L)	MES (mg/L)	STD (mg/L)	EXTRACTIBLES (%)	PRODUCTION (kg sec/hre)
6% SULFITE	R2-2-J	N/A	2457±70	N/A	N/A			
VAPEUR	R2-2-Q	N/A	154±8		N/A			
LAVAGE PATE	R2-2-W	N/A	1380±95	360±60	N/A	293±40		
BLANCHIMENT 1%	R2-2-1	N/A	9700±450	1470±30	N/A	14700±215	0,2	
BLANCHIMENT 3%	R2-2-3	N/A	14100±475	2020±247	N/A	18467±125	0,1	
BLANCHIMENT 5%	R2-2-5	N/A	17750±500	2240±286	N/A	25333±2500	0,12	
**ALIMENTATION	R2-3-A	2,94±0,06*	10095±500	4500±600	5340±187	8987±370	1	51±1
1°PS	R2-3-B	42,8±0,2	19789±287	5700±602	6038±208	27105±344		
LAVAGE PATE	R2-3-W	N/A	336±79	92±16	N/A	648±12	0,38	
surplus étuveur	R2-3-Z	3,20±0,04			911±37			
BLANCHIMENT 1%	R2-3-1	N/A	5040±80	2575±425	N/A	10776±347	0,2	
BLANCHIMENT 3%	R2-3-3	N/A	6750±50	2200±500	N/A	13707±157	0,17	
BLANCHIMENT 5%	R2-3-5	N/A	7120±80	2550±600	N/A	15211±157	0,13	
ALIMENTATION	P2-T-A	23,4±0,1	13350	6263±363	8820±225	144800±9600	1,75	39,6±0,8
ETUVAGE	P2-T-B	21,7±0,1	11800±600	6877±684	9300±200	63400±227		
EAU ROBINET	P2-T-C	N/A	15	17±1	40±10	0		
LAVAGE PATE	P2-T-W	N/A	202±12	146±48	N/A	550±51	0,18	
BLANCHIMENT 1%	P2-T-1	N/A	4400*	6000±600	N/A	11755±68	0,53	
BLANCHIMENT 3%	P2-T-3	N/A	5600*	7200±600	N/A	13933±95	0,55	
BLANCHIMENT 5%	P2-T-5	N/A	8600*	4800±600	N/A	20800±109	0,19	
**ALIMENTATION	P2-1-A	31,1±0,8	10000±500	3900±600	9400±500	9290±290	0,48	23,4±0,9
1°PS	P2-1-B	40,4±0,8	10000±500	2550±600	8400±300	10147±80		
2°PS	P2-1-C	34,3±0,6	20000±400	4800±600	6400±200	33650±323		
surplus étuveur	P2-1-D	8,1±0,3	14225±1250	N/A	300±200	2530±90		
ESSORAGE PATE	P2-1-E	N/A	13500±250	2100±600	N/A	N/A		
LAVAGE PATE	P2-1-W	N/A	1500±100	59±5	N/A	173±7	0,2	
	P2	N/A	200±50	N/A	N/A	160±7		

**ANNEXE A:
DONNEES GLOBALES**

SITUATION	CODE	DEBIT (L/hre)	DCO (mg/L)	DBO5 (mg/L)	MES (mg/L)	STD (mg/L)	EXTRACTIBLES (%)	PRODUCTION (kg sec/hre)
BLANCHIMENT 1%	P2-1-1	N/A	3714±200	2700±600	N/A	9027±374	0,12	
BLANCHIMENT 3%	P2-1-3	N/A	5321±300	1500±600	N/A	10493±447	0,09	
BLANCHIMENT 5%	P2-1-5	N/A	6626±300	2200±600	N/A	13163±290	0,09	
ALIMENTATION	P2-2-A	22,5±0,6	15000±500	4100±800	5140±235	7640±80	0,48	24,0±0,8
1°PS	P2-2-B	57±2	25000±1000	3200±600	3832±223	12600±120		
2°PS	P2-2-C	39,9±0,7	125000±1500	5200±800	3148±122	30300±740		
<i>surplus éleveur</i>	P2-2-D	2,1±0,3	2500±200	N/A	N/A	N/A		
LAVAGE PATE	P2-2-W	N/A	1600±120	N/A	N/A	20640±33	0,22	
BLANCHIMENT 1%	P2-2-1	N/A	4317±200	2700±600	N/A	10014±94	0,08	
BLANCHIMENT 3%	P2-2-3	N/A	5722±300	1500±200	N/A	11474±327	0,1	
BLANCHIMENT 5%	P2-2-5	N/A	6325±300	900±600	N/A	13894±114	0,08	
ALIMENTATION	P2-3-A	33,5±0,5	11832±204	8183±1831	2500±200	4800±205	0,69	36±1
1°PS	P2-3-B	37,1±0,8	35904±350	8683±1822	4900±200	20150±220		
LAVAGE PATE	P2-3-W	N/A	1800±120	N/A	N/A	250±100	0,27	
CYCLONE	P2-3-Q	N/A	1530±102	N/A	N/A	N/A		
BLANCHIMENT 1%	P2-3-1	N/A	3112±200	2850±600	N/A	8060±93	0,12	
BLANCHIMENT 3%	P2-3-3	N/A	4718±300	2400±600	N/A	10600±93	0,14	
BLANCHIMENT 5%	P2-3-5	N/A	5321±300	ANNULÉ	N/A	11150±211	0,13	
N/A: Non applicable.								
*: Problèmes à l'alimentation.								