

N° D'ORDRE : 1101

ANNEE 1993

CONFIDENTIELLE 3 ANS

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE

LILLE FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

mention : Spectrochimie

par

**Alain LETURCQ**



**LE SILICATE DE SODIUM EN PAPETERIE  
ETUDE DE SON MECANISME D'ACTION PENDANT LA  
REACTION DE BLANCHIMENT ET DE SON INFLUENCE  
SUR LE RENDEMENT DES MACHINES A PAPIER**

SCD LILLE 1



D 030 261552 3

---

**NOM DU CANDIDAT :** LETURCQ Alain

---

**JURY :** Présidents : Monsieur WARTEL M., Université LILLE I.  
Monsieur FISCHER J. C., Université LILLE I.  
Rapporteurs : Monsieur LACHENAL D., CTP GRENOBLE.  
Monsieur SCHARFF J. C., Université LYON I.  
Membres : Monsieur CLEUET J. C., Papeterie STORA - FELDMÜHLE CORBEHEM.  
Monsieur TAVERNIER D., Papeterie STORA - FELDMÜHLE CORBEHEM.

---

**TITRE DE LA THESE :** Le silicate de sodium en papeterie.

Etude de son mécanisme d'action pendant la réaction de blanchiment et de son influence sur le rendement des machines à papier.

---

### RESUME

L'étude que nous avons menée a eu pour but de préciser le rôle du silicate de sodium dans la réaction de blanchiment et son influence sur le rendement des machines à papier.

En ce qui concerne la réaction de blanchiment, nous avons démontré que lorsque les teneurs métalliques deviennent négligeables, il est possible de supprimer le silicate de sodium sans grand préjudice pour la blancheur finale. Dans ce cas particulier, nous avons pu mettre en évidence un mécanisme de protection de l'anion perhydroxyle grâce à la formation d'orthosilicate qui retarde sa décomposition. Cet effet minoritaire peut prendre une importance économique considérable aux limites de la technologie de blanchiment. Néanmoins, dans des conditions industrielles classiques, le silicate de sodium est le garant de l'optimisation de la réaction de blanchiment et d'une très grande stabilité des résultats dans le temps. Ici, c'est son effet chélateur sur le manganèse qui prédomine.

Lors de cette étude, nous avons montré que le blanchiment modifie fondamentalement la structure des fibres en augmentant la demande cationique. L'utilisation de pâtes blanchies entraîne donc une profonde modification des équilibres chimiques sur les machines.

D'un point de vue papetier, le silicate ne peut expliquer à lui seul plus de dix pour cent du colmatage minéral des feutres. En revanche, les silicates d'aluminium ( kaolins ) et les silicates de magnésium ( talcs ) utilisés pour l'élaboration des saucés de couchage ont un rôle prépondérant à part égale avec les matières organiques.

Mais, il s'avère que le silicate de sodium diminue l'efficacité des agents cationiques dans la partie humide de la machine. L'optimisation des quantités introduites dans la liqueur et l'élimination d'une partie des résiduels en fin de réaction permettent de parer à cet inconvénient. De plus, cela donne la possibilité de diminuer la consommation des polymères cationiques.

---

Soutenance prévue le 23 Mars 1993

à 14 heures 30

Ministère des THESES

Amphithéâtre Salle des thèses

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE à la papeterie STORA - FELDMÜHLE de Corbehem en collaboration avec le laboratoire de chimie analytique et marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dirigé par Monsieur le Professeur WARTEL.

Je tiens à remercier Monsieur DELAROCHE, Directeur adjoint et Directeur technique de la papeterie, d'avoir autorisé la mise en place de cette convention.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur WARTEL et à Monsieur le Professeur FISCHER, son adjoint, qui ont permis, en acceptant que leur laboratoire soit associé à cette thèse, la réalisation de ce contrat industriel.

Je remercie tout particulièrement Monsieur CLEUET, Responsable du Service Fabrication des Pâtes de la papeterie, qui m'a accueilli au sein de son service. Je lui sais gré de m'avoir donné toutes les libertés possibles, ce qui a grandement facilité mon travail.

J'exprime ici ma plus profonde gratitude à Monsieur TAVERNIER, Docteur en biochimie et Responsable de fabrication, sans qui ce sujet n'aurait pu être mené à bien. Tout au long de ces années, j'ai pu profiter de sa grande expérience du blanchiment et de sa passion pour la recherche. Je le remercie vivement de toutes les heures qu'il a bien voulu m'accorder.

Je suis heureux de pouvoir compter parmi les membres du jury de la soutenance de la thèse Monsieur LACHENAL, Professeur à l'INPG et Responsable dans la recherche industrielle au CTP, spécialiste du blanchiment ainsi que Monsieur SCHARFF, Professeur au laboratoire de chimie minérale de l'Université Claude BERNARD, LYON I.

Je remercie Monsieur DELPRATO, actuellement Responsable de la qualité chez EUROPHOS, de nous avoir éclairés sur certains points concernant le silicate de sodium et d'avoir permis les analyses qui ont été faites au Centre de Recherche RHÔNE - POULENC.

Enfin, j'associe à ce mémoire tout le personnel des laboratoires de la papeterie pour sa disponibilité et son accueil.

# **INTRODUCTION**

L'origine du papier doit être cherchée en Chine vers le début du II<sup>ème</sup> siècle. Le procédé de fabrication qui mettait en oeuvre diverses matières végétales fut gardé secret jusqu'au VIII<sup>ème</sup> siècle, époque de la grande expansion des peuples musulmans. Le papier resta à peu près inconnu en Europe jusqu'aux Croisades, c'est à dire jusqu'au XI<sup>ème</sup> siècle. La France joua alors un rôle prééminent pendant de longues années. La technique occidentale fondée sur le chiffon de lin, de chanvre ou de coton est restée appliquée pratiquement sans changements pendant cinq cents ans. Les chiffons étaient alors triés, puis mouillés et entassés dans un local clos où ils se mettaient à fermenter. Quand ils étaient suffisamment attendris, ils étaient découpés en minces lanières avant d'être introduits, avec beaucoup d'eau, dans des "*piles*", bacs taillés dans une énorme poutre à l'intérieur desquels des maillets retombaient à intervalles rapprochés. Ce traitement avait pour résultat de réduire les chiffons en minuscules fragments, qui, se trouvant dispersés dans une grande quantité d'eau, donnaient naissance à une suspension fibreuse, la "*pâte*".

Cette pâte ainsi préparée était mise en feuilles au cours d'opérations ultérieures purement manuelles, dans lesquelles le rôle principal était tenu par un instrument appelé "*forme*". La forme papetière consistait en un cadre en bois fermé par un réseau de tiges et de fils associés à la manière d'un tamis.

L'expansion grandissante de l'imprimerie au XVIII<sup>ème</sup> siècle accrut dans une proportion considérable la consommation de papier, qui apparut de plus en plus comme une marchandise rare et chère. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs s'efforcèrent d'en améliorer la fabrication tant pour la pâte que pour la mise en feuilles. Le résultat en fut la construction de la première machine à papier en 1803, capable de former et sécher une feuille en continu que l'on pouvait bobiner.

Ces développements techniques, en augmentant la demande en matières premières, ont fait croître les coûts de celles-ci d'une manière

importante. Il fallait trouver un autre élément que le chiffon. Celui-ci fut trouvé vers le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle : c'est le bois. En effet, à l'image des chiffons, produits élaborés formés de cellulose pure, le bois se présentait comme un produit naturel dont la structure comprend des éléments celluloses intéressants. L'évolution fut rapide. Aujourd'hui, c'est la matière première principale en papeterie.

Qu'ils soient résineux, feuillus, tropicaux ou équatoriaux, les bois sont caractérisés par une structure basée sur trois substances typiques, à savoir la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

- la cellulose est un polymère naturel en longues chaînes linéaires ; elle représente 40 à 45% des bois résineux, 35 à 40% des feuillus.

- les hémicelluloses ont une structure analogue à celle de la cellulose mais leurs chaînes sont plus courtes et souvent ramifiées ; elles représentent 20 à 25% des bois résineux, 30 à 35% des feuillus.

- la lignine est une matière naturelle rigide à faible degré de polymérisation ; relativement instable, car non saturée, elle subit facilement l'action d'agents extérieurs ( lumière, produits chimiques, ... ) ; sa principale caractéristique papetière est son aptitude à se laisser dissoudre à chaud dans des solutions alcalines ou à réagir avec l'anhydride sulfureux ; elle représente 20% des bois résineux, 15 à 20% des feuillus.

En plus de ces trois constituants essentiels, les bois contiennent d'autres substances qui interviennent en quantités faibles ou très faibles mais qui influencent les traitements papetiers. Ce sont les matières résineuses, les matières minérales et les matières pectiques.

En outre, toutes les espèces contiennent des tanins à des taux plus ou moins importants.

A partir de ce bois, on fabrique deux grands types de pâte :

- l'une, composée essentiellement de cellulose, est appelée pâte chimique car elle est fabriquée en dissolvant les hémicelluloses et la lignine par des moyens chimiques.

- l'autre, qui préserve tous les constituants du bois, est appelée pâte mécanique car elle est obtenue par moyens des mécaniques.

Les pâtes recueillies à la sortie des appareils qui exécutent les derniers traitements ( blanchiment, lavage, épuration ) se présentent comme des suspensions de fibres dans une grande quantité d'eau. Elles sont directement envoyées sous cette forme liquide vers les machines à papier.

Les types de papier se distinguent les uns des autres :

- par la composition fibreuse : pâtes mécaniques ou chimiques, pâtes de résineux ou de feuillus, pâtes à haut ou à bas rendement, pâtes écruées ou blanchies.
- par la présence ou l'absence de charges minérales, ainsi que d'adjuvants internes ( amidon, colles, colorants, ... ).
- par le traitement superficiel : simple apprêt physique ou couchage.
- par la finition.

La papeterie STORA - FELDMÜHLE de CORBEHEM constitue l'unité la plus importante de France pour la production de papier couché ( capacité de production : 640 000 tonnes par an ) destiné aux magazines de toutes catégories et aux catalogues de vente par correspondance.

## CHAPITRE I LE BLANCHIMENT

### I - INTRODUCTION

Le papier couché est composé d'un support, ou feuille de base, fabriqué à partir de pâtes de fibres de bois, sur lequel on dépose, de chaque côté, une "*couche*", sorte de peinture qui confère au papier des aptitudes remarquables à l'impression.

La fabrication du papier comporte donc les phases suivantes :

- préparation des pâtes ( chimiques et thermomécaniques ).
- préparation des sauces de couchage.
- formation du support, couchage et finition.

La pâte chimique est importée du Canada et de Scandinavie. Elle est reçue sous forme de balles qui sont acheminées par péniches et wagons.

La pâte thermomécanique est préparée au moyen de plaquettes, fabriquées à partir des déchets de scierie, ou directement à partir de rondins de bois écorcés. Ces matières premières sont triées, lavées puis préchauffées afin de ramollir la lignine. Ensuite, elles subissent un défibrage progressif entre les deux disques de raffineurs sous pression.

La pâte obtenue, dite "*pâte écrue*" n'est pas blanche. Il est alors nécessaire, pour fournir les qualités recherchées, de blanchir cette pâte. Ceci est réalisé par contact avec une liqueur de blanchiment à base d'eau oxygénée.

En effet, parmi les constituants du bois, la cellulose et les hémicelluloses sont quasiment blanches alors que la lignine et certains composés aromatiques absorbent la lumière ultraviolette et un peu le visible (POLCIN J. et RAPSON W.H., 1971). C'est ce phénomène qui est à l'origine de la couleur du bois.

Dans la pâte thermomécanique, la lignine est entièrement conservée ou presque. De plus, des études ont montré que l'extraction des composés aromatiques par des solvants appropriés n'améliore que très faiblement la blancheur (POLCIN J. et RAPSON W.H., 1972). Ceci a alors conduit à penser que la présence de cette lignine était le premier facteur responsable de la coloration du bois (*Figure 1*). D'ailleurs, la pâte chimique, débarrassée de la majorité de la lignine, offre une blancheur très nettement supérieure.

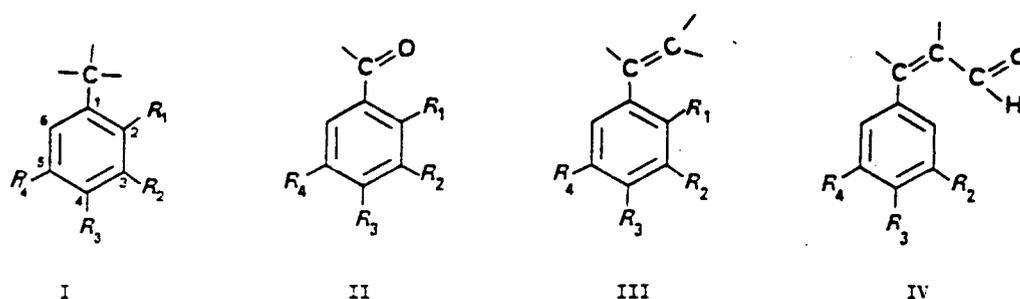


Figure 1 : Structures de base de la lignine et des groupements chromogènes.

Les molécules de base de la lignine n'absorbent pas dans le visible (POLCIN J. et RAPSON W.H., 1971). Cependant, des groupements chromogènes étant fixés sur la chaîne latérale, les molécules formées absorbent dans le bleu (*Figure 2*). D'autres extraits, résultant de la substitution de certains groupements (méthoxyles, cycles benzéniques, ...), amplifient le phénomène d'absorption et le déplacent vers le visible.

La lignine forme alors une structure très chromophorique (*Figure 3*).

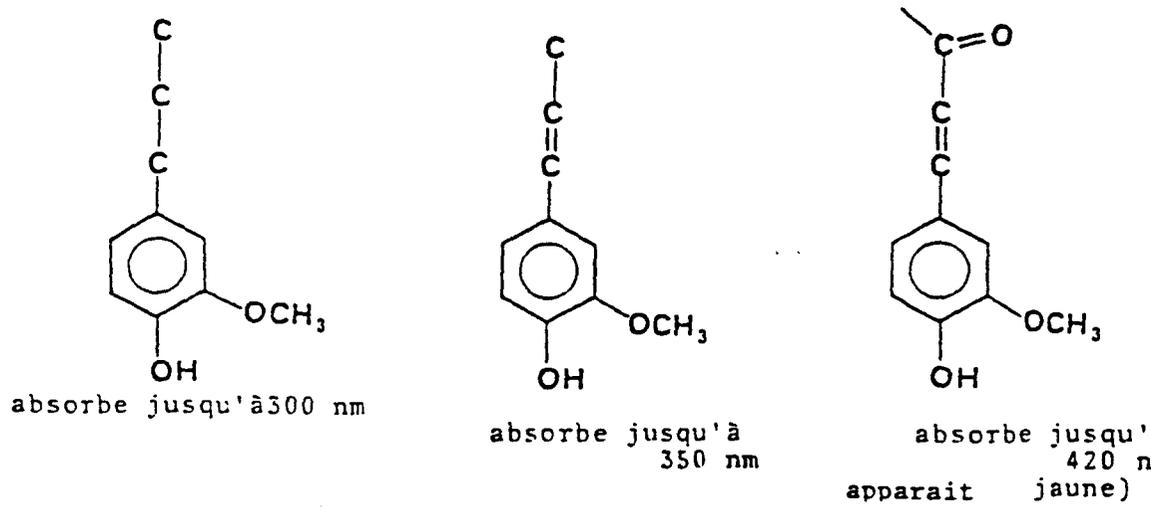


Figure 2 : Influence de la conjugaison sur la couleur du bois.

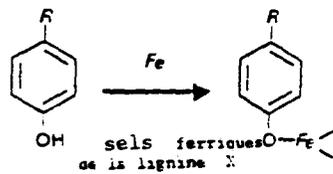
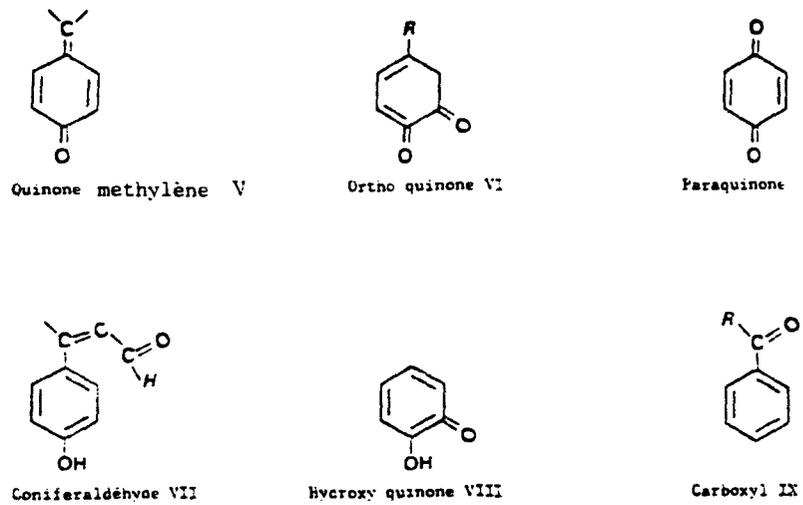


Figure 3 : Principaux groupements chromophores de la lignine.

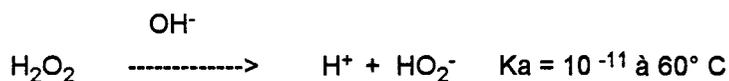
## II - PRINCIPE DU BLANCHIMENT

La blancheur a toujours été associée à la notion de qualité. C'est pourquoi, de nombreux efforts ont été accomplis au cours des âges pour améliorer cette propriété dans les produits papetiers. La seule méthode en usage jusqu'à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle intéressait le papier lui-même. Elle consistait à étendre les feuilles humides sur un pré. Les rayons ultraviolets du soleil provoquaient la formation d'oxygène naissant, qui détruisait in situ les composants colorés dont la présence altérait la blancheur du matériau. La découverte du chlore en 1774, suivie par la préparation de composés chlorés stables, inaugure l'ère du blanchiment chimique qui s'attaqua non plus au papier mais aux pâtes.

La seconde guerre mondiale, en fabriquant les peroxydes sur une échelle industrielle, mit à la disposition des usines à pâte une nouvelle et très intéressante famille d'agents de blanchiment.

On procède au blanchiment de la pâte à papier fabriquée à CORBEHEM par l'eau oxygénée en milieu alcalin. L'alcalinité est apportée en grande partie par la soude. Actuellement, c'est la seule technique qui répond le mieux aux exigences de blancheur. Elle ne présente pas de problèmes majeurs pour les faibles gains de blancheur. En revanche, aux limites de cette technologie, le pilotage de la réaction est des plus pointus et demande la connaissance et la surveillance de bons nombres de paramètres.

Dans ce procédé, la molécule de peroxyde d'hydrogène se dissocie selon le schéma suivant :



en formant l'anion perhydroxyle, qui par ses propriétés oxydantes exerce une action de blanchiment (ANDREWS D.H. et SINGH R.P., 1979) (*Figure 4*).

Route A :  $\alpha$  - carbon =  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>CHOH}$ ,  $\text{>CHOR}$ ,  $\text{>CH}_2$   
 Route B :  $\alpha$  - carbon =  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>CHOH}$ ,  $\text{>CHOR}$

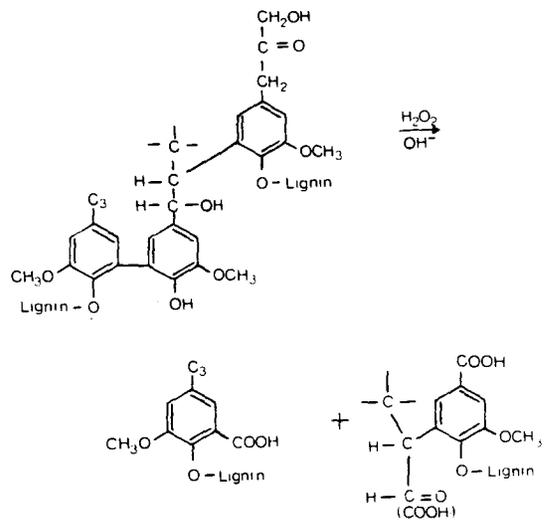
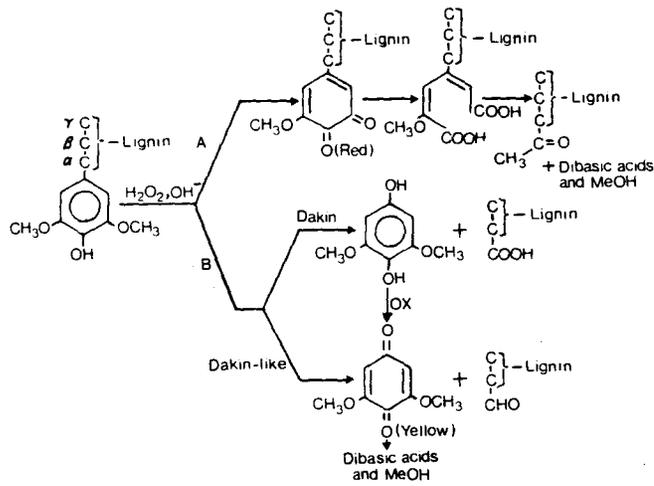


Figure 4 : Réactions entre la lignine et le peroxyde d'hydrogène pendant le blanchiment.

Lors du blanchiment de la pâte à l'eau oxygénée a lieu également une réaction de décomposition de la molécule de peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau selon un mécanisme d'auto-oxydation et d'auto-réduction ; cette réaction aboutit à des pertes inutiles, les molécules décomposées ne provoquant plus d'action de blanchiment et entraînant une dégradation de la pâte.

Sur le plan technologique, la réaction de blanchiment nécessite la confection d'une solution nommée liqueur de blanchiment, composée de soude caustique, de peroxyde d'hydrogène et de silicate de sodium, stabilisateur basique de l'eau oxygénée qui permet d'accroître son action.

### III - DEFINITION DE LA BLANCHEUR

C'est une grandeur exprimée en pourcentage, qui représente le rapport du facteur de réflexion diffuse du papier ( ou de la pâte ) observé sur le facteur de réflexion diffuse de l'oxyde de magnésium pur ; ce dernier, ainsi considéré comme référence, possède une blancheur de 100%.

Ces deux facteurs sont mesurés dans les portions bleue et violette du spectre, pour une zone de longueur d'onde aussi étroite que possible (réalisée par exemple avec un filtre interférentiel ) et centrée sur  $457 \pm 2.5$  nm.

Afin de pouvoir apprécier la blancheur d'une pâte, il faut réaliser une éprouvette dite "*formette*" dans le langage papetier. Après l'avoir pressée et séchée, on procède aux mesures de blancheur.

L'appareil de mesure utilisé est un ELREPHO, appareil fiable et normalisé (Annexe I).

La blancheur n'est évidemment pas la seule caractéristique mesurée sur la pâte ou le papier (Annexe II).

## CHAPITRE II HISTORIQUE DU SUJET

Comme nous venons de le voir, pour obtenir les différentes qualités de papier produites par la papeterie STORA FELDMÜHLE, une partie des pâtes à papier obtenues par défibrage nécessite un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en présence de soude et de silicate de sodium .

Jusque la fin des années 80, la pâte mécanique écrue était encore utilisée de façon abondante. La tendance actuelle vise à blanchir toute la pâte produite à différents degrés suivant les caractéristiques demandées et à adapter la blancheur de la pâte à celle du papier.

Il a été constaté que lors de l'utilisation de grandes quantités de ces pâtes blanchies sur des machines à papier très rapides, de nombreux problèmes apparaissent : encrassement des feutres, diminution de la rétention, précipités sur des matériels. Ces phénomènes attribués au silicate de sodium ont comme conséquence des coûts de nettoyage importants et surtout une baisse des rendements de la machine et de la qualité finale du papier.

Le développement de machines à papier toujours plus rapides et l'utilisation toujours croissante de pâte blanchie ont conduit le SERVICE PÂTES de la papeterie dirigé par Monsieur CLEUET à entreprendre l'étude de ce produit et de son milieu réactionnel afin d'améliorer les connaissances sur la chimie du blanchiment et de développer la qualité des pâtes produites.

L'étude comportera donc deux aspects : l'un chimique et l'autre papetier.

## CHAPITRE III FABRICATION ET APPLICATION

### I - INTRODUCTION

Les silicates alcalins sont des composés chimiques issus de l'association entre la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et les oxydes de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ou de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

Ils sont commercialisés sous trois formes :

- silicates vitreux, en morceaux, dits "*verres solubles*".
- silicates liquides.
- silicates en poudre dits "*silicates solubles*".

Seuls seront étudiés ici les silicates utilisés en papeterie, c'est à dire les silicates de sodium. Le procédé de fabrication est détaillé en annexe III.

### II - SILICATES VITREUX

#### II -1 *Fabrication* :

Elle se fait par fusion en four à bassin à 1300 - 1400 °C de mélanges en proportions définies de sable pur ( $\text{SiO}_2$ ) et de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), source de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Les silicates en fusion sont coulés, solidifiés par refroidissement et fragmentés. Ces opérations se font en continu.

## II - 2 Propriétés :

Les silicates vitreux, dits "*verres solubles*", sont en fait pratiquement insolubles dans l'eau à température ordinaire. Industriellement, leur mise en solution totale et rapide se fait en autoclave à 150 - 160 °C ( 5 à 6 bars ).

## III - SILICATES LIQUIDES

### III - 1 Fabrication :

Les silicates liquides sont obtenus par dissolution du vitreux en autoclave et réglage du rapport et du titre (Annexe IV). Ensuite, la solution est décantée ou filtrée selon l'utilisation envisagée.

Ce sont ces silicates qui sont utilisés en papeterie.

### III - 2 Caractéristiques :

Les silicates liquides se définissent soit par leur composition centésimale ( %SiO<sub>2</sub> et %Na<sub>2</sub>O ), soit par leur rapport R<sub>m</sub> ou R<sub>p</sub> et leur titre ( % de matières sèches ). Ces caractéristiques commandent les propriétés physico - chimiques : masse volumique, viscosité, pH.

Les caractéristiques des silicates de sodium vitreux et liquides de qualités courantes sont présentées en annexe V.

#### IV - PROPRIETES PARTICULIERES

##### *IV - 1 Effets de la température sur la viscosité :*

Lorsque la température d'un silicate s'abaisse, la viscosité augmente très rapidement et ce, d'autant plus que le rapport ou le titre sont élevés. Ce phénomène est réversible au-dessus de 5 °C ; au-dessous de 0 °C, les silicates prennent en masse. Dans la majorité des cas, ceci est irréversible.

##### *IV - 2 Sensibilité au surchauffage :*

Au contact des parois ou conduites surchauffées, il y a risque de prise en masse locale ( croutage ) avec formation irréversible de silice insoluble.

##### *IV - 3 Effets des réactifs à caractère acide :*

Les anhydrides et leurs acides, minéraux ou organiques, sous forme liquide ou gazeuse, mis en présence des silicates liquides en provoquent la décomposition avec formation de silice hydratée colloïdale ou gélatineuse insoluble.

#### V - APPLICATIONS PRATIQUES

Les applications des silicates de sodium, couramment appelés silicates de soude, sont nombreuses. Les plus importantes sont présentées ici :

- protection anticorrosive.
- détergence ( générateur d'alcalinité ).
- mise en forme des catalyseurs ( déflocculation ).
- consolidation des sols.
- peintures sans solvant ( dispersant ).

- colles pour carton.
- additif de dispersion.
- additif pour ciments.
- moules de fonderie
- stabilisation et encapsulation des cations métalliques.
- papeterie ( stabilisant du peroxyde d'hydrogène, agent mouillant et de flottation pour le couchage ).

## **VI - HYGIENE ET SECURITE**

Les silicates liquides ne sont pas classés dans la catégorie des produits dangereux ou toxiques.

Ce sont des produits alcalins.

En cas de contact accidentel, par projection sur l'épiderme, les muqueuses ou dans les yeux, procéder immédiatement à un lavage à grande eau.

Le port de lunettes et de gants est recommandé.

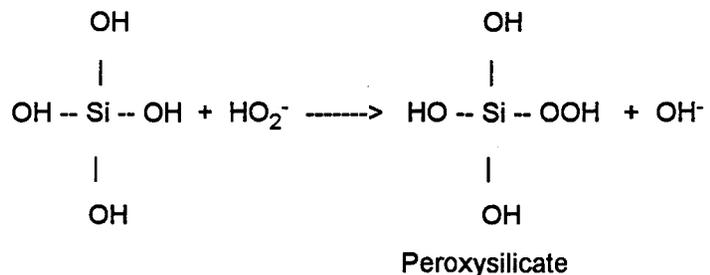
#### **CHAPITRE IV BIBLIOGRAPHIE SUR SES PROPRIETES**

En considérant l'aspect chimique de la réaction de blanchiment, on constate que dès 1905, le silicate de sodium était déjà utilisé comme agent stabilisant (SCHRÖTER H., 1968). Cette méthode est aussi ancienne que le blanchiment au peroxyde d'hydrogène lui-même. Aucune autre substance chimique ne s'est imposée jusqu'à présent, de sorte que pendant pratiquement un siècle, le silicate a pu compter comme un adjuvant indispensable au blanchiment à l'eau oxygénée. Outre l'avantage d'être très bon marché, il semblerait agir dans des directions différentes. Cependant, la lecture des publications parues sur le sujet montre qu'il n'apparaît pas de réel consensus, ceci allant même jusqu'à des contradictions notoires suivant les auteurs.

Selon l'opinion de certains chercheurs, le silicate de sodium interrompt les réactions radicalaires de décomposition de la molécule de peroxyde d'hydrogène et forme des persilicates qui augmentent l'effet blanchissant de celle-ci (PERMINOV E.D., 1976). Pour d'autres, il bloque l'action des ions des métaux à valence variable qui décomposent catalytiquement l'eau oxygénée et qui s'intègrent bien dans l'espace situé entre les chaînes de silicate et forment, avec les ligands, des structures spatiales bien déterminées.

Les deux hypothèses ne diffèrent que par l'interprétation du rôle du silicate de sodium en tant qu'inhibiteur. Dans le premier cas, il s'agit d'une inhibition classique et dans le second, d'une inhibition stérique. Pourtant, du point de vue de la recherche des substituts du silicate de sodium, équivalents pour le mécanisme de leur action, ces hypothèses sont loin d'avoir la même valeur. Si la première admet qu'il est envisageable de sélectionner à la place du silicate de sodium, tel ou tel inhibiteur des réactions radicalaires, ce qui pratiquement est toujours possible, la seconde exige qu'on sorte de la zone de réaction les ions des métaux de transition, ce qui représente une tâche complexe (PERMINOV E.D., 1976).

Dans une étude menée par BURTON (BURTON J.T., 1985), les complexes "*peroxysilicates*" préparés in situ se comportent d'une manière similaire aux mélanges normaux peroxyde/silicate. Rien n'indique clairement que de tels composés soient de meilleurs agents de blanchiment que les formulations standards. Cette stabilisation du peroxyde d'hydrogène, attribuée à la formation de peroxysilicates stables au cours du temps de blanchiment, découlerait du mécanisme suivant : attaque nucléophile de l'anion perhydroxyle sur le groupement silanol de l'acide silicique résultant du remplacement d'un des groupements hydroxyles du silicate de sodium (BLASCHETTE A.V., 1969).



Cependant, cette réaction est remise en cause par certains auteurs (COLODETTE J.L., 1989). En effet, elle impliquerait que la stabilité du peroxyde d'hydrogène dépend du pH, ce qui n'a pas été démontré. Selon ce schéma, plus la concentration en anions perhydroxyles est importante, plus on a formation de groupements hydroxyles d'où augmentation du pH.

La réaction entre le silicate et l'anion perhydroxyle a aussi été suggérée dans un contexte portant à controverse. Il y aurait alors formation d'un agent de blanchiment plus réactif que l'anion perhydroxyle lui-même : le peroxysilicate (RASKINA I.K., 1966).

Mais GRAHAM pense que la majorité du silicate utilisé pendant le blanchiment ne pénètre pas la paroi de la fibre (GRAHAM M.D., 1987). D'après ses conclusions, au moins 99.7% du silicate ajouté se retrouvent en dehors de cette paroi fibreuse. Cet état de fait pose clairement le problème du concept

même selon lequel les peroxysilicates contribuent de manière significative au blanchiment. Le raisonnement est le suivant :

- la paroi fibreuse blanchit uniformément en présence de peroxyde d'hydrogène.

- l'agent chimique responsable du blanchiment doit donc pénétrer la fibre pour l'uniformiser.

- donc les peroxysilicates, qui ne se retrouvent pas à l'intérieur de la fibre, ne sont pas les agents responsables du blanchiment.

On peut aussi conclure que les interactions silicate-lignine ne rendent pas la pâte plus réactive vis à vis d'une solution alcaline contenant du peroxyde d'hydrogène.

Dans les années 40, il a été suggéré que le silicate de sodium agit comme tampon dans les conditions du blanchiment à l'eau oxygénée (REICHERT J.S., 1949). Aucune recherche n'est apparue pour justifier cette affirmation avant les années 80. Une analyse menée alors par KUTNEY conclut que le silicate n'a pas d'effets tampon (KUTNEY C.W., 1984). Mais ALI donnera un avis contraire en concluant à une erreur d'interprétation de KUTNEY par rapport à ses résultats d'expériences. Plus tard, ALI apportera des éléments quantitatifs quant au pouvoir tampon du silicate de sodium (ALI T., 1986).

D'autres hypothèses évoquent la possibilité que le silicate de sodium soit un agent mouillant, donc il faciliterait le contact entre la liqueur et la pâte (SLOVE M.L., 1965).

Il pourrait également être considéré comme un passivateur de surface métallique (REICHERT J.S., 1965).

Bien qu'il soit très avantageux d'utiliser le silicate de sodium pour blanchir la pâte, il se peut qu'il ait une certaine action néfaste dans le processus de fabrication du papier. Des rapports d'analyses ont décrit le silicate comme étant la cause de dépôts sur la machine à papier et de marques sur la feuille. La durée de vie des feutres serait raccourcie et l'efficacité des agents de rétention et d'égouttage

réduite. Aucune publication confirmant de manière certaine ces accusations n'a été publiée mais un essai sur une machine à papier pilote conclut que le silicate ralentit l'égouttage, réduit la rétention des fines et diminue l'efficacité du séchage.

Le silicate est un produit anionique qui, dans une unité de blanchiment, accroît la charge anionique. Certains rapports restent assez vagues quant aux effets spécifiques du silicate sur les polymères. On suppose seulement qu'il a des propriétés néfastes en aval du blanchiment sur la partie humide de la machine et qu'il perturbe l'action des polymères cationiques qui sont très chers. Quand il est utilisé en grande quantité, il neutralise complètement l'amélioration de l'égouttage due à ces polymères.

A côté du silicate, on cite surtout dans la littérature, comme stabilisants du peroxyde d'hydrogène, les sels de magnésium et les phosphates. Il est bien possible d'améliorer la stabilité des solutions alcalines de peroxyde avec du sulfate de magnésium, mais ce composé reste sans influence sur le blanchiment de la pâte mécanique, contrairement au silicate. D'autre part, comme les nouvelles installations (notamment à CORBEHEM) ont supprimé le stockage préalable de la liqueur, la stabilisation par le sulfate de magnésium ne s'impose plus.

Il y a eu de nombreuses tentatives pour trouver des substances qui agissent de la même façon que le silicate. Pour cela, on a pensé en premier lieu à des produits qui peuvent fixer les ions des métaux lourds sous une forme complexe. Dans cette catégorie, on connaît l'acide nitriloacétique (NTA), l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et l'acide diéthylènetriaminopentacétique (DTPA). Mais ces agents complexants se sont montrés nettement inférieurs au silicate pour la stabilisation de la réaction de blanchiment.

La technique actuelle consiste à faire un prétraitement en ajoutant l'agent complexant (le DTPA à CORBEHEM) à la pâte écrue. Mais cette solution ne permet en aucun cas de supprimer complètement le silicate de sodium pendant le blanchiment.

Enfin, on peut signaler que certains articles attestent le fait que la quantité de silicate à introduire dans la liqueur de blanchiment est fonction de la siccité de la pâte pendant la réaction mais ne dépend pas de la température bien que les effets du silicate de sodium soient moins évidents pour des températures élevées (ALI T., 1986 ; ALI T., 1988).

Le problème du silicate est donc double :

- d'une part il s'agit de comprendre son rôle exact pendant le blanchiment : pourquoi semble-t-il indispensable ? Comme le montre ce chapitre, les explications ne manquent pas mais elles ne sont pas toujours en accord les unes avec les autres.

- d'autre part, une fois la réaction de blanchiment terminée, que devient ce produit ? Quelle est son action sur les agents cationiques intervenant dans la fabrication du papier ?

Autant de questions auxquelles nous allons tenter de répondre. Mais avant de commencer l'étude proprement dite du silicate de sodium, nous nous proposons de faire le point sur les différents paramètres du blanchiment des pâtes à papier en comparant la conception que nous en avons à CORBEHEM à celle développée dans la littérature.

## **CHAPITRE V THEORIE DU BLANCHIMENT**

### **ETUDE COMPARATIVE**

En plus de la quantité de peroxyde d'hydrogène, une réaction de blanchiment dépend de plusieurs paramètres : l'alcalinité, la siccité, le prétraitement de la pâte, la température, le temps de contact et enfin, le nombre de stades de blanchiment. Le but de ce chapitre est de préciser ces différents points par une comparaison entre la bibliographie et la conception que nous en avons sur le site de CORBEHEM. Il faut garder à l'esprit que notre objectif est d'obtenir ici des blancheurs les plus élevées possibles avec un minimum de produits chimiques et d'énergie selon d'évidentes considérations économiques et de qualité.

#### **I - BIBLIOGRAPHIE**

##### *I -1 Prétraitement de la pâte :*

Le peroxyde d'hydrogène est rapidement décomposé par les métaux de transition tels que le manganèse, le fer et le cuivre. Un traitement adapté est donc nécessaire afin de minimiser leurs effets. L'agent complexant le plus couramment employé est le DTPA. Son efficacité est importante surtout vis à vis du manganèse. Il doit être introduit le plus en amont possible de la tour de blanchiment. Si le DTPA est mis en même temps que la liqueur, son efficacité est réduite (JOYCE P.). Il entraîne même une décomposition accélérée de la liqueur de blanchiment lors de stockages trop longs pouvant amener des problèmes de pompage (TAVERNIER D., 1989). L'utilisation de cette molécule permet d'augmenter légèrement la blancheur écrue, mais ceci n'est pas une indication de l'aptitude de la pâte à être blanchie (SCHRÖTER H., 1968).

La technique habituellement retenue est de mettre du DTPA dans une solution de pâte à 4% environ. La quantité adoptée est de 0.3 à 0.4% ( produit commercial ) par rapport à la pâte sèche (MOLDENIUS S., 1986). Avant

d'ajouter la liqueur de blanchiment, la pâte est épaissie pour obtenir une siccité moyenne de 25%, qui est fonction de la capacité des épaisseurs.

#### 1-2 Siccité :

La plupart des premières expériences de blanchiment sur la pâte mécanique étaient faites à une siccité relativement faible ( 3 à 7% ) (ANDREWS D.H., 1979). Ensuite, on a montré que de meilleurs résultats étaient obtenus en l'augmentant (BEEMAN L.A., 1953 ; HOLLADAY P.C., 1963).

REICHERT a démontré le premier qu'il existe une relation linéaire entre l'augmentation de la blancheur obtenue avec une quantité de peroxyde d'hydrogène constante et la siccité de la pâte (*Figure 5*) (REICHERT J.S., 1949). De nombreux auteurs ont repris cette démonstration en référence (MOLDENIUS S., 1983 ; HOLLADAY P.C., 1963 ; SLOVE M.L., 1965).

SLOVE précise d'ailleurs que la siccité n'a pas d'influence sur l'alcalinité totale (*Figure 6*) (SLOVE M.L., 1965), ce que contredit MOLDENIUS (MOLDENIUS S., 1986).

L'augmentation de la siccité présente certains avantages : gain de blancheur, économie de produits chimiques et temps de réaction plus courts (ALI T., 1986). Mais cela ne va pas sans poser des problèmes. En effet, les capacités techniques d'homogénéisation des pâtes ont longtemps imposé de se limiter à des siccités moyennes allant de 12 à 14%, ce qui correspondait à la capacité d'élimination d'eau des épaisseurs. De nos jours, les possibilités sont plus importantes mais plus la siccité souhaitée est élevée, plus l'investissement coûte cher.

#### 1-3 Alcalinité :

HOLLADAY a montré empiriquement que, pour un taux de peroxyde d'hydrogène donné, la blancheur passe par un maximum lorsqu'on augmente l'alcalinité (*Figure 7*) (HOLLADAY P.C., 1963). La plupart des auteurs préconisent un pH initial compris entre 10.5 et 11.0 (REICHERT J.S., 1949 ; ANDREWS D.H., 1979). Des valeurs plus élevées favorisent des réactions de décomposition de l'eau oxygénée qui entraînent des phénomènes de réversion de blancheur.

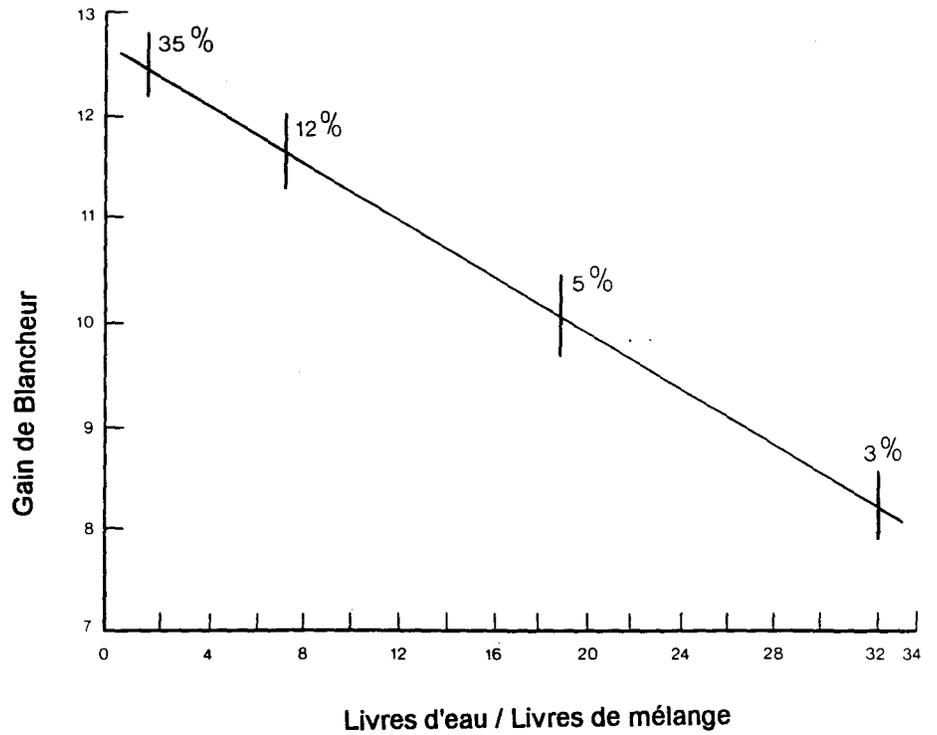


Figure 5 : Influence de la concentration de la pâte sur le gain de blanchueur ( 2% de peroxyde de sodium ).

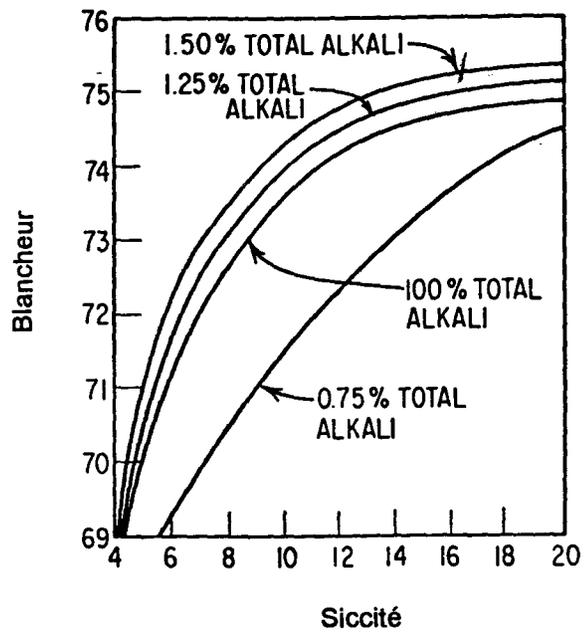


Figure 6 : Relation entre la siccité et l'alcalinité totale avec une pâte blanchie à l'eau oxygénée (1%) - 48°C - 2 H.

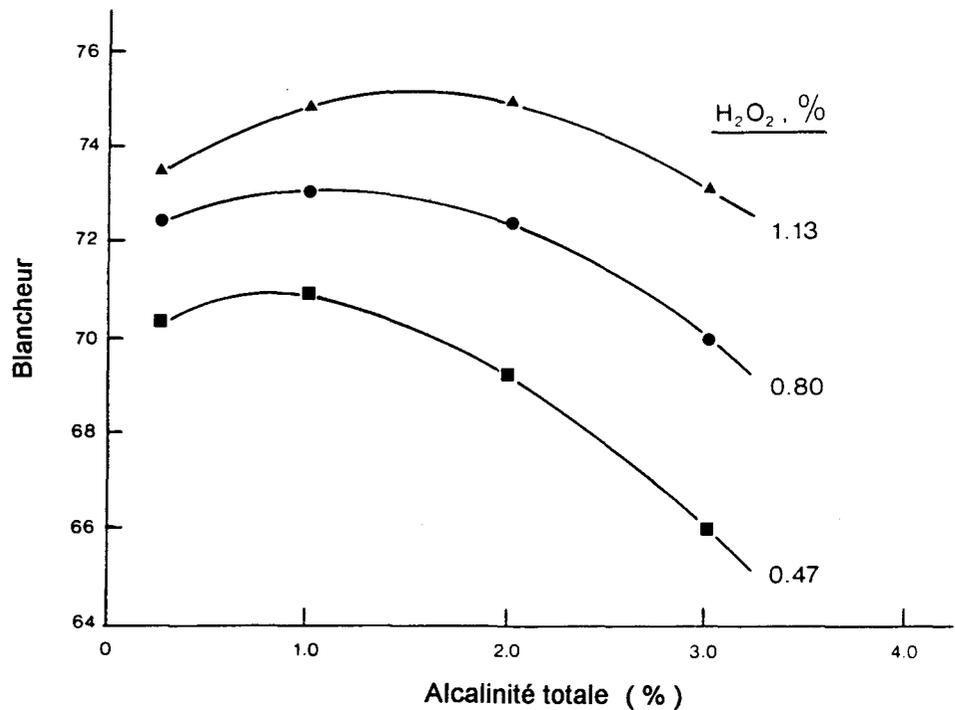


Figure 7 : Effet de l'alcalinité sur le blanchiment d'une pâte mécanique (siccité : 15% - silicate : 5% - 4 H - 57 °C).

Ce processus est principalement dû à un excès de soude (GIERER J., 1977). Mais l'oxygène formé lors de la décomposition peut aussi en être à l'origine en créant des molécules colorées (ANDREWS D.H., 1979). Selon KUTNEY, la présence de certains ions métalliques accélère la formation de composés chromophores (KUTNEY W., 1983).

Industriellement, cela impose des concentrations en soude très précises qui dépendent du taux d'eau oxygénée. Il est conseillé d'augmenter de 0.2% la teneur en soude pour 0.25% de peroxyde d'hydrogène en plus (ANDREWS D.H., 1966). Cependant, chaque processus est un cas particulier. En effet, SLOVE précise que l'alcalinité dépend légèrement de la température (SLOVE M.L., 1965). Comme nous l'avons vu précédemment, les avis divergent quant à l'influence de la siccité.

L'alcalinité nécessaire à la réaction de blanchiment est apportée à la fois par la soude et par le silicate de sodium. Selon SLOVE, 25% de l'alcalinité totale doivent être apportés par le silicate (SLOVE M.L., 1965). Mais des doses trop élevées peuvent avoir des conséquences néfastes sur la machine à papier.

#### I -4 La température et le temps de réaction :

Ces deux grandeurs sont intimement liées. Une température trop élevée entraîne une perte de blancheur due à une décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène et une modification de la lignine. De la même façon, un temps de réaction trop long peut être à l'origine d'une réversion de blancheur à cause de la disparition des résiduels en eau oxygénée qui implique un jaunissement de la pâte. Les températures préconisées vont de 35 à 55°C et les temps de réaction de 1 à 5 heures (ANDREWS D.H., 1979).

Ceci confirme une étude menée par RAPSON qui démontre que la température a une grande influence sur le temps et le rendement de réaction (Figures 8 et 9). La température conseillée est de 60°C (RAPSON W.H., 1965). Des auteurs en utilisent cependant d'autres : soit plus faibles ( 40°C ), afin de minimiser les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (DENICE C.W., 1979) ; soit supérieures ( 70 - 80°C ), dans le cas de blanchiment à des siccités élevées.

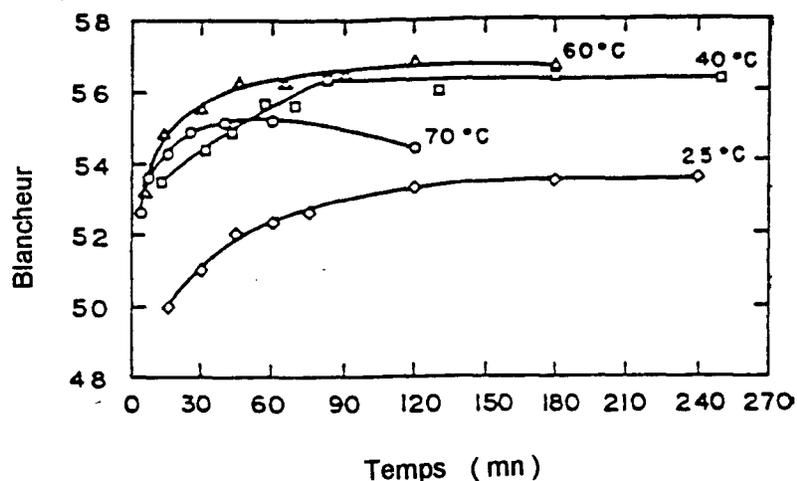


Figure 8 : Variation de la blancheur d'une pâte mécanique de sapin du Canada blanchie en fonction de la température (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1% - siccité : 10% - pH : 10.6 à 11).

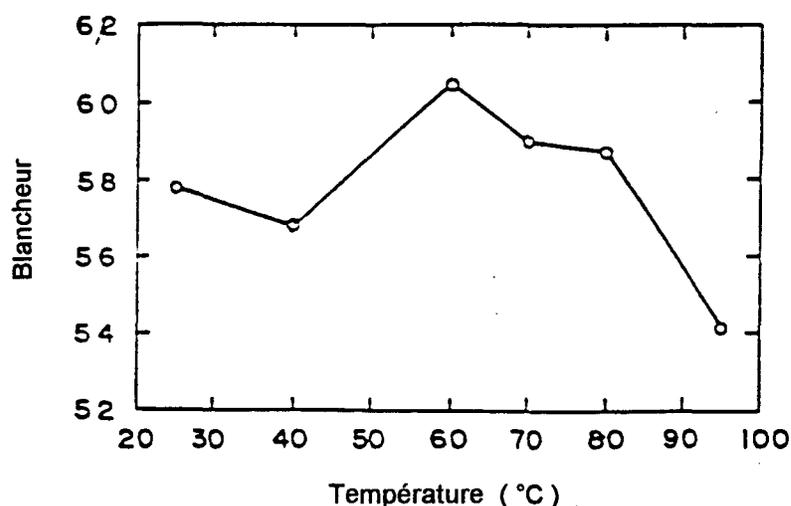


Figure 9 : Influence de la température sur le rendement de la réaction de blanchiment d'une pâte mécanique de sapin du Canada ( 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - siccité : 10% - 2 H - pH : 10.8 ).

#### I-5 Nombre de stades de blanchiment :

Le blanchiment des pâtes mécaniques en plusieurs stades a fait l'objet de plusieurs travaux. Pour la plupart d'entre eux, des traitements oxydants ( peroxyde d'hydrogène ) et réducteurs ( hydrosulfite de sodium ou de zinc ) sont appliqués alternativement (RAPSON W.H., 1965).

Cependant, il est possible d'obtenir des blancheurs supérieures à 80% en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme seul agent de blanchiment. Pour optimiser cette réaction, plusieurs solutions ont été proposées. La première consiste à diviser la quantité d'eau oxygénée dans deux stades de blanchiment ce qui permet de réduire la concentration de ce réactif. D'autre part, cela a une action bénéfique sur la réduction des cations métalliques dans le premier stade (LACHENAL D., 1988). Lors d'expériences visant à optimiser ce système, il a été montré que la quantité de peroxyde d'hydrogène à introduire dans le premier stade doit être inférieure à celle mise dans le second (LACHENAL D., 1987). Il en va de même pour la soude (LACHENAL D., 1988). Il apparaît aussi que le silicate a peu d'effet dans le deuxième stade (LACHENAL D., 1986). Pourtant, il s'avère que le

blanchiment en deux stades n'est pas forcément plus performant qu'un blanchiment en un seul stade (LACHENAL D., 1987).

La seconde possibilité consiste à réactiver les résiduels en peroxyde d'hydrogène obtenus en fin de réaction en ajoutant de la soude. Cela permet d'achever le blanchiment et ainsi d'avoir une blancheur finale plus élevée (Figure 10) (LACHENAL D., 1990). D'un point de vue chimique, cela correspond au cas précédent.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène effectués en deux stades nécessite des investissements conséquents qui doivent être justifiés par le gain de blancheur et l'économie de produits chimiques, ce qui est relativement complexe.

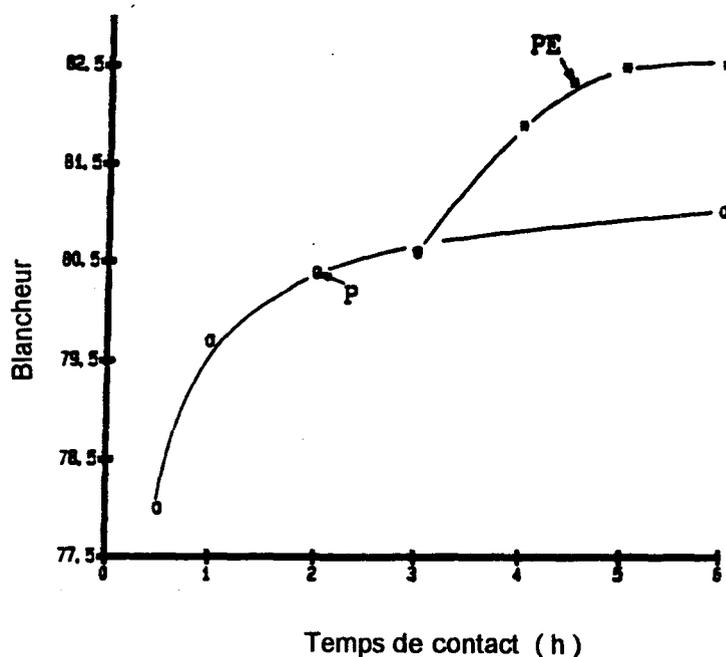


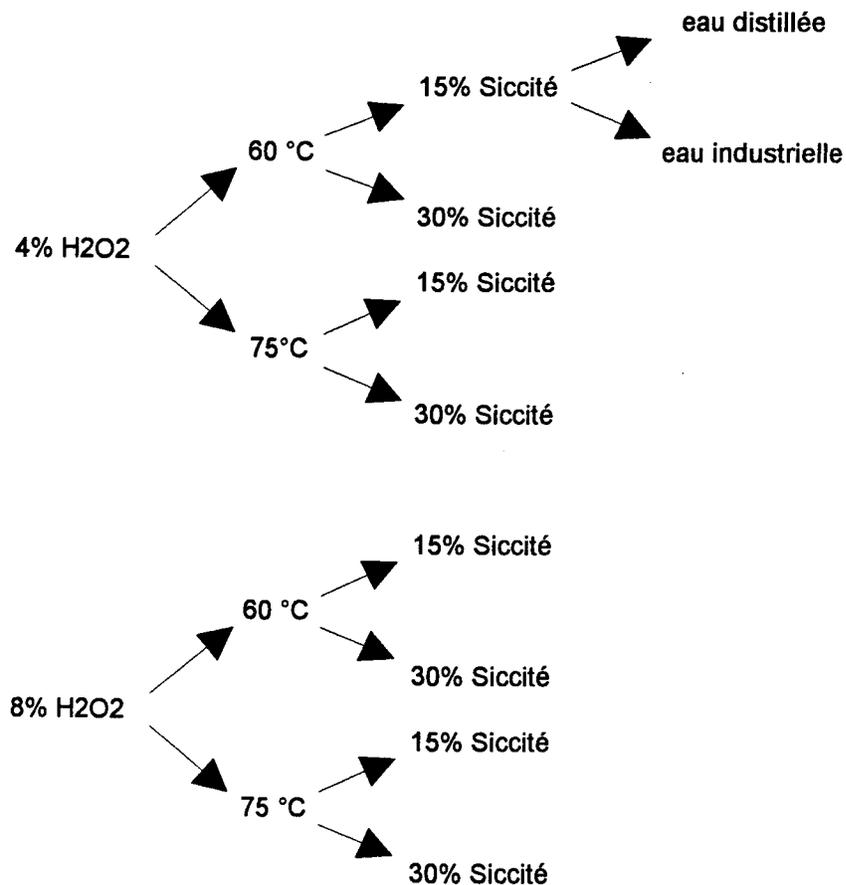
Figure 10 : Blanchiment d'une pâte mécanique  
( 4.3%  $H_2O_2$  - 3% NaOH - 2.5%  $Na_2SiO_3$  - 60°C - 4 H ).

## II - CONCEPT CORBEHEM

### II -1 *Cinétique de blanchiment des pâtes mécanique et thermomécanique - Influence de la siccité (1) :*

#### II -1a conditions opératoires et résultats

Le but de cette étude est de trouver les conditions optimales en temps et en température pour le blanchiment des pâtes mécanique et thermomécanique. Pour chacune d'entre elles, l'évolution de la blancheur a été suivie pendant 24 heures dans différentes conditions représentées par le schéma suivant :

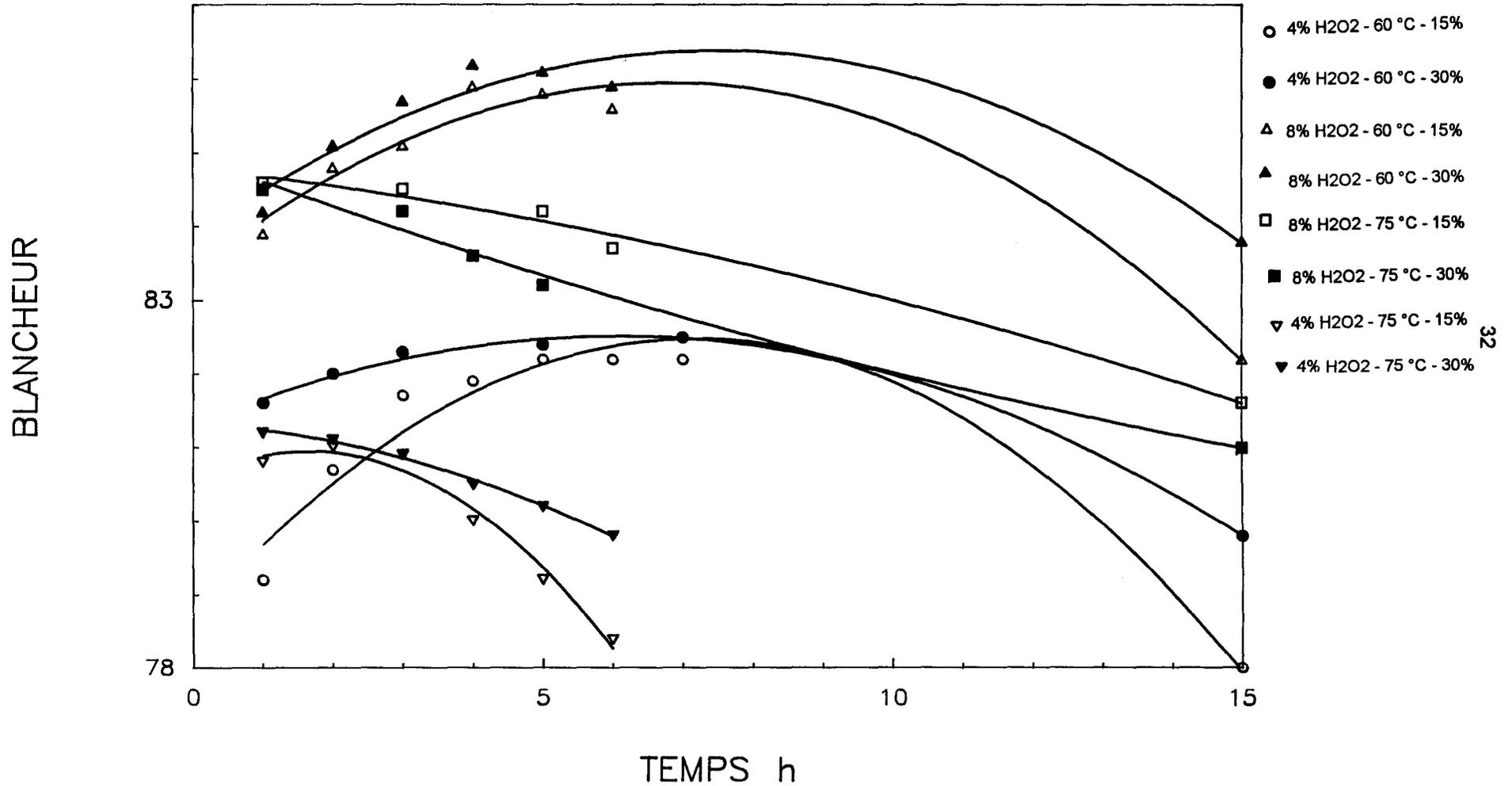


Les courbes 1 - 2 et 3 reproduisent les résultats obtenus pour chaque cas de blanchiment.

# Courbe 1

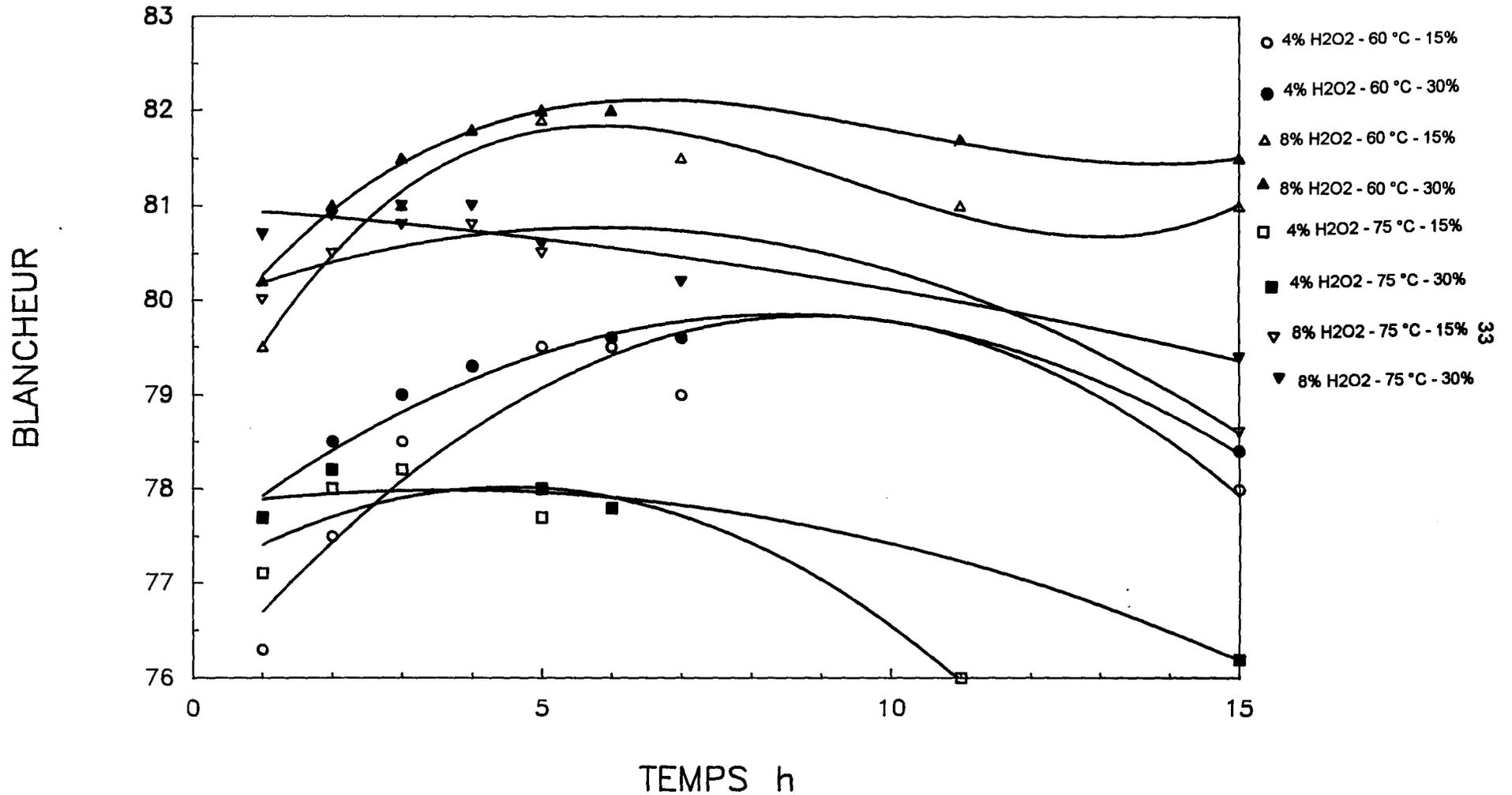
## Pate mecanique

Influence de la siccite et de la temperature  
sur le blanchiment



# Courbe 2

Pate thermomecanique  
Influence de la siccite et de la temperature  
sur le blanchiment

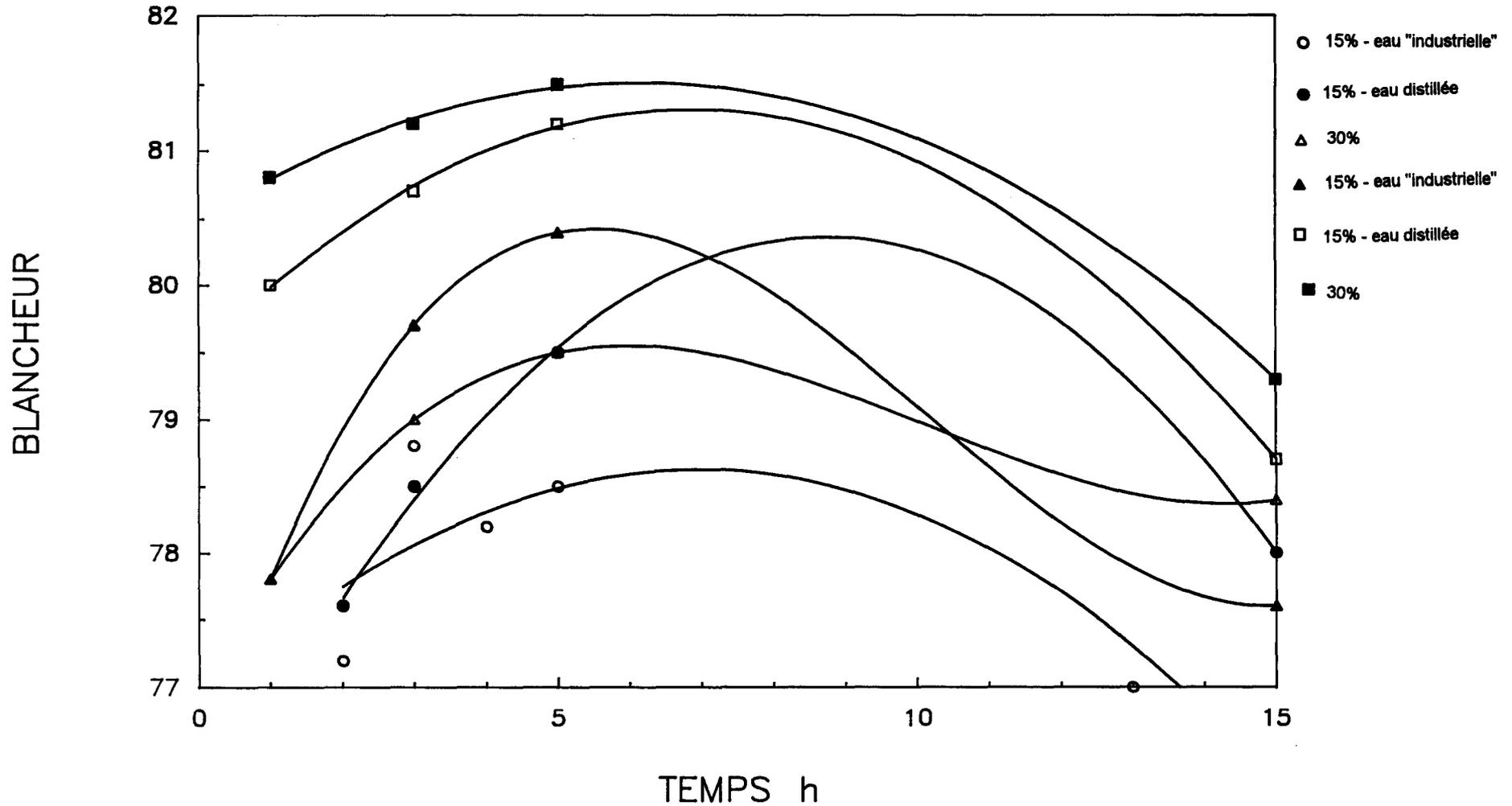


### Courbe 3

Pate thermomecanique ( ◦ - ● - ▲ )

Pate mecanique ( ▲ - □ - ■ )

Influence du type de dilution sur la reaction de blanchiment



## II -1b conclusion

Les pâtes mécanique et thermomécanique donnent des réponses similaires, à savoir :

- l'optimum de temps est de 5 heures environ et la température optimale de 60 °C. Ceci est vrai que l'on blanchisse à 4 ou à 8% de peroxyde d'hydrogène. La quantité d'eau oxygénée n'influe donc pas sur ces optimums. S'il est vrai que l'on a tout intérêt à travailler avec une température la plus basse possible pour éviter toute décomposition prématurée du peroxyde d'hydrogène et tout risque de dégradation de la pâte, il s'avère que 60 °C est un bon compromis entre ces deux points et le temps de réaction nécessaire pour obtenir la blancheur la plus élevée possible. En effet, plus la température de blanchiment est faible, plus le temps de réaction est important. Or, si on considère la souplesse d'une installation, c'est à dire sa capacité à s'adapter rapidement aux changements de fabrication, il est évident que l'on n'a pas intérêt à avoir des tours de blanchiment trop grandes. Il faut donc rester dans des limites de temps de réaction raisonnables.

- Si on blanchit à l'optimum de temps (5 heures pour 60°C ), l'augmentation de la siccité ne permet pas d'améliorer la blancheur. On obtient les mêmes valeurs pour la pâte thermomécanique alors que la différence n'est que de 0.2 à 0.3 point pour la pâte mécanique. Mais ces résultats supposent deux conditions opératoires essentielles : la pâte est amenée avant blanchiment à une siccité élevée ( 30 à 40% ) et l'eau utilisée pour la dilution est distillée, de manière à introduire le moins possible de contaminants néfastes au blanchiment. En effet, si on regarde les blanchiments avec de l'eau industrielle, riche de matières en solution pouvant perturber la réaction (*courbe 3*), les blancheurs sont très nettement inférieures aux blancheurs obtenues à 30% de siccité ( 1 à 1.5 point ).

- Ce n'est donc pas la siccité en tant que telle qui semble importante pour obtenir des blancheurs élevées.

## II -2 Influence de la siccité (2) - Notion de lavage :

A la suite de l'expérience précédente, nous avons pris un échantillon industriel de PTMR à une siccité de 2.5%. Dans un premier temps, nous avons effectué des blanchiments à des siccités variables, siccités étant obtenues par

simple élimination d'une partie du filtrat de l'échantillon ( siccité croissante ) (*Courbes 4 et 6*). Nous avons travaillé deux cas de blanchiments :

- 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 1.8% NaOH - 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 60 °C - 4 Heures.
- 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 3.5% NaOH - 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 60 °C - 4 Heures.

Dans un second temps, nous avons blanchi à des siccités obtenues en diluant la pâte à 35% avec de l'eau distillée ( siccité décroissante ) (*Courbes 5 et 7*). Les conditions de blanchiment sont les mêmes que ci-dessus.

Lorsque la siccité est obtenue avec de l'eau distillée en partant d'une siccité élevée ( siccité décroissante ), la siccité de blanchiment n'influe pas sur la blancheur au - delà de 15%. Pour des valeurs plus faibles, on observe une inflexion de la courbe dûe à une dilution trop importante des produits chimiques. Néanmoins, les blancheurs restent supérieures à celles obtenues dans l'autre cas ( siccité croissante ). Ceci est vrai pour 2 et 4% de peroxyde d'hydrogène.

Donc, si on adopte une siccité supérieure à 15% pour éviter de trop diluer le milieu, il est possible d'atteindre des blancheurs égales quelle que soit la siccité initiale. Cette expérience confirme les résultats du paragraphe II -1.

Les courbes 8 et 9 représentent les courbes 4 et 5 transcrites avec les mêmes échelles que celles adoptées à la figure 5. On tend à retrouver la droite obtenue dans le cas de la siccité décroissante.

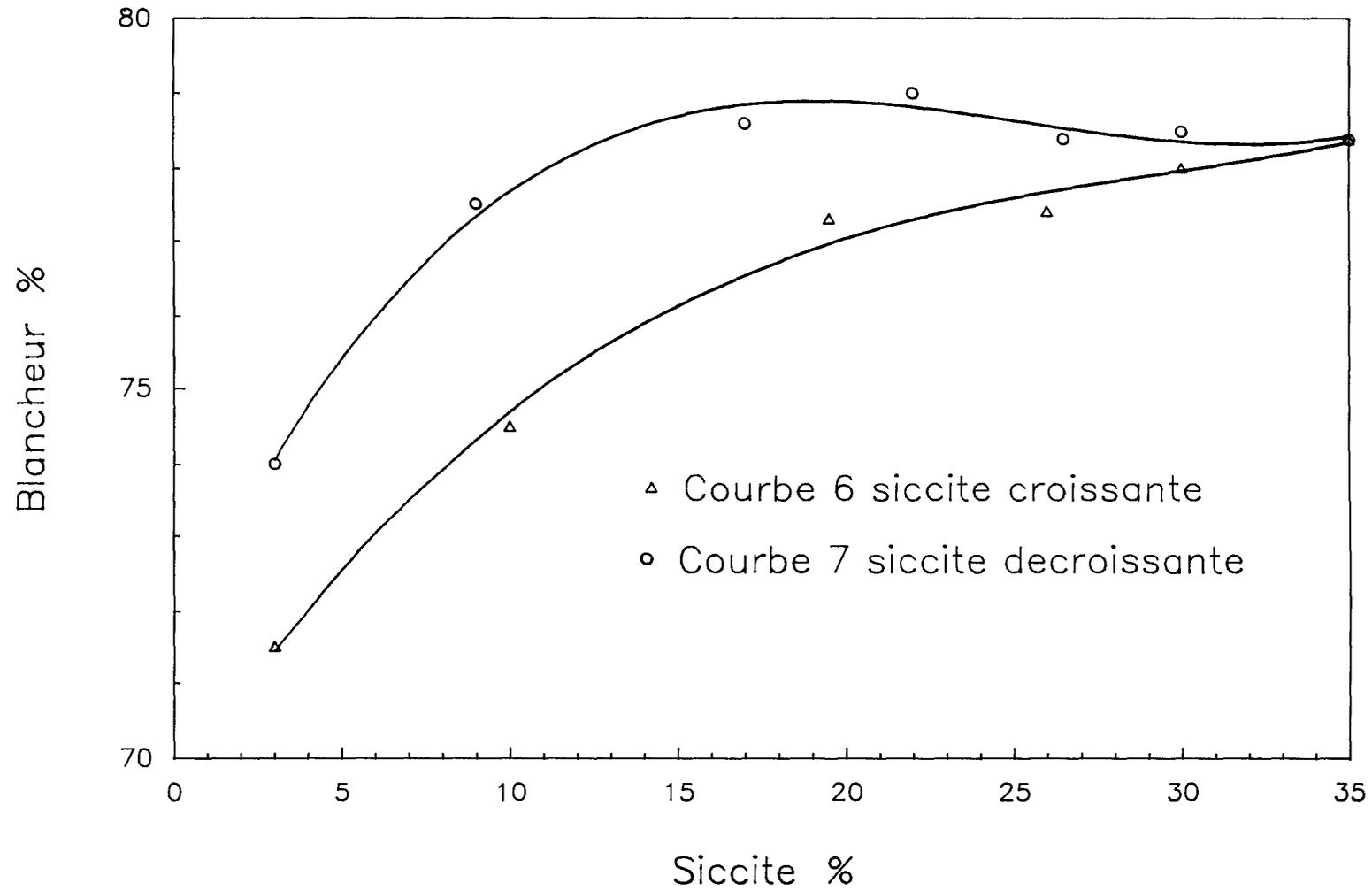
En fait, ce qui est important, c'est d'éliminer les matières en solution qui risquent de perturber la réaction de blanchiment ( nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre VI ). Deux possibilités pour y parvenir sont envisageables :

- soit travailler à une siccité la plus élevée possible : technologiquement, cette solution a des limites ( coût d'investissement, problème d'homogénéisation de la liqueur de blanchiment, ... ) et on risque de modifier les caractéristiques des pâtes.

- soit se placer à une siccité moyenne ( entre 20 et 30% ) et multiplier les épauissages et les dilutions avec de l'eau épurée. C'est la notion de lavage de la pâte qui est devenue un élément primordial de la préparation des pâtes avant blanchiment.

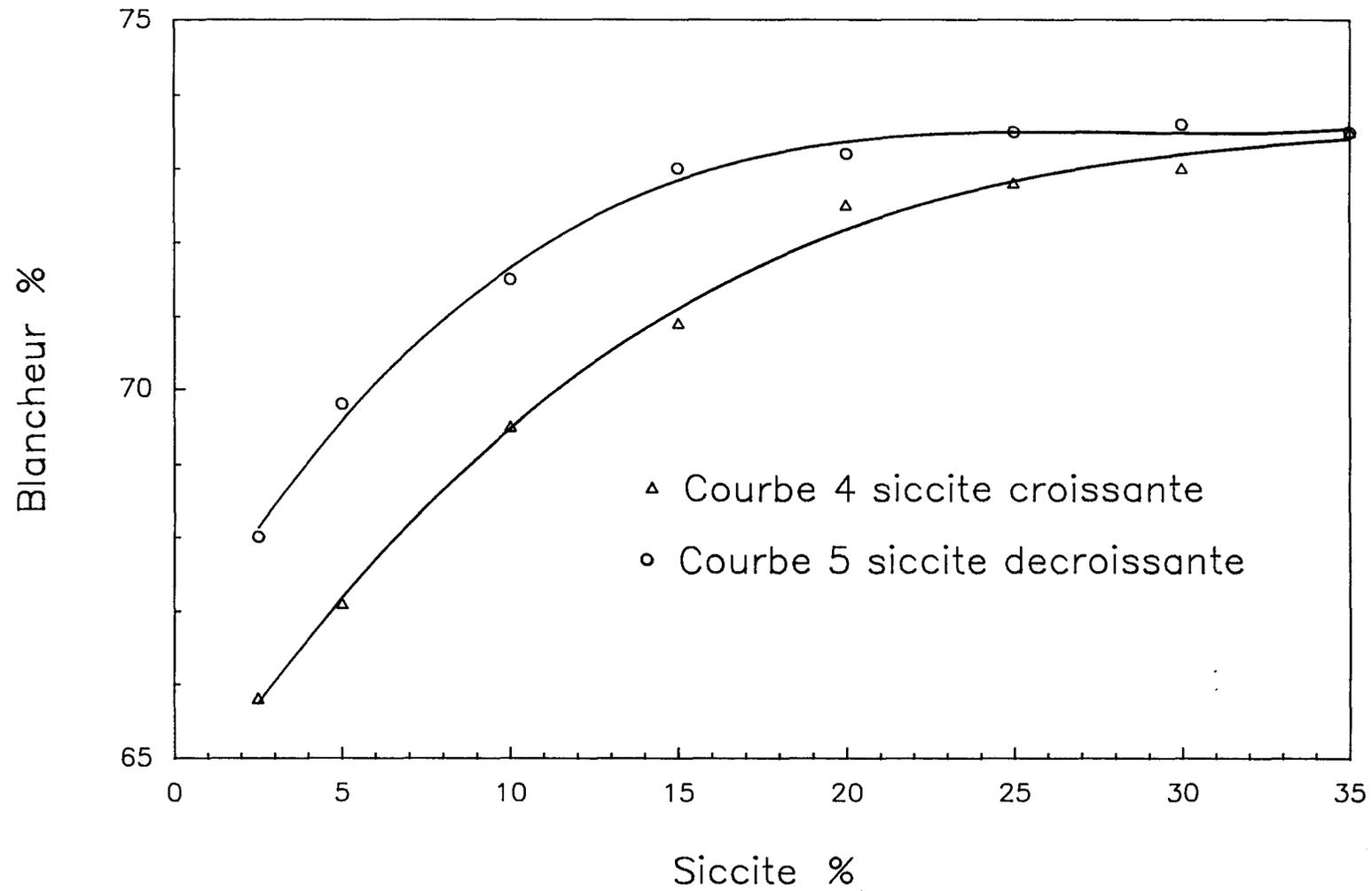
## Influence de la siccite sur le blanchiment

Conditions operatoires : 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 3.5% NaOH – 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



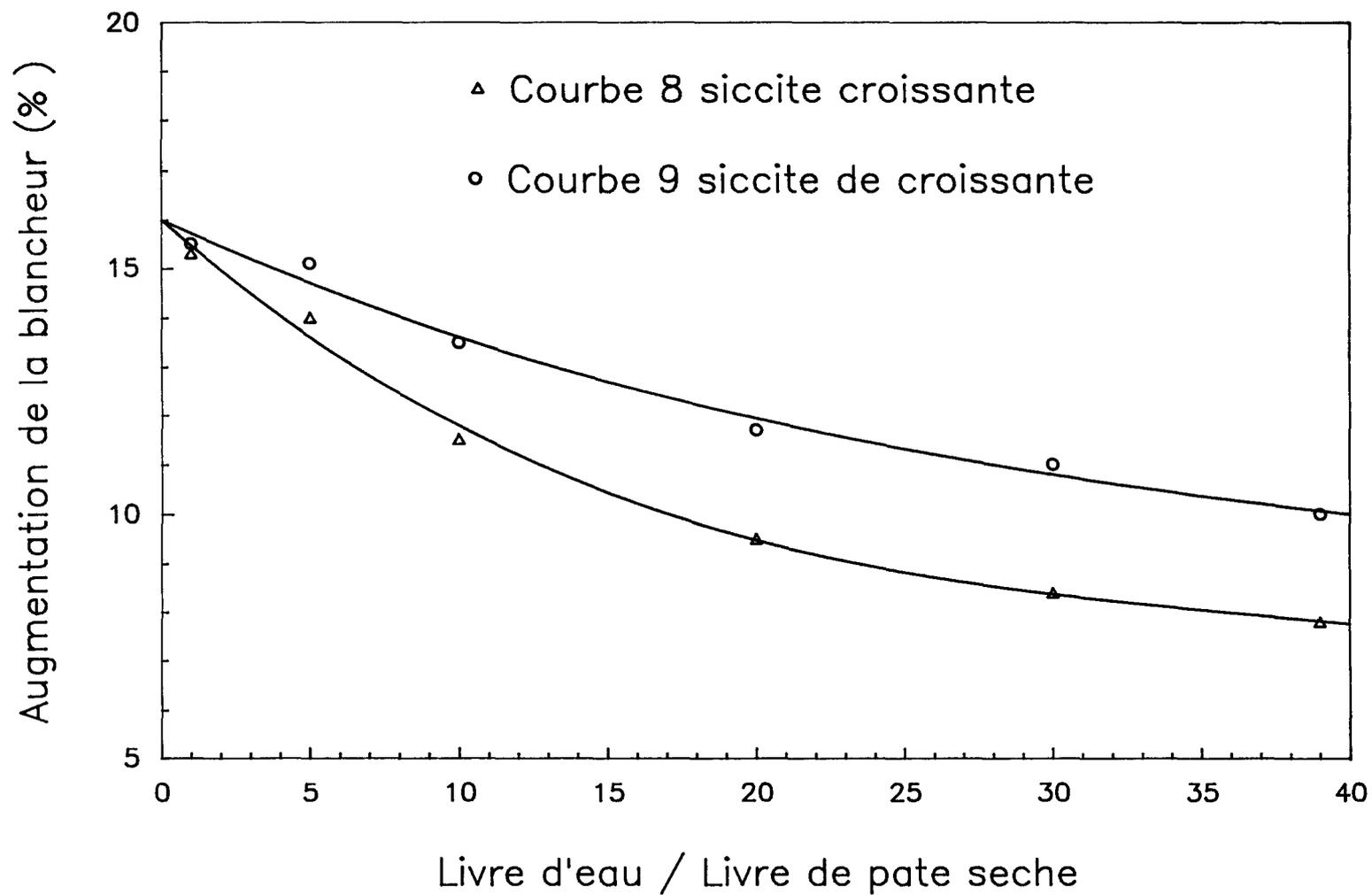
## Influence de la siccite sur le blanchiment

Conditions operatoires : 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 1.8% NaOH – 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



## Influence de la siccite sur le blanchiment

Conditions operatoires : 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 1.8% NaOH – 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



### II -3 *Prétraitement de la pâte et alcalinité de blanchiment :*

Le prétraitement de la pâte tel que nous le concevons se compose d'une action d'un agent chélatant, le DTPA, et de plusieurs lavages successifs de la pâte. Nous développerons amplement dans le chapitre suivant l'importance et les avantages de ce concept qui influence grandement le rendement d'une réaction de blanchiment.

Une des conséquences de ce nouveau traitement de la pâte a été de remettre en cause la notion d'optimum en alcalinité tel qu'il est décrit au paragraphe I -3. En effet, à la suite de plusieurs études menées sur le site de Corbehem (TAVERNIER D., 1989), il a été démontré que le lavage de la pâte permet de stabiliser et de développer la blancheur. L'optimum en alcalinité, instable et difficile à déterminer, tel que le montre la figure 7, n'existe plus. Il devient alors possible d'appliquer des concentrations en soude très variables et très élevées sans modifier le rendement de la réaction de blanchiment. En outre, un blanchiment très alcalin permet de développer fortement les caractéristiques mécaniques des pâtes ( surtout la rupture et l'éclatement ) et la blancheur, mais occasionne une baisse de l'opacité et de la porosité.

### II -4 *Nombre de stades de blanchiment :*

Le tableau 1 reprend les résultats d'une expérience faite sur une pâte 100% feuillus qui vise à comparer les blancheurs obtenues après des blanchiments en deux stades (  $P_1 - P_2$  ) par rapport à des blanchiments en un seul stade (  $P_1$  ).

caractéristiques ( blanchiments à différents taux de peroxyde d'hydrogène ) :

$P_1$  : 2 heures à 75°C ( + 4 heures à 65°C quand  $P_2 = 0$  ).

$P_2$  : 4 heures à 65°C.

autre condition : siccité = 20%

P1 (%) \ P2 (%)	1 (1.9)	2 (2.3)	3 (2.6)	4 (3.5)	5 (4)	6 (4.5)	7 (4.8)	8 (4.9)	9 (5.4)	10 (6)
0				82.7	83.2	84.3	85.4	86.6	86.8	87.1
2 (2.2)		82.7								
3 (2.6)	82.1		84.3							
4 (3.2)		83.5		86.1						
5 (3.6)	82.3		86.8							
6 (4.2)		86.1								
7 (4.4)	85.5									

( ) taux de soude appliqué.

Tableau 1 : Blanchiment de pâte 100% feuillus en fonction du taux de peroxyde d'hydrogène et du nombre de stades de blanchiment.

On montre ici que le blanchiment en un seul stade ( séquence  $P_1$  ) est au moins aussi performant que le blanchiment en deux stades ( séquence  $P_1 - P_2$  ). La rentabilité d'un blanchiment en deux stades ne peut se concevoir que par un recyclage des résiduels en peroxyde d'hydrogène. A ce propos, l'analyse des équipements  $P_1 - P_2$  révèle certaines contradictions : il est fréquent d'utiliser dans le premier stade des petites tours de blanchiment qui impliquent des temps de réaction relativement courts. Même si les températures sont assez élevées, il en résulte des forts taux de résiduels en peroxyde d'hydrogène qu'il faut donc recycler. Il est préférable de blanchir en un seul stade et d'effectuer le recyclage le plus en amont possible de la tour, afin de favoriser l'inhibition des ions métalliques. Cependant, il est important de noter que si, parallèlement au blanchiment, on veut développer les caractéristiques physiques en augmentant l'alcalinité, les taux de résiduels deviennent alors trop faibles pour qu'un recyclage soit rentable, en particulier dans le cas considéré (  $P_1 - P_2$  ).

### III - CONCLUSION

Le premier concept important dans la réaction de blanchiment est la propreté de la pâte. Par propreté, nous pensons principalement aux métaux et en particulier au manganèse et au fer. Pour atteindre de faibles taux, la conception des circuits d'eau de fabrication des pâtes et un traitement approprié avec des agents complexants permettent de résoudre le problème.

Cette nouvelle donnée du blanchiment en modifie totalement les idées antérieures. En effet, dans ce contexte, les notions d'optimum en alcalinité et en siccité deviennent plus larges et expliquent les contradictions que nous avons relevées dans la bibliographie.

Toutes ces notions sont exactes, seulement il faut les replacer dans leurs contextes tous différents mais une nouvelle fois, les teneurs en métaux plus ou moins élevées liées à une plus ou moins bonne action des agents complexants et à un lavage de la pâte aléatoire expliquent la divergence des interprétations. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des blanchiments en deux stades. Par exemple, si le silicate de sodium est moins utile dans le second stade,

c'est parce qu'il a joué avant son rôle d'agent chélateur, qui comme nous le montrerons est prédominant.

Dans ce nouveau concept, l'acharnement de certains chercheurs et des concepteurs de matériels à vouloir blanchir à haute concentration est tout à fait déplacé. Nos expériences montrent que le blanchiment à haute concentration est un non sens. Actuellement, cette volonté absolue d'augmenter la siccité de blanchiment pose de sérieux problèmes d'exploitation : les concentrations élevées ne permettent pas une bonne diffusion de la liqueur dans les mixeurs. Pour y parvenir, il est nécessaire d'augmenter le débit de cette même liqueur. Finalement, cela revient à travailler avec des siccités de l'ordre de 25%. Mais cette façon involontaire d'obtenir des siccités plus basses entraîne des problèmes de bourrage des mixeurs et d'écoulement prématuré de la tour de blanchiment, sans contrôle possible.

Ainsi, pour répondre à un réalisme industriel en ce qui concerne la taille des installations, l'optimisation de la réaction de blanchiment à très hauts niveaux doit, selon des aspects économiques et physiques, être définie par ces critères :

- préparation de la pâte avant blanchiment pour obtenir des teneurs métalliques les plus faibles possibles.
- blanchiment à 60 °C pour optimiser le gain de blancheur tout en maintenant une bonne flexibilité des installations, ce qui implique un temps de réaction de 5 heures.
- contrôle strict de la siccité entre 15 et 25% et adapté au process choisi.
- selon les caractéristiques recherchées, modification de l'alcalinité pour l'adapter aux nécessités de la machine.

Cette étude faite sur les différents paramètres intervenant dans une réaction de blanchiment nous conduit à définir les conditions dans lesquelles nous avons effectué les blanchiments de l'étude qui va suivre ( sauf indications contraires ). Celles-ci sont décrites en annexe VI.

**PREMIERE PARTIE**

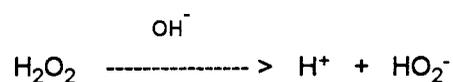
**RÔLE PENDANT LA**

**REACTION DE BLANCHIMENT**

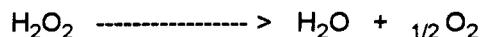
## CHAPITRE VI ACTION SUR LES METAUX

### I - INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu précédemment, le blanchiment avec du peroxyde d'hydrogène repose sur la dissociation de la molécule d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en anion perhydroxyle suivant le schéma :



Parallèlement à celle-ci, a lieu une réaction décomposition telle que :



Cette réaction est favorisée par la température et catalysée par de nombreux produits chimiques et biologiques, en particulier par les métaux de transition et la catalase.

La température est un paramètre maintenant bien maîtrisé. Nous avons adopté 60 °C comme température optimale de blanchiment et nous savons qu'en tout état de cause, 70 °C est le maximum à ne pas dépasser. En effet, au-delà, la décomposition est trop rapide pour espérer obtenir la blancheur la plus élevée possible.

La catalase est un enzyme spécifique chargé de détruire le peroxyde d'hydrogène produit par les cellules aérobies, car il est très nocif pour celles-ci.

Une étude a montré que les conditions de température du site de CORBEHEM, notamment lors du défilage dans les raffineurs, détruisent la catalase qui n'est donc pas susceptible de créer des problèmes pendant le blanchiment (TAVERNIER D., 1988).

Nous pensons donc que les perturbations de la réaction de blanchiment ont une origine minérale, plus précisément métallique.

Des métaux tels que le fer, le manganèse et le cuivre, fréquemment rencontrés dans le monde végétal, ont une grande influence sur les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Les tableaux 2 et 3 donnent des concentrations dans les bois utilisés à CORBEHEM (TAVERNIER D., 1988).

Comme le cuivre est présent dans de faibles proportions, nous nous sommes attachés à étudier principalement le fer et le manganèse.

## II - INFLUENCES DU FER ET DU MANGANESE

Si le fer et le manganèse ont des effets néfastes sur la réaction de blanchiment, leur mode d'action est différent.

Les liaisons créées par le fer initialement sur la fibre sont beaucoup plus fortes que celles du manganèse. Il est donc très difficile, voire impossible d'éliminer le fer présent au départ dans le bois.

Seul le fer a une influence sur la blancheur écrue. De faibles quantités de ce métal entraînent des chutes importantes de blancheur (*Figure 11*). Le manganèse n'a aucune activité dans ce cas (TAVERNIER D., 1988).

La blancheur finale varie énormément en fonction des concentrations en fer et en manganèse (*Figure 12*). La teneur en fer n'affecte pas les taux de résiduels en fin de blanchiment contrairement au manganèse, qui agit donc principalement sur la décomposition de l'eau oxygénée. La perte de blancheur due au fer est la conséquence de la baisse de la blancheur de la pâte écrue, que l'on n'arrive pas à compenser par le blanchiment (TAVERNIER D., 1988).

		Fe	Mn	Cu	Ca
PEUPLIER	Ecorce	71	5.7	7.7	9484
	Bois	46.4	2	3.3	796
PIN SYLVESTRE	Ecorce	140	965	5.1	7022
	Bois	18.4	203	2.2	764
PIN NOIR D'AUTRICHE	Ecorce	65	5	3.9	4116
	Bois	11.2	3.3	1.3	719
SAPIN	Ecorce	89.4	141	9.7	11556
	Bois	13.8	34.5	1.9	828
DOUGLAS	Ecorce	109	484	5.8	2698
	Bois	11.8	78.7	1.5	340

Tableau 2 : Dosage de minéraux sur les écorces et les bois des espèces les plus utilisées à CORBEHEM (ppm)

Plaquettes	Fe	Mn	Cu	Ca
Feuillu	39.4	6.6	2.6	2031
Feuillu	39.7	6.3	1.5	1936
Feuillu	12	1.8	1.1	834
Feuillu	32	8	1.5	1368
Feuillu	20.6	3.5	1.2	991
Feuillu	43.2	4.6	1.6	1476
Sapin	73.5	125	1	797
Sapin	14.2	113	1	556
Sapin	45	90	1	310
Sapin	37.2	123	1.3	836
Sapin	23.2	119	1	529
Sapin	11.9	71	1	512
Sapin	21.6	24	1	669
Sapin	23	103	1	592

Tableau 3 : Dosage de minéraux sur les plaquettes (ppm)

Il faut signaler que si on refixe du fer sur la pâte blanchie, on observe alors une chute de la blancheur non négligeable (LETURCQ A., 1988).

Ces résultats permettent de tirer des enseignements pour obtenir une réaction de blanchiment optimale.

Les quantités de fer contenues dans le bois sont inférieures à 20 ppm. Selon GELLERSTEDT (GELLERSTEDT G., 1981), une partie se solubilise pendant la réaction de blanchiment. Or, nos études (LETURCQ A., 1990) ont montré que le fer devient gênant au-delà de 30 ppm. Donc, même en considérant que la totalité du fer contenu dans la matière première passe en solution, cela n'altérera pas la blancheur finale. En revanche, il est indispensable d'éliminer le manganèse. En effet, celui-ci est facilement solubilisé à cause de la faiblesse de ses liaisons avec la fibre. De plus, plus de 5 ppm occasionnent un mauvais rendement de la réaction de blanchiment (LETURCQ A., 1990).

D'autre part, il est important d'empêcher la fixation de métaux sur la fibre pendant la fabrication de la pâte.

Ceci est possible en agissant à deux niveaux :

- prétraitement adapté de la pâte.
- circuits d'eau avec de faibles concentrations en fer et en manganèse.

Actuellement, les dilutions des pâtes lors de leur fabrication ne se font plus avec les eaux blanches des machines. Celles-ci, fortement chargées en métaux provenant des saucés de couchage, provoquaient un enrichissement important des circuits. Les études avaient montré qu'en moyenne 70% du fer présent dans la pâte avant blanchiment provenaient de ces eaux blanches ( 10% du bois brut et 20% de l'usure des raffineurs ). Ceci avait pour conséquence des réactions de blanchiment aléatoires (LETURCQ A., 1988).

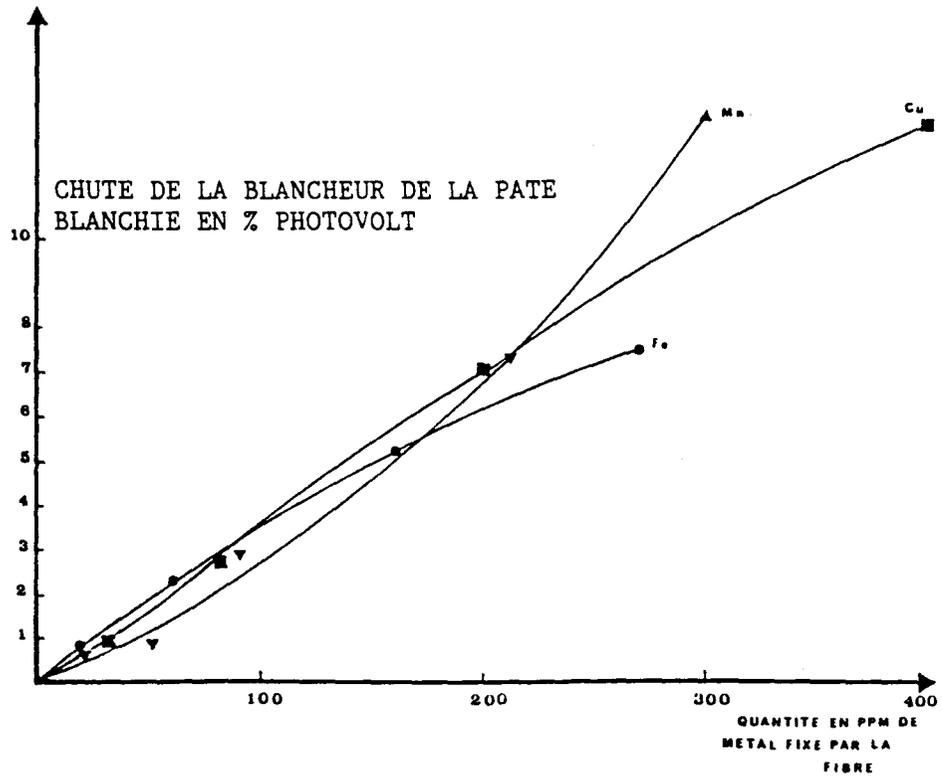


Figure 11 : Influence de la fixation du fer, du manganèse et du cuivre sur le rendement d'une réaction de blanchiment.

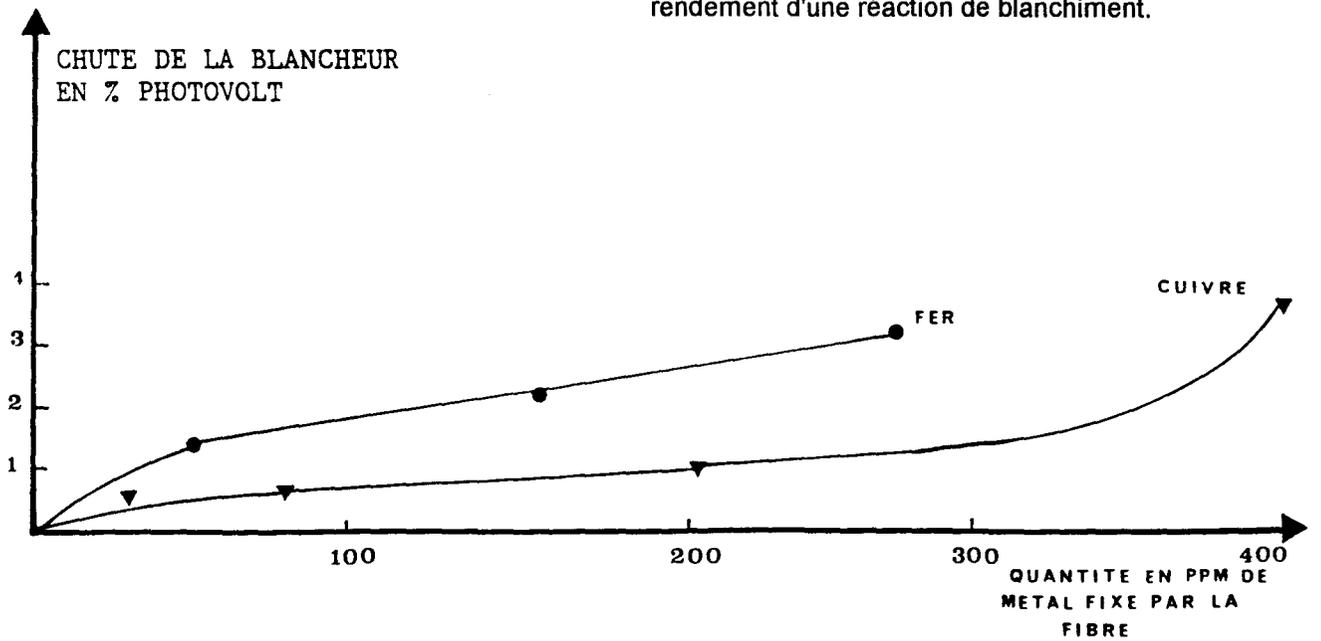


Figure 12 : Influence de la fixation du fer et du cuivre sur la blancheur d'une PTM écrue.

Teneurs initiales : Fe 70 ; Mn 15 ; Cu 10

Le prétraitement le plus adapté de la pâte se conçoit ainsi :

- action d'un agent chélateur, le DTPA.
- lavages successifs de la pâte pour éliminer les matières en solution.

### III - TRAITEMENT AU DTPA

#### III -1 Présentation :

De nombreux produits ont été testés pour tenter d'éliminer les métaux lourds du bois et ceux qu'il fixe pendant la fabrication de la pâte (GUPTA V.N., 1969). Parmi ceux-ci, la DTPA s'est montré le plus efficace et ses complexes les plus stables dans les conditions de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (BAMBRICK D.R., 1984). Les charges positives du métal réagissent et sont neutralisées par les charges négatives des groupements acétates (*Figure 13*).

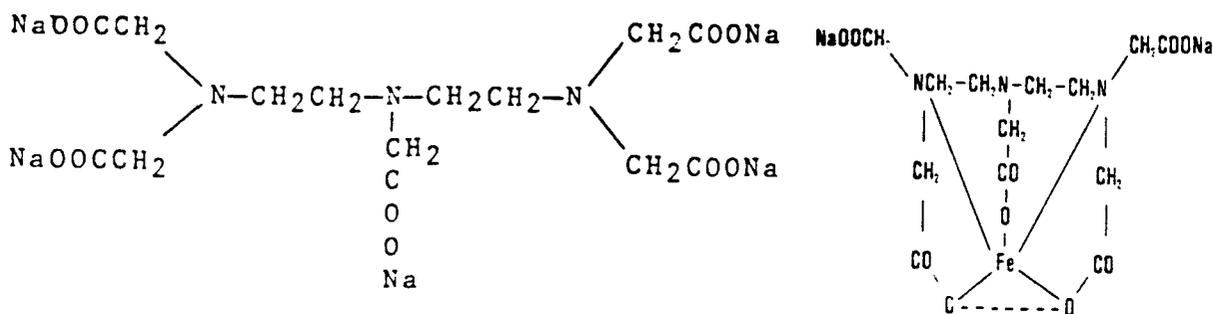


Figure 13 : Mode d'action du DTPA

Théoriquement, d'après les constantes d'affinité, le DTPA chélate préférentiellement le fer (*Tableau 4*). Or, comme il a été indiqué précédemment, le fer est très fortement lié à la fibre, ce qui implique que la DTPA est inefficace vis à vis de celui-ci même à des doses élevées. Son action se porte essentiellement sur le manganèse (GUPTA V.N., 1969 ; DICK R.H., 1965).

Ces résultats ont été vérifiés sur une pâte industrielle (*Tableau 5*) (TAVERNIER D., 1988).

METAL	DTPA	EDTA	NTA
Aluminium		16.1	
Baryum	8.7	7.8	4.8
Calcium	10.1	10.6	6.4
Cadmium		16.5	9.5
Cobalt (II)	19.1	16.1	10.6
Chrome (III)		24.1	
Cuivre (II)	22.1	18.4	12.7
Fer (II)	16.5	14.3	
Fer (III)	28.6	26.1	15.9
Magnésium		8.7	5.4
Manganèse (II)	15.1	13.5	7.4
Nickel (II)	19.6	18.4	11.3
Plomb (II)		18.2	11.8
Etain (IV)			
Strontium		8.6	5.1
Titane (IV)		17.3	
Zirconium			
Zinc	18.4	16.6	10.5
Mercure	9.1	8.7	5.4

Tableau 4 : Log K de différents métaux  
Constantes d'affinité

METAL (ppm)	Fe	Mn	Cu
Témoin	77.5	27.2	7.5
Témoin lavé	58	24.1	6.8
0.05% DTPA	61.5	7.9	6.5
0.1 % DTPA	76	3.2	5.8
0.2 % DTPA	71	2.2	6.9
0.5 % DTPA	73.5	1.9	6.3
1 % DTPA	70	1.4	5.8

Tableau 5 : Influence du lavage au DTPA sur les teneurs métalliques d'une  
PTM traitée industriellement avec 0.25% de DTPA

### III -2 Influence du traitement sur le blanchiment :

L'action chélatante du DTPA sur le manganèse est nécessaire à l'obtention de blancheurs élevées. Toutefois, l'emploi du DTPA a montré certaines limites. Des doses trop élevées s'avèrent inutiles et peuvent même entraîner des réversions de blancheur. La quantité industrielle a été fixée à 0.4% ( produit commercial ) (TAVERNIER D., 1988).

Jusqu'à présent, la théorie sur le blanchiment était celle-ci : un prétraitement au DTPA à une siccité moyenne de 4% suivi d'un épaisissage amenant la pâte à une siccité moyenne de 25%, avant introduction dans la tour de blanchiment.

Le fait de passer de 4 à 25% représente une élimination des matières en solution avec un rendement de 87.5%.

Le problème est maintenant de savoir si les 12.5% restants ont une influence sur la réaction de blanchiment. L'idée est donc de les éliminer afin de le vérifier : c'est ainsi qu'est apparue la notion de lavage décrite au chapitre V.

Ces résiduels contiennent deux types de substances : les matières solubles participant à la DCO générée pendant la fabrication de la pâte ( parmi lesquelles éventuellement des métaux non chélatés ) et des métaux chélatés.

Ainsi, nous allons évaluer l'action de ces différents paramètres et déterminer le rôle du silicate de sodium dans ce cas.

#### III -2a influence de la DCO

Le principe de l'étude est le suivant : nous avons utilisé des eaux industrielles de récupération du presse - pâte PTMF, là où la pollution est la plus concentrée. En laboratoire, nous l'avons augmentée artificiellement avec un évaporateur sous vide (*Tableau 6*).

Des ajouts croissants de ces eaux ont été effectués sur des échantillons de PTMR traitée selon la méthodologie décrite en annexe (Annexe VII). Ces échantillons ont été ensuite blanchis (*Tableau 7*).

ANALYSES	Fe	Cu	Mn	DCO
MESURES ( mg/l )	0.6	0	1.6	2320

Les valeurs des métaux représentent les teneurs non chélatées (analyses colorimétriques)

Tableau 6 : Analyse des eaux de récupération du presse - pâte PTMF

Eaux de récupération pour diluer la pâte de 40 à 20% (%)	0	9	17.5	35	78.5	100
Quantité de DCO ( Kg / T de p.s. ) apportée par ces eaux	0 (1)	0.6	1.2	2.3	5.2	6.6
Fer apporté ( ppm )	0	0.14	0.26	0.53	1.18	1.5
Manganèse apporté ( ppm )	0	0.36	0.7	1.4	3.1	4
Blancheur obtenue	81.2	81.1	81.2	81.1	80.7	80.5

(1) DCO de la pâte avant blanchiment : 5 Kg/T de pâte sèche à 20%

Tableau 7 : Blanchiment PTMR en fonction de la DCO

On observe une chute de blancheur qui reste inférieure à 1 point sur l'ensemble de la manipulation. Des études précédentes (LETURCQ A., 1990) nous permettent de corréliser cette perte à l'augmentation des métaux non chélatés introduits dans le milieu réactionnel.

Au vu de ces résultats, on peut donc conclure que la DCO générée durant la fabrication de la pâte ne perturbe pas la réaction de blanchiment.

Les métaux restent la seule source possible de perturbation.

Pour inhiber leur action, deux possibilités sont envisageables : soit augmenter les lavages de manière à éliminer les résiduels de matières solubles ( 12.5% ), soit ajouter du DTPA pour être sûr de chélater tous les métaux. C'est le but de la prochaine expérience.

### III -2b comparaison DTPA - lavages

Pour cette étude, nous avons pris de la PTMR à 4% déjà traitée avec 0.4% de DTPA. Sur cette pâte, des ajouts de 0.5% et 1.0% de DTPA ont été réalisés, ce qui donne trois types de pâtes à 0.4%, 0.9% et 1.4% de DTPA.

Des blanchiments ont été réalisés sur des échantillons ayant subi différents traitements à savoir :

- 0.4%
- 3 pourcentages de DTPA    0.9%
- 1.4%
- lavage 1 : épauississage de 4 à 20%
- 3 lavages    lavage 2 : épauississage de 4 à 20%
- lavage 3 : épauississage de 4 à 40%

Les résultats obtenus sont les suivants (*Tableau 8*) :

	NaOH (%)	4	5	6
DTPA (%)				
0.4	Lavage 1	79.2	78.5	71.1
	Lavage 2	79.4	79.7	80.1
	Lavage 3	81.1	81.5	81.9
0.9	Lavage 1	78.4	79.2	80.2
	Lavage 2	79.6	80.9	80.2
	Lavage 3	80.7	81.1	80.8
1.4	Lavage 1	78.1	76.4	77.1
	Lavage 2	78.6	76.7	74.5
	Lavage 3	79.8	79.5	77.2

Conditions du blanchiment : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 4 Heures - 60°C - 15%

Tableau 8 : Blanchiments en fonction du prétraitement et du taux de soude

Les blancheurs les plus élevées sont obtenues pour 0.4% de DTPA et trois lavages. Ceci démontre qu'il vaut mieux privilégier la voie du lavage plutôt que celle de l'augmentation du taux de DTPA.

Cependant, il faut remarquer que si on ne pousse pas suffisamment ces lavages, il est alors nécessaire de mettre des quantités plus importantes de DTPA. Dans notre cas, on obtient de meilleures blancheurs pour 0.9% DTPA et 1 lavage que pour 0.4% DTPA et 1 lavage.

Enfin, l'expérience confirme ce qui a été dit précédemment à savoir que des doses trop élevées de DTPA sont néfastes pour le blanchiment ( cas 1.4% DTPA ).

Par la technique des lavages, la pâte est donc mise dans des conditions telles que toute cause de mauvais rendement extérieure à la réaction même de blanchiment est éliminée. D'autre part, travailler avec de l'eau épurée présente aussi le gros avantage de permettre des économies conséquentes sur les produits chimiques du blanchiment.

Cependant, industriellement, ces conditions ne sont pas toujours remplies et en tout état de cause ne l'étaient pas il y a quelques années. Dans le paragraphe suivant, nous allons évaluer le rôle pris par le silicate de sodium dans ce cas.

#### **IV - INFLUENCE DU SILICATE DE SODIUM**

Pour connaître l'action inhibitrice du silicate de sodium sur les métaux, nous avons blanchi une pâte fortement lavée ( PTMR 80% Résineux - 20% Feuillus ) avec des quantités croissantes de manganèse et de silicate (*Tableau 9*). Dans ce cas, pour un pourcentage de silicate donné, l'alcalinité est constante.

La courbe 10 donne l'évolution de la blancheur en fonction du taux de silicate de sodium.

Silicate (%)	0	1	2	3	4	5	8	10
Mn (ppm)								
0	72.4	72.8	72.7	72.8	72.8	72.7	71.7	71.1
5	71.6	72.2	72.5	72.5	72.6	72.6	71.6	70.8
10	70.5	71.4	71.8	72.2	72.4	72.2	71.5	70.2
20	67.5	70.1	71.4	71.4	72.1	72.1	71.1	69.9
30	66.1	68.5	70.7	71.1	71.8	71.6	70.7	69.5

Conditions du blanchiment : 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 1.8% NaOH - 60°C - 15% - 4 Heures

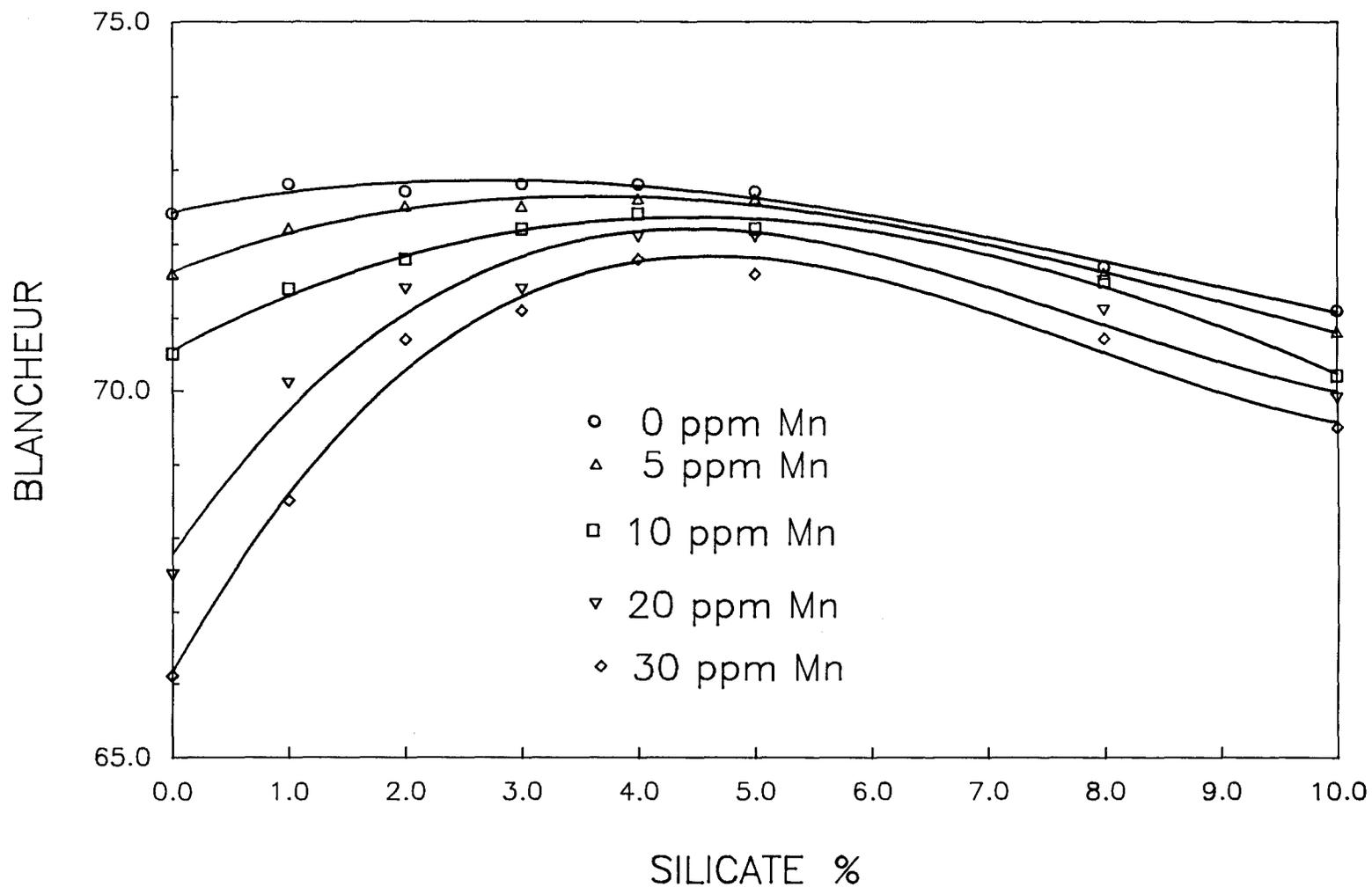
Tableau 9 : Blanchiment PTMR en fonction des taux de silicate et de manganèse

L'optimum en silicate de sodium augmente avec la quantité de manganèse introduite ( 1% pour 0 ppm Mn ; 4% pour 30 ppm Mn ). Donc le silicate a bien un effet chélateur sur les métaux de transition ( le manganèse en l'occurrence ).

Mais, on ne retrouve pas l'optimum de blancheur obtenue pour 0 ppm de manganèse. L'utilisation du silicate de sodium ne permet pas de compenser complètement la chute de blancheur occasionnée par la décomposition du peroxyde d'hydrogène dûe aux métaux. Cela suppose qu'il faille un certain temps au silicate pour inhiber les métaux non chélatés qui décomposent alors l'eau oxygénée. Cependant, même pour 30 ppm de manganèse, la perte de blancheur est relativement faible ( 1% ). Cette expérience confirme un essai industriel qui montre que la blancheur est beaucoup plus stable en présence de silicate qu'en présence d'autres produits tels que le DTPA ou le DEQUEST. La réaction de blanchiment est alors moins sensible avec le silicate aux variations des teneurs en métaux de la pâte.

D'autre part, on constate une stabilité beaucoup plus grande de la blancheur en fonction de la quantité de silicate dans le cas 0 ppm Mn. Avec des métaux en solution, la réaction est plus difficile à conduire car l'optimum en alcalinité est plus précis.

Courbe 10 Blanchiment PTMR en fonction des  
taux de soude et de manganese ( cas 2% H2O2 )



Afin d'apprécier l'importance du taux de peroxyde d'hydrogène, nous avons refait la même expérience avec 4% d'eau oxygénée (Tableau 10).

Silicate (%)	0	1	2	3	4	5	8	10
Mn (ppm)								
0	79.9	80.1	80.5	80.6	80.7	80.8	80.7	80.6
10	78.4	79.3	80.1	80.4	80.6	80.6	80.4	80.4
30	76.4	78.1	78.9	80.1	80.5	80.4	80.2	79.9

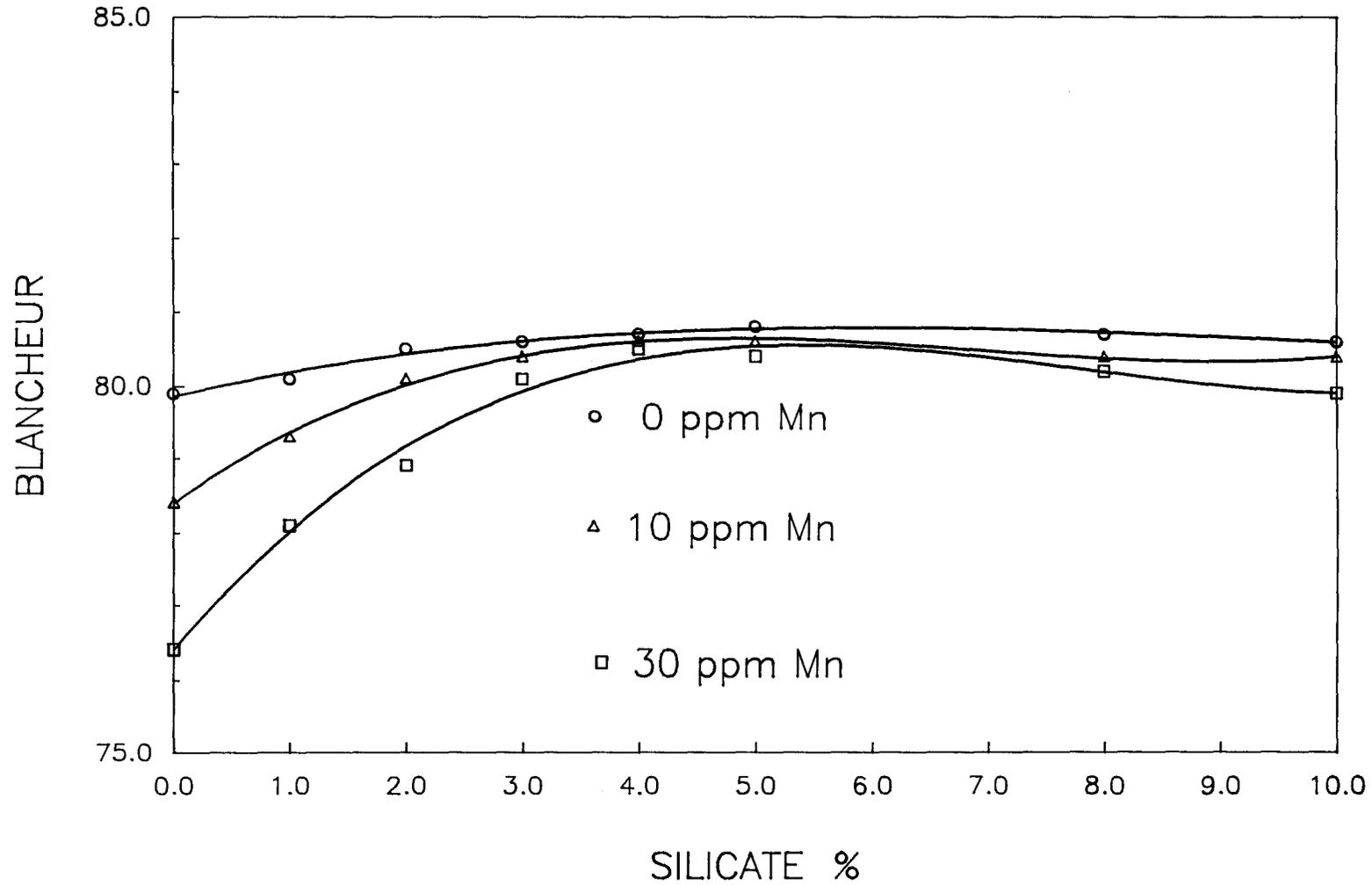
Conditions du blanchiment : 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4% NaOH - 60°C - 15% - 4 Heures

Tableau 10 : Blanchiment PTMR en fonction des taux de silicate et de manganèse

La courbe 11 montre qu'on obtient une réponse identique à la précédente.

A 0% de silicate de sodium, l'écart entre la blancheur la plus faible ( 76.4) et la plus élevée ( 79.9 ) s'explique par le fait que 4 heures de temps de contact sont plus adaptées à un blanchiment avec 4% de peroxyde. La réversion de blancheur est moins rapide. C'est d'ailleurs pourquoi on tend pratiquement, avec 5% de silicate et 30 ppm Mn, à retrouver la blancheur optimale obtenue avec 0 ppm Mn.

Courbe 11 Blanchiment PTMR en fonction  
taux de soude et de manganese ( cas 4% H2O2 )



Les deux essais précédents, ont été réalisés avec des alcalinités croissantes en fonction du taux de silicate de sodium, le taux de soude étant constant. On peut alors supposer que c'est l'augmentation de l'alcalinité qui est responsable de l'augmentation de la blancheur. Aussi, nous avons repris l'étude à 4% de peroxyde d'hydrogène en faisant varier la quantité de soude de manière à obtenir une alcalinité constante ( 4% ) quel que soit le pourcentage de silicate de sodium introduit (*Tableau 11*).

Silicate (%)	0	1	2	3	4	5	8	10
Soude (%)	4	3.9	3.8	3.7	3.5	3.4	3.1	2.9
Mn (ppm)								
0	78.9	79.9	80.3	80.3	80.2	80.3	79.8	79.5
10	78.4	79.1	79.9	79.9	79.8	79.5	79.2	78.9
30	77.3	78.9	79.2	79.5	79.4	79.5	78.8	77.5

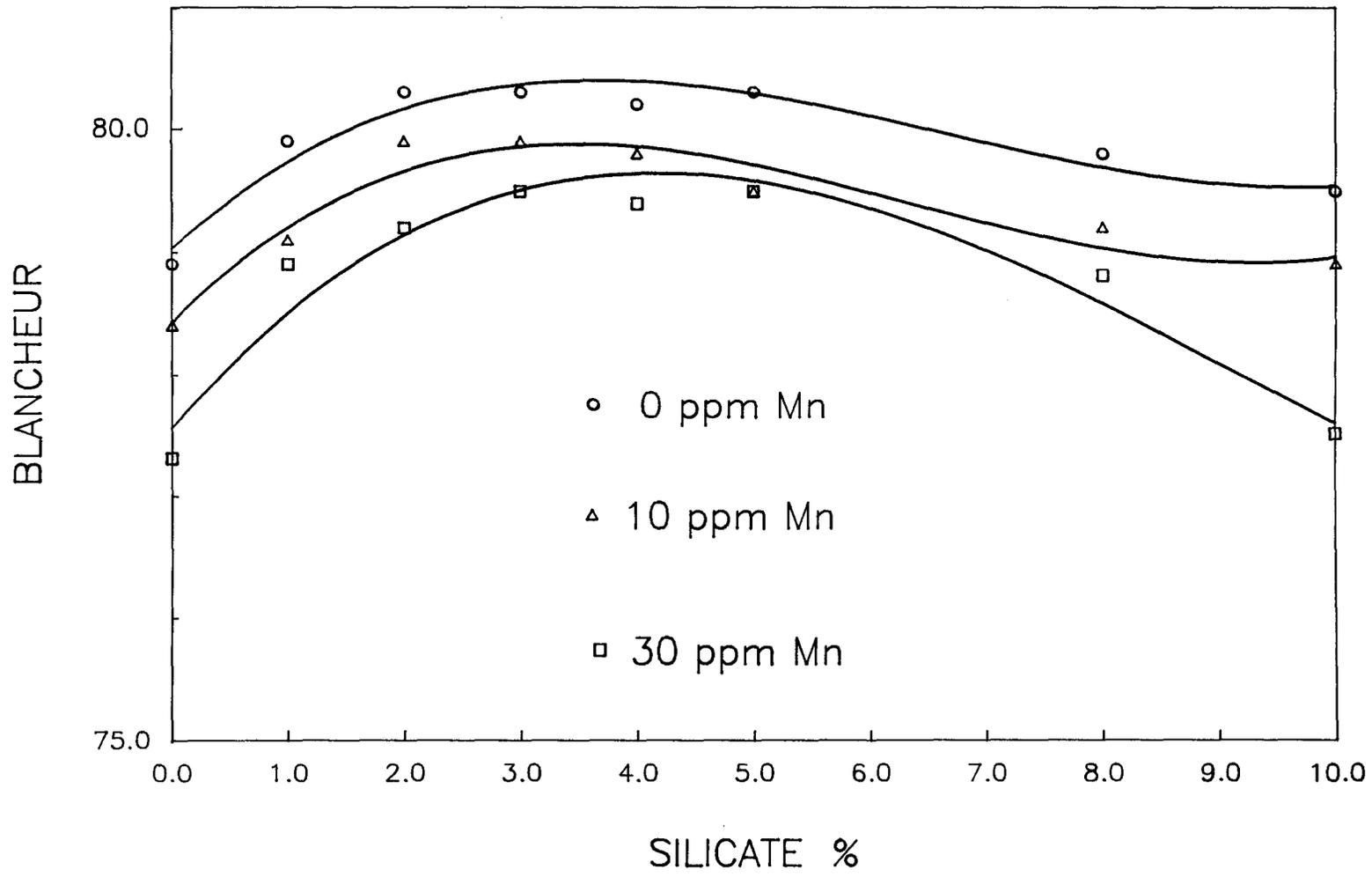
Conditions du blanchiment : 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 60°C - 15% - 4 Heures

Tableau 11 : Blanchiment PTMR en fonction des taux de silicate et de manganèse

Les résultats confirment l'effet chélateur du silicate de sodium (*Courbe 12*).

Cependant, l'optimum de blancheur n'est pas atteint pour 0 ppm Mn et 0% de silicate, ce qui devrait être le cas si le silicate de sodium agit uniquement en tant que chélateur.

Courbe 12 Blanchiment PTMR en fonction  
taux de soude et de manganese  
cas 4% H2O2 et alcalinite constante



Cette étude nous permet donc de scinder une réaction de blanchiment suivant trois effets :

- effet cinétique de blanchiment (1)
- effet chélateur du silicate de sodium (2)
- effet spécifique au silicate de sodium (3)

Le tableau 12 quantifie chacun de ces effets suivant le taux de manganèse.

Effets (%)	Cinétique	Chélateur	Spécifique
0 ppm Mn	97 ( 97 )	0 ( 0 )	3 ( 3 )
5 ppm Mn	92	> 5	< 3
10 ppm Mn	85 ( 90 )	> 12 ( 5 )	< 3 ( 3 )
20 ppm Mn	62.5	> 34.5	< 3
30 ppm Mn	52.5 ( 81 )	> 44.5 ( 16 )	< 3 ( 3 )

( ) valeurs pour 4% de peroxyde d'hydrogène.

Tableau 12 : Pondération des effets intervenant dans une réaction de blanchiment ( cas 2 et 4% de peroxyde d'hydrogène ).

Ces résultats montrent nettement que la part prise par l'effet chélateur augmente en fonction de la teneur en manganèse, ce qui est logique.

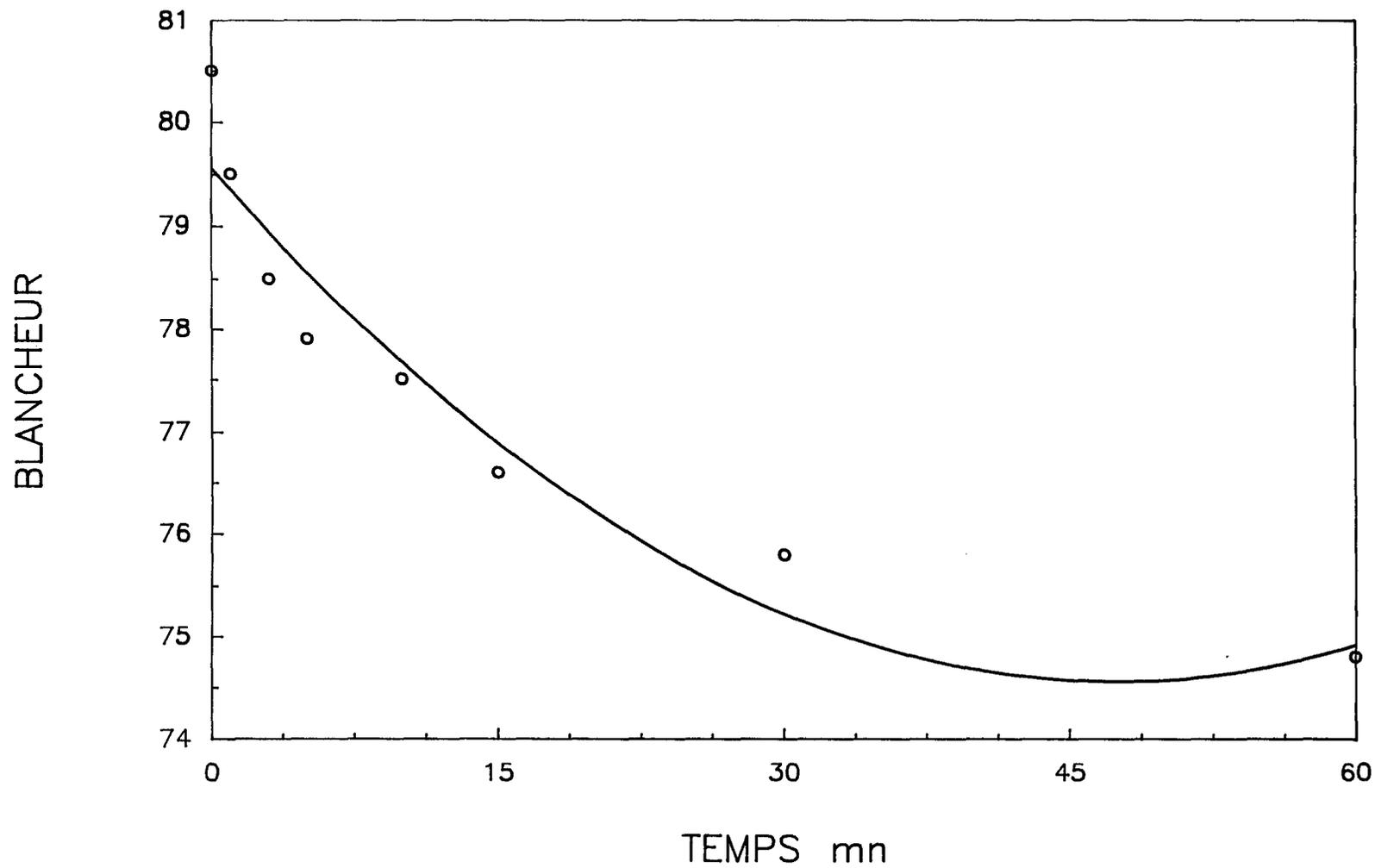
Si on considère uniquement les effets ( 1 ) et ( 2 ), on obtient, dans les deux cas traités, au moins 97% de la blancheur optimale. Donc l'effet chélateur du silicate de sodium est prédominant. Aussi, nous avons pensé pouvoir utiliser ce composé comme un agent chélateur classique, c'est à dire en le mettant avant les autres réactifs ( soude et peroxyde d'hydrogène ).

4% de silicate de sodium ont été ajoutés à de la PTMR lavée ( 0 ppm Mn ) traitée avec 30 ppm de manganèse. La siccité est alors de 4%. La réaction de blanchiment a été commencée après un temps de contact variable entre la pâte et le silicate de sodium ( 0 ----> 10 mn ) et un essorage de 4 à 25%.

Comme le montre la courbe 12, même pour un temps très court, on observe une chute de la blancheur ( 1% minimum ). Il est donc indispensable d'introduire le silicate dans les conditions habituelles ( temps  $t = 0$  ). Ceci confirme qu'il existe un autre effet du silicate de sodium.

# Courbe 13

Influence du temps de contact du silicate  
de sodium avant blanchiment



## V - CONCLUSION

Le silicate de sodium est un agent chélateur dans le cas où la pâte n'a pas subi un prétraitement suffisamment efficace pour éliminer les métaux en solution qui sont les seules substances pouvant influencer sur le rendement de la réaction de blanchiment puisque nous avons montré que la DCO générée pendant le processus de fabrication de la pâte n'est pas gênante.

Certains auteurs (ALI T., 1985) ont évalué l'effet chélateur du silicate de sodium à 50% du total de son activité, ce qui est aberrant. En effet, nous venons de prouver que cela dépend de l'état de la pâte.

Un prétraitement adapté se présente sous deux aspects : une action du DTPA et l'élimination des matières en solution par des lavages successifs.

Théoriquement, la quantité de DTPA introduite dans le milieu ( 0.4% ) suffit à chélater tous les métaux. Cependant, son action seule n'est pas suffisante. En fait, nous pensons que les conditions assez strictes de la réaction de blanchiment ( pH, température, ... ) entraînent une instabilité relative des chélates formés par le DTPA ce qui implique qu'une certaine quantité de métaux peuvent à nouveau décomposer le peroxyde d'hydrogène. De ce fait, il est essentiel de tous les éliminer, même chélatés, ce qui est réalisé par les lavages.

Comme indiqué précédemment, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est favorisée par trois paramètres : la température, les métaux lourds de transition et les produits biologiques.

Ceux-ci sont maintenant bien maîtrisés et donc, aucun facteur ne peut plus influencer sur la décomposition de l'eau oxygénée.

Partant de ce principe, il doit être possible d'éliminer totalement le silicate de sodium du milieu réactionnel. Or, tel n'est pas le cas.

Le rôle du silicate ne se limite pas au simple effet chélateur. L'hypothèse est qu'il agit directement sur la molécule de peroxyde d'hydrogène. Le chapitre suivant sera consacré à cette phase de l'action du silicate de sodium pendant la réaction de blanchiment.

## CHAPITRE VII ACTION SUR L'EAU OXYGENEE

Pour comprendre le mécanisme d'action du silicate de sodium sur la molécule de peroxyde d'hydrogène, il est nécessaire de revenir sur la chimie fondamentale de ce composé.

### **I - STRUCTURE DU SILICATE DE SODIUM**

*( référence : Centre de Recherche RHÔNE - POULENC )*

Le silicate de sodium est un produit alcalin dont la formule générale est :



où  $x$  représente le nombre de moles de  $\text{SiO}_2$  pour une mole de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ainsi, on a  $R_m = x$ .

$z$ , nombre de molécules d'eau, est directement relié à la densité  $d$  du produit.

Un silicate de sodium peut donc être caractérisé par deux grandeurs : le rapport moléculaire  $R_m$  ( ou  $x$  ) et la densité  $d$  ( ou  $z$  ). Pour celui utilisé industriellement, on a :  $R_m = 3.4$  et  $d = 1.37$ . Les raisons de ce choix restent assez vagues. La principale d'entre elles tient sans doute au fait que l'on est en présence d'un liquide, ce qui en simplifie son utilisation industrielle par rapport à un solide.

La connaissance de ces deux valeurs (  $R_m$  et  $d$  ) est essentielle car elles influencent directement la structure fondamentale du produit.

C'est la technique d'analyse par RMN  $^{29}\text{Si}$  Liquide qui permet de déterminer l'état des atomes de silicium dans le milieu.

Les solutions de silicate de sodium sont en fait un mélange de polymères dont la base est le monomère  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Par convention, l'état fondamental de chaque atome de silicium est appelé  $Q_n$  où  $n$  représente le nombre d'atomes de silicium voisins de celui considéré (*Figure 13*). La valeur de  $n$  est directement dépendante de  $x$  ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ) et de  $z$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ;  $n$  augmente si  $x$  augmente ou  $z$  diminue et inversement. Le facteur prépondérant est  $x$ . L'influence de l'eau est beaucoup moins importante.

L'analyse du silicate de sodium industriel a donné les résultats suivants (*Spectre 1*) :

Etat du silicium	Q0	Q1	Q2/3	Q2(autres)	Q3	Q4
Silicate $R_m=3.4$ $d=1.37$ (%)	0.4	4.5	traces	25.5	52.8	16.8

- les valeurs sont données en pourcentage molaire de Si
- $Q_{2/3}$  représente les  $Q_2$  présents dans des cycles de trois Si

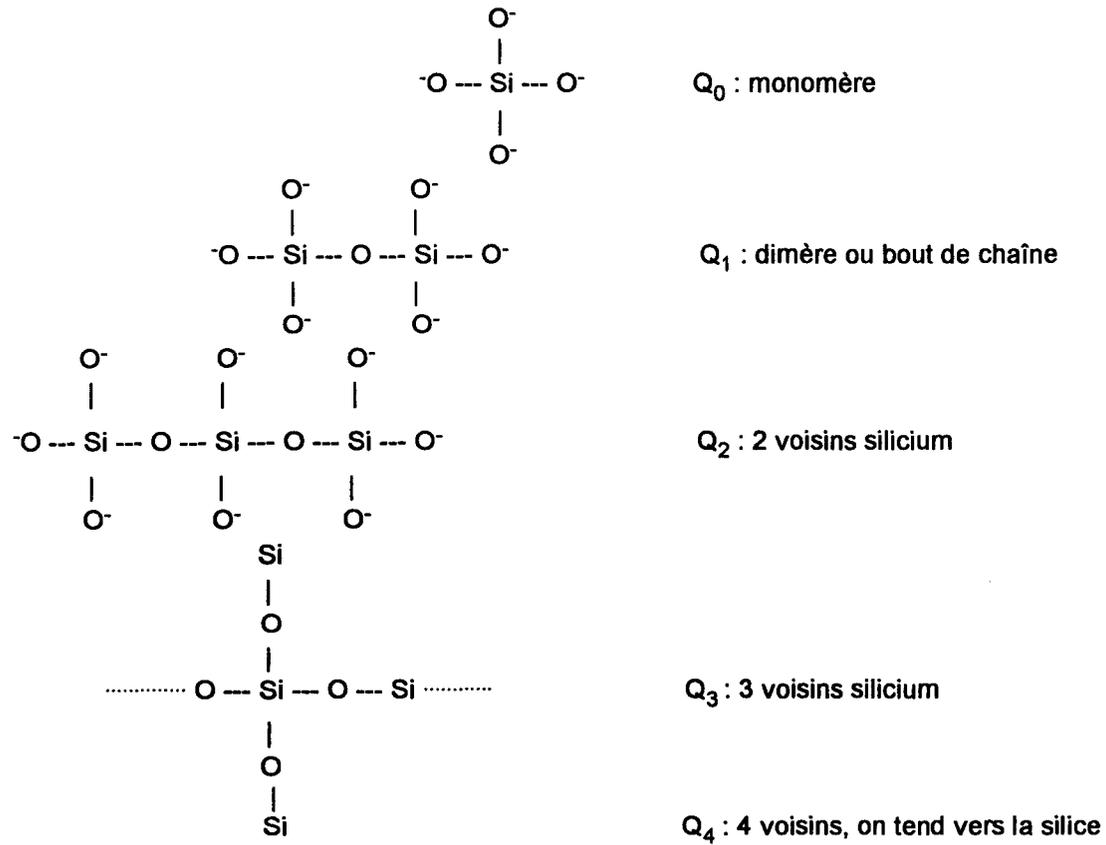
Une majorité de silicium est sous forme  $Q_3$ . L'ensemble  $Q_2$  -  $Q_3$  -  $Q_4$  représente 95% du produit.

Lors de la préparation de la liqueur alcaline, le silicate de sodium est mélangé à la soude. Nous avons voulu connaître l'évolution des pourcentages donnés ci-dessus.

L'analyse RMN a été faite sur un mélange correspondant en proportion à un blanchiment réalisé avec 4% de soude et 4% de silicate de sodium.

Figure 13

**LES SOLUTIONS DE SILICATES  
DE SODIUM**



$Q_n$

92 178

Spectre 1 29SI - SILICATE SODIUM - RM = 3.3 - D = 1.37 - TYPE 38/40



PMAR24.000  
DATE 24-3-92

SF 59.635  
SFO 59.636  
SY 59.0  
Q1 -7300.000  
SI 4096  
TD 1024  
SW 8928.571  
HZ/PT 4.360

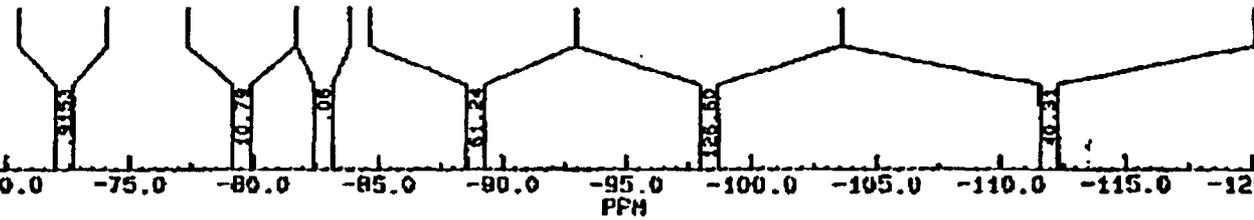
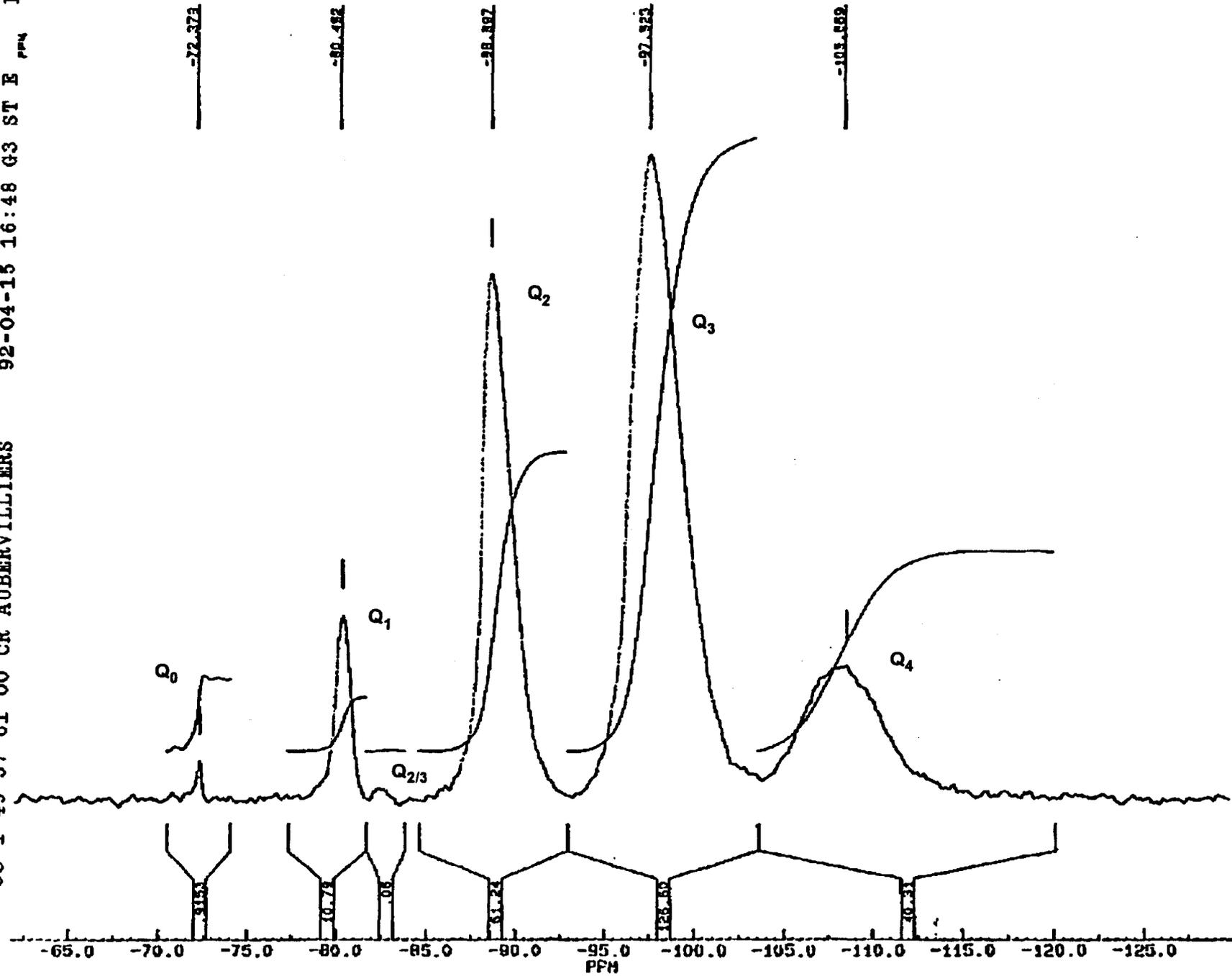
PW 6.2  
RD 10.000  
AD .057  
RG 100  
NS 1015  
TE 297

FW 11200  
Q2 4164.263  
DP 1L PO

LB 10.000  
GB 0.0  
NC 3  
CX 23.00  
CY 12.00  
F1 -59.964P  
F2 -129.927P  
HZ/CH 181.400  
PPM/CH 3.042  
SR -1326.24

69

FAX REC de 33 1 49 37 61 00 le 15-04-92 16.48 (1) sur 33 27890622 PAPS P: 5/9  
DE 33 1 49 37 61 00 CR AUBERVILLIERS 92-04-15 16:48 G3 ST B P5



En voici le résultat (*Spectre 2*) :

Etat du silicium	Q0	Q1	Q2/3	Q2(autres)	Q3	Q4
Silicate + Soude (%)	78.7	14.7	6.6	0	0	0

On observe, conformément à la théorie, un effet de dépolymérisation instantané spectaculaire. 95% du produit sont constitués de  $Q_0$  et de  $Q_1$ . On sait que la proportion de  $Q_1$  sera encore diminuée en fonction de l'augmentation du taux de soude pour tendre vers 100% de  $Q_0$ .

Ces résultats nous obligent à envisager le problème sous un autre aspect. En effet, ce n'est plus l'action du silicate de sodium qui est à considérer mais bien l'action des  $Q_0$  formés.

## II - ACTION DES $Q_0$ SUR LE PEROXYDE D'HYDROGENE : mécanisme chimique

### II - 1 *Solution alcaline* :

Initialement, le silicate de sodium est principalement sous forme  $Q_3$ .

Lorsque l'on ajoute de la soude NaOH, les oxygènes supplémentaires introduits viennent participer au réseau en provoquant la rupture d'un certain nombre de liaisons.

Pour chaque molécule NaOH introduite, se produit le processus représenté ci-dessous (*Figure 14*) ; une liaison Si --- O --- Si se trouve rompue et l'oxygène supplémentaire vient saturer la liaison non satisfaite d'un silicium avec la formation d'une paire --- Si --- O<sup>-</sup>, les deux charges négatives des oxygènes étant compensées par la présence au voisinage de sodium et d'hydrogène assurant la neutralité électrostatique de l'ensemble ( ZARZYCKI J., 1982 ).

FAX RECU de 33 1 49 37 61 00 le 15-04-92 16.48 (1) sur 33 27880622 PAPS Pt 6/9  
 DE 33 1 49 37 61 00 CR AUBERVILLIERS 92-04-16 16:49 G3 ST B P6

Spectre 2 29SI - SILICATE SODIUM + NA OH + EAU

92 179



PHAR25.001  
 DATE 25-3-92

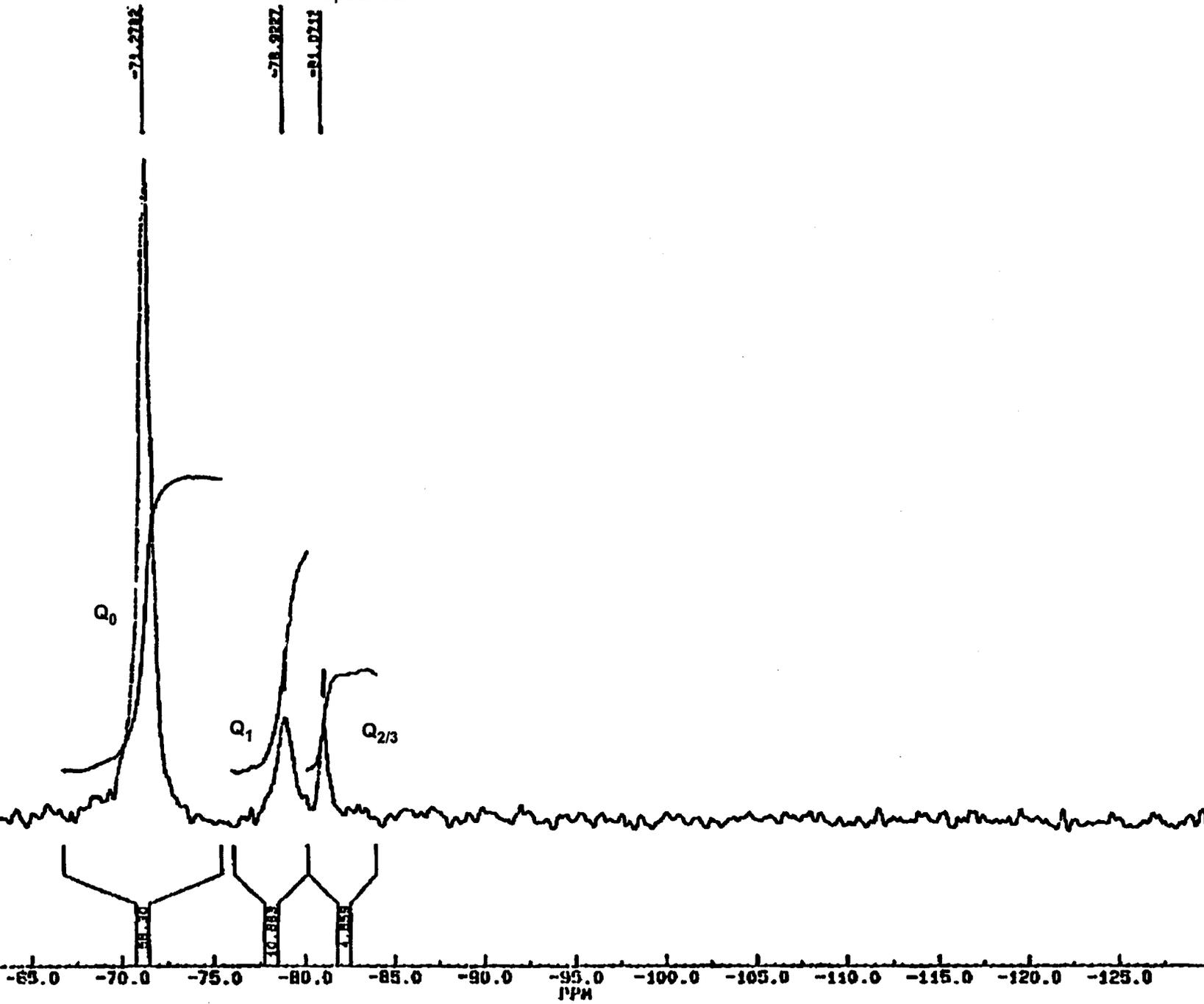
SF 59.635  
 SFO 59.636  
 SY 59.0  
 O1 -7300.000  
 SI 4096  
 TD 1024  
 SW 8928.571  
 HZ/PT 4.360

PW 6.2  
 RD 10.000  
 AQ .057  
 RG 100  
 NS 6636  
 TE 297

FW 11200  
 O2 4184.283  
 DP 1L PO

LB 10.000  
 GB 0.0  
 NC 3  
 CX 23.00  
 CY 12.00  
 F1 -59.964P  
 F2 -129.927P  
 HZ/CH 181.400  
 PPM/CH 3.042  
 SR -1326.24

71



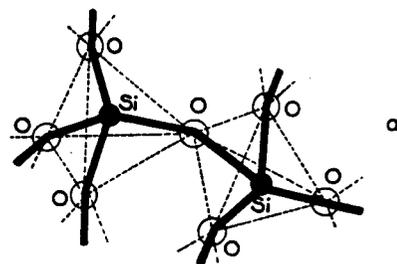
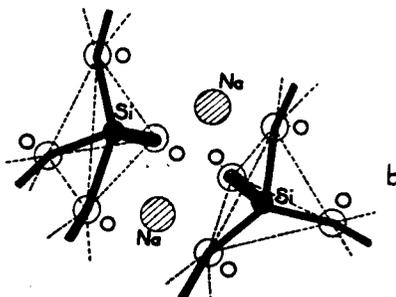
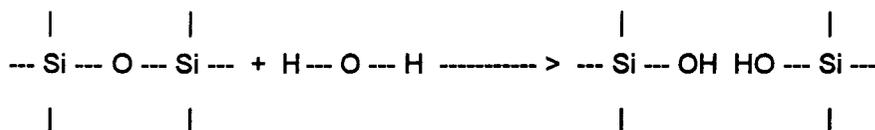


Figure 14 : Rupture d'un pont Si -- O -- Si par l'oxyde modificateur  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 a) réseau de silice intact;  
 b) formation d'une paire d'oxygènes non pontants.



Cet effet de dépolymérisation est amplifié par la présence d'eau :



Cependant, l'influence de cette réaction est moins prédominante que la précédente.

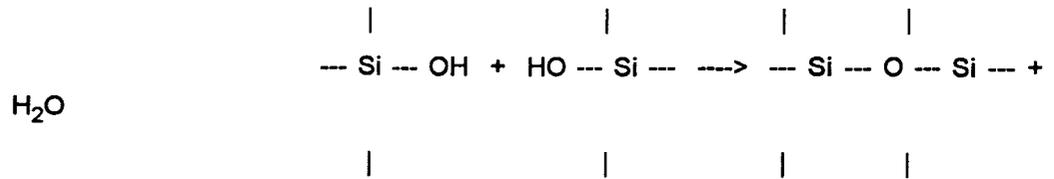
## II - 2 Liqueur de blanchiment :

Considérons la solution alcaline sous forme  $\text{Q}_0$ .

Lorsque l'on ajoute le peroxyde d'hydrogène à cette solution, on a :

- dissociation du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$
- les groupements Si --- ONa deviennent négligeables devant les groupements Si --- OH

On observe une réticulation du silicate de sodium suivant la réaction :



Nous avons effectué l'analyse d'une liqueur par RMN  $^{29}\text{Si}$ . Cet échantillon est composé de la liqueur alcaline définie précédemment à laquelle a été ajoutée une quantité d'eau oxygénée correspondant à un blanchiment à 5%.

Les résultats sont (*Spectre 3*) :

État du silicium	Q0	Q1	Q2/3	Q2(autres)	Q3	Q4
Liqueur (%)	55.9	19.6	11.6	12.9	0	0

Les valeurs ne sont qu'indicatives étant donné que la mesure a été faite en dehors du milieu réactionnel normal, c'est à dire sans les fibres.

Spectre 3 29SI - (SILICATE SODIUM + NaOH + EAU) + H2 O2 + EAU.



PHAR26.001  
DATE 26-3-92

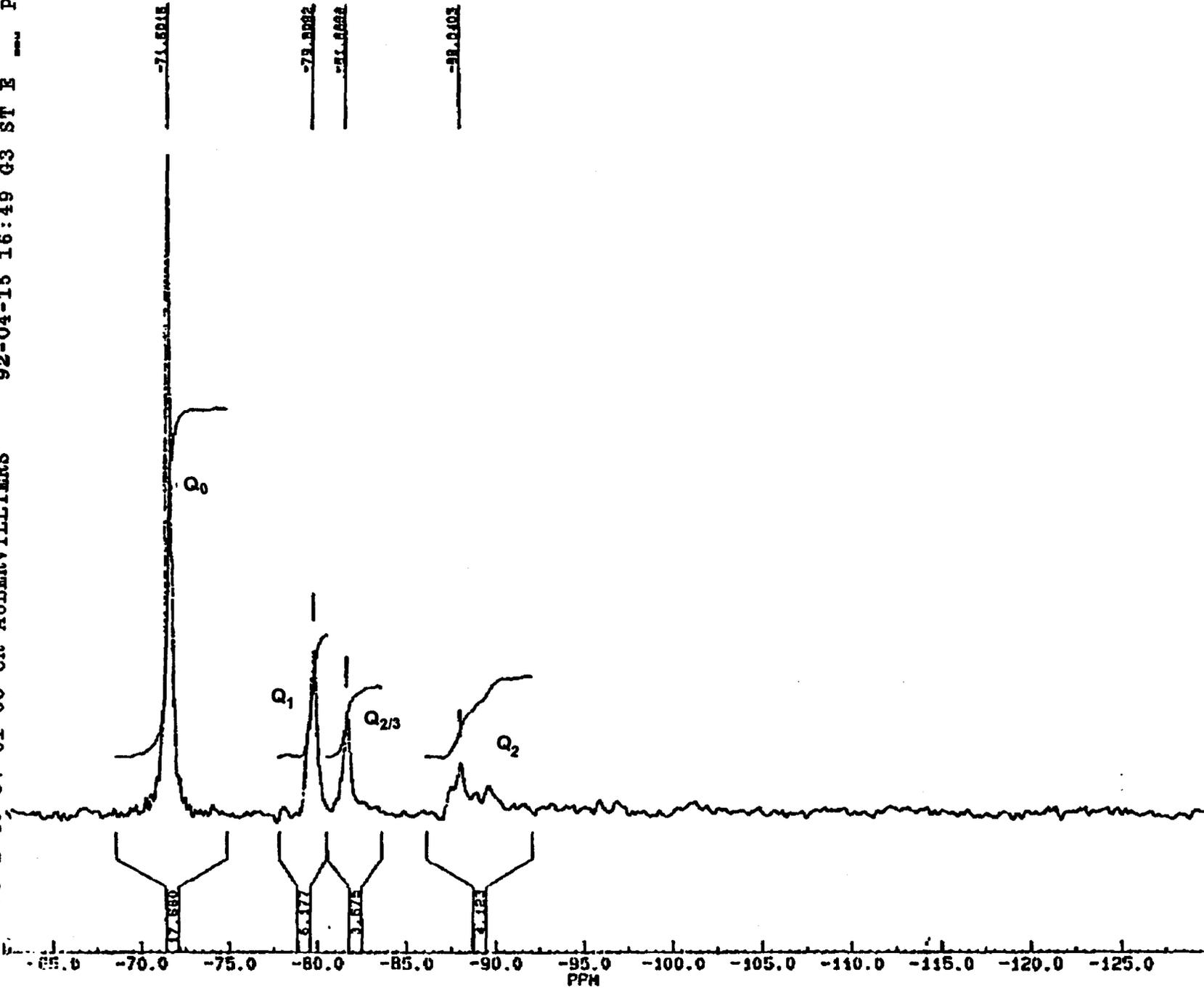
SF	59.635
SF0	59.636
SY	59.0
Q1	-7300.000
SI	4096
TD	1024
SN	8928.571
HZ/PT	4.360

PW	6.2
RO	10.000
AQ	.057
RG	100
NS	6870
TE	297

FW	11200
O2	4164.263
OP	1L P0

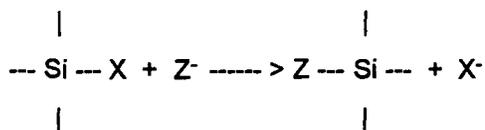
LB	10.000
GB	0.0
NC	4
CX	23.00
CY	12.00
F1	-59.964P
F2	-129.927P
HZ/CM	181.400
PPM/CM	3.042
SR	-1326.24

74



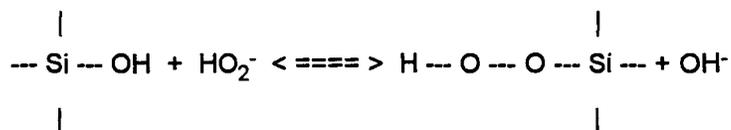
FAX n°CU de 33 1 49 37 61 00 le 15-04-92 16.48 (1) sur 33 27880622 PAPS P: 7/9  
 DE 33 1 49 37 61 00 CR AUBERVILLIERS 92-04-15 16:49 Q3 ST E P7

En outre, les composés siliciés engendrent des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire :



Le diagramme réactionnel (*Figure 15*) est analogue à celui d'une réaction SN 2 classique, avec cependant la différence importante que les orbitales 3d peuvent intervenir dans la stabilisation des états de transition et / ou des intermédiaires instables dont la structure et l'énergie libre sont très proches de l'état de transition (*Figure 16*). Cette participation a pour effet de rendre l'atome de silicium plus riche en électrons dans l'état de transition.

Cette théorie appliquée à notre cas particulier donne :



Sans silicate de sodium, les anions  $\text{HO}_2^-$  se décomposent ou réagissent sur la fibre. En revanche, en présence de silicate de sodium, les groupements silanols formés favorisent une réaction intermédiaire qui est peu stable mais qui va retarder la décomposition de ces anions perhydroxyles.

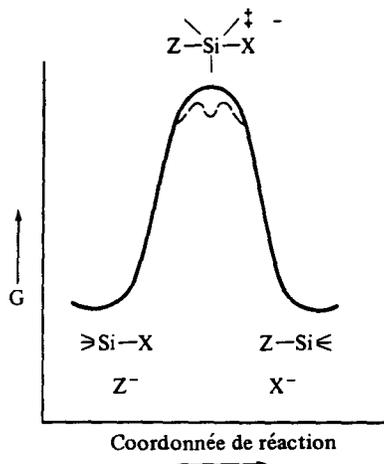


Figure 15 : Diagramme de réaction pour une substitution bimoléculaire sur le silicium.

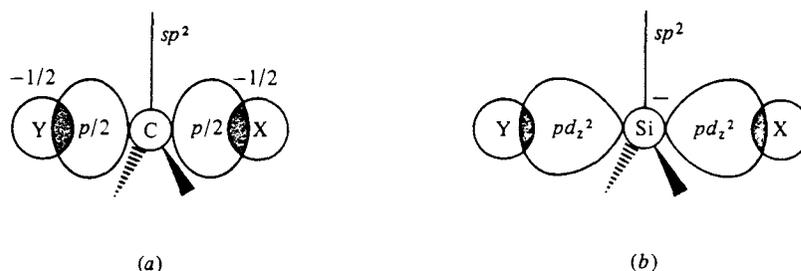


Figure 16 : (a) Etat de transition d'une réaction de type SN 2 sur le carbone.  
 (b) Etat de transition bipyramide trigonal ou intermédiaire instable d'une réaction SN 2 sur le silicium mettant en jeu une orbitale 3d.

### III - CONCLUSION

L'action du silicate de sodium sur le peroxyde d'hydrogène est liée à la formation de composés  $Q_0$  ( $SiO_4$ )<sup>4-</sup> en présence de soude. Ces groupements protègent l'anion perhydroxyle en retardant sa décomposition. Le silicate de sodium sous sa forme  $Q_0$  peut donc être assimilé à un tampon.

En fait, on a deux actions simultanées à savoir :

- attaque des hémicelluloses par les groupes hydroxyles qui rendent la fibre plus hydrophile.
- d'où une meilleure pénétration des anions perhydroxyles en solution, ce qui implique un meilleur blanchiment ( voir chapitre IX ).

La prochaine étape va consister à mieux comprendre ce que devient le silicate de sodium en fin de réaction.

## **CHAPITRE VIII INTERACTION SILICATE - FIBRE**

### **I - INTRODUCTION**

Après avoir étudié le rôle du silicate de sodium dans le mécanisme réactionnel du blanchiment, il est important d'évaluer son influence sur la fibre.

Pour cela, nous avons choisi d'aborder le problème sous deux aspects :

- connaissance des endroits de fixation du produit sur la fibre.
- relation entre les quantités de silicate de sodium et les charges électriques de la fibre.

### **II - FIXATION DU SILICATE DE SODIUM SUR LA FIBRE**

Deux techniques différentes ont été utilisées pour cette analyse : l'infra - rouge et la microscopie électronique à balayage couplée à une micro - analyse X ( SEM - EDX ). La pâte est de la PTMR ( 70% Résineux - 30% Feuillus ).

#### **II -1 *Infra - rouge* :**

Les analyses ont été réalisées sur des pâtes blanchies avec une alcalinité constante de la manière suivante (*Spectres 4 à 8*) :

- échantillon 1 : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 5 % NaOH - 0 % Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.
- échantillon 2 : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4.5% NaOH - 5 % Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.
- échantillon 3 : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4 % NaOH - 10% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.
- échantillon 4 : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 0 % NaOH - 50% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Les tableaux précisant la localisation des pics sont reportés en annexe (Annexe VIII).

Les pics du silicate de sodium sont en théorie :

Si --- O	siloxanes	1100 - 1000
Si --- O --- Si	chaîne ouverte	1097
Si --- O --- Si	cycle	1080 - 1010

Le spectre 9 représente le silicate de sodium commercial.

On constate que les spectres sont identiques quel que soit l'échantillon analysé. Cette technique nous permet donc de conclure que le silicate de sodium ne se fixe pas pendant la réaction de blanchiment.

Afin de le vérifier, nous avons entrepris le même type d'analyse avec une autre technique.

#### II -2 Microscopie électronique à balayage :

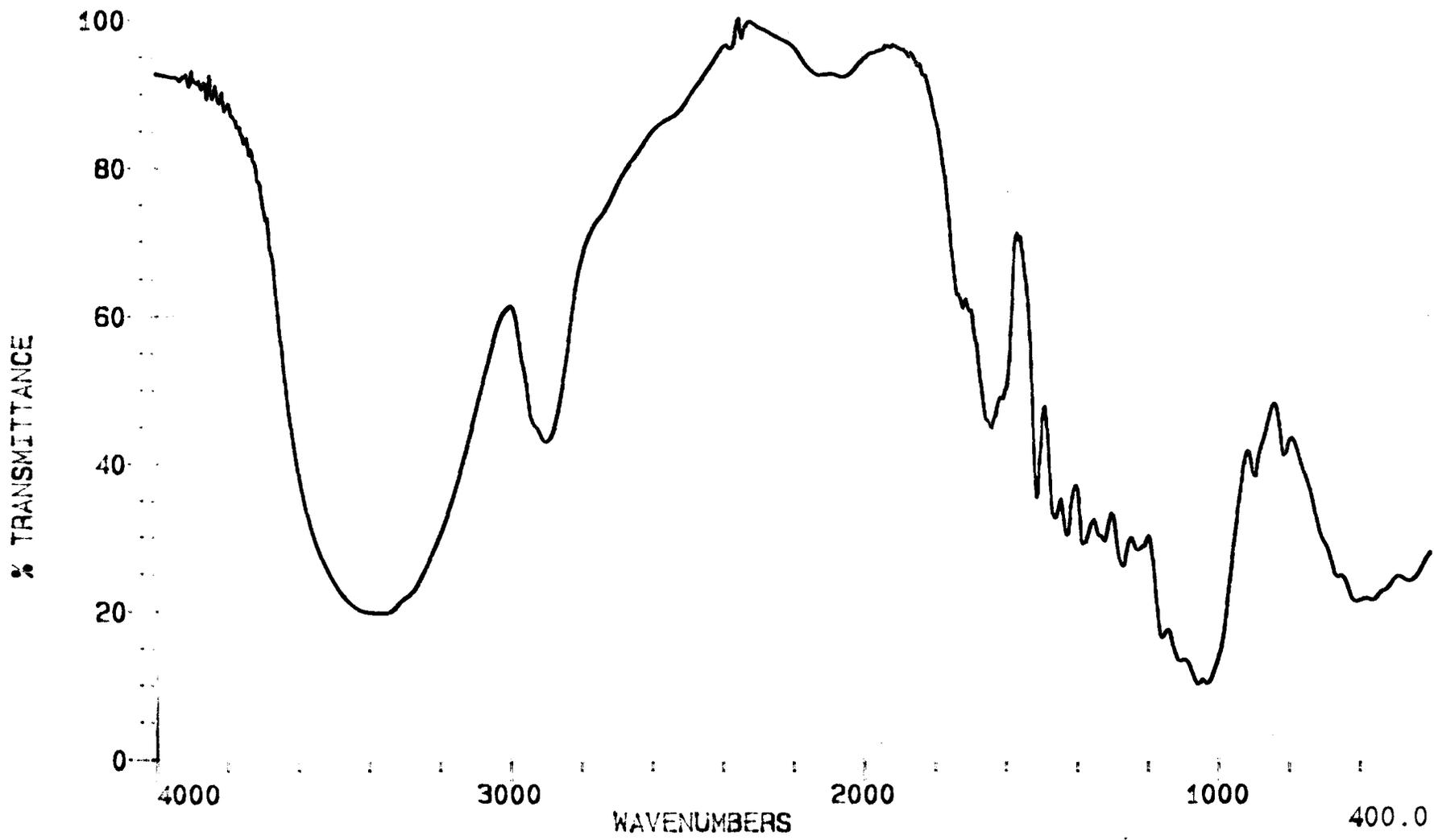
La microscopie électronique permet de n'avoir qu'une visualisation des échantillons à divers grossissements. Cette technique ne devient intéressante que si on la couple à un microanalyseur.

C'est cette voie qui a été choisie pour l'analyse de pâtes blanchies en laboratoire et industriellement.

#### Conditions opératoires :

- blanchiment laboratoire : 0 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Photos 1 et 2)  
50%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Photos 3 et 4)
- blanchiment industriel : 4 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Figures 5 et 6)

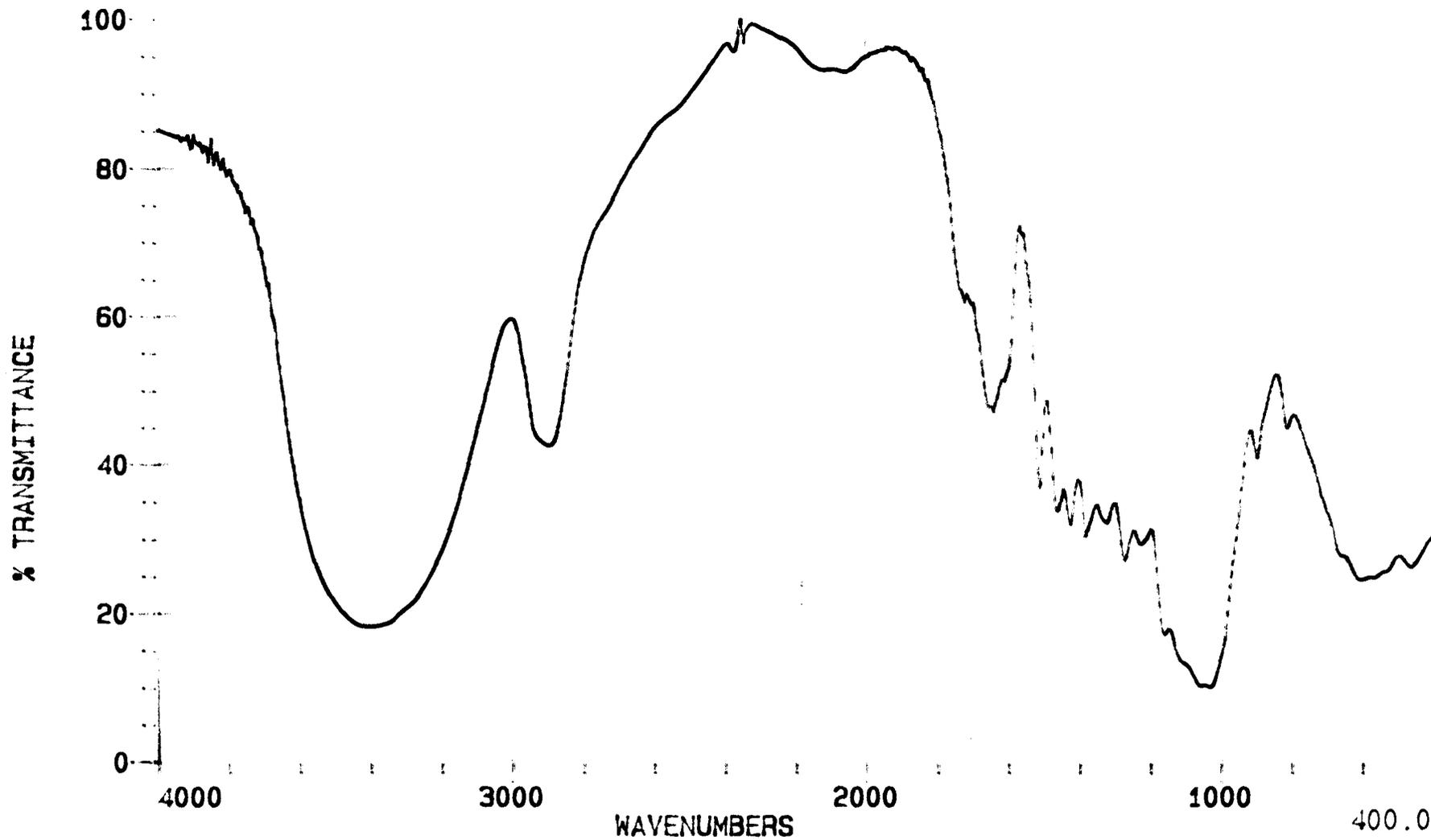
De la pâte écrue a été prise en référence (Photos 7 et 8).



79

Spectre 4

ESSAI BLANCHIMENT PTMR: 0% SILICATE 6/03/92  
M4.PE: 5 mg/1g KBr. Pastille de 83.5 mg.  
SCANS: 68 RES: 8.0 TIME: 03/01/92 09: 19: 49



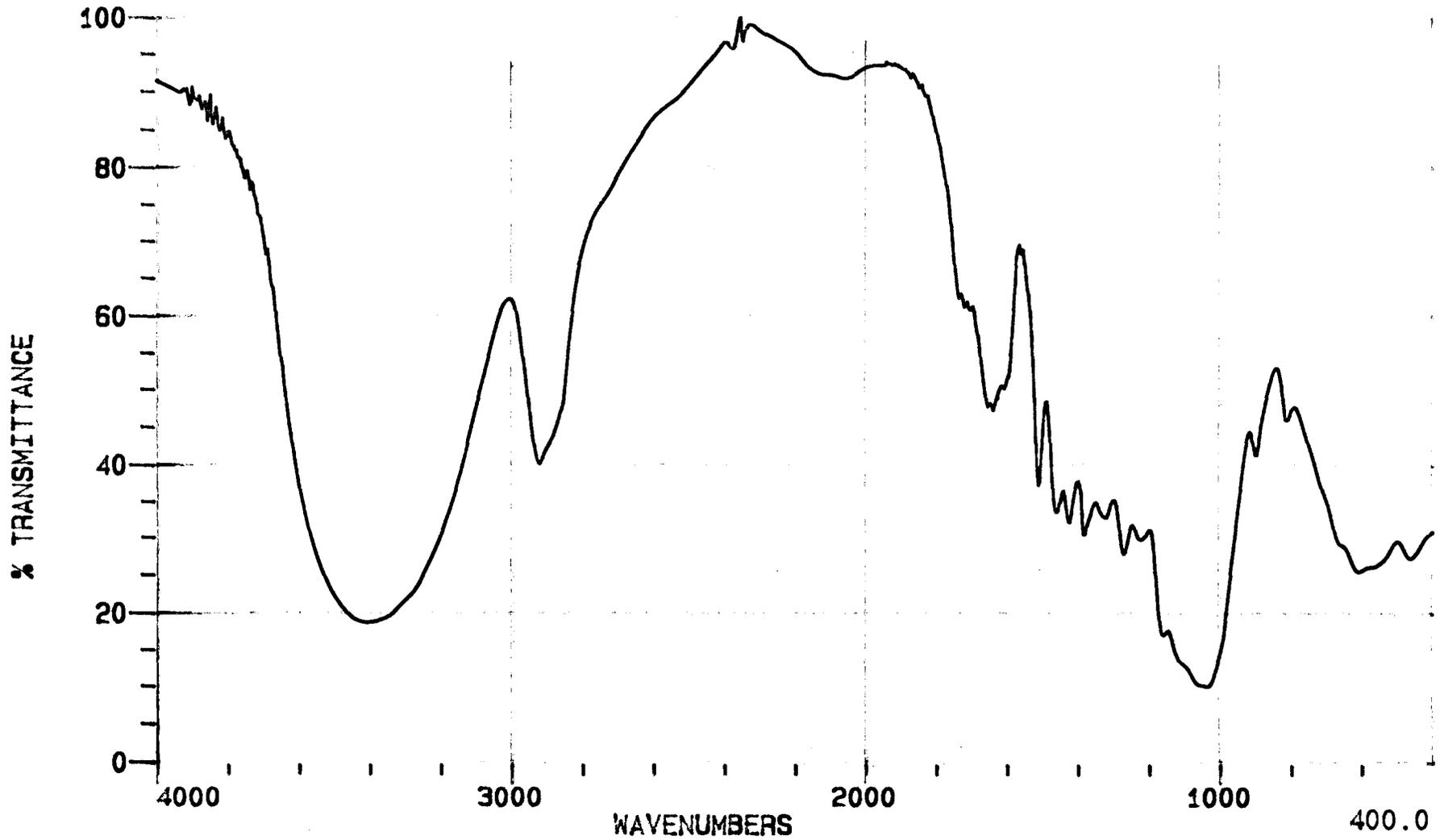
08

Spectre 5

ESSAI BLANCHIMENT PTNR: 5% SILICATE 6/03/92

M4.

SCANS: 64 RES: 8.0 TIME: 03/01/92 11:16:42



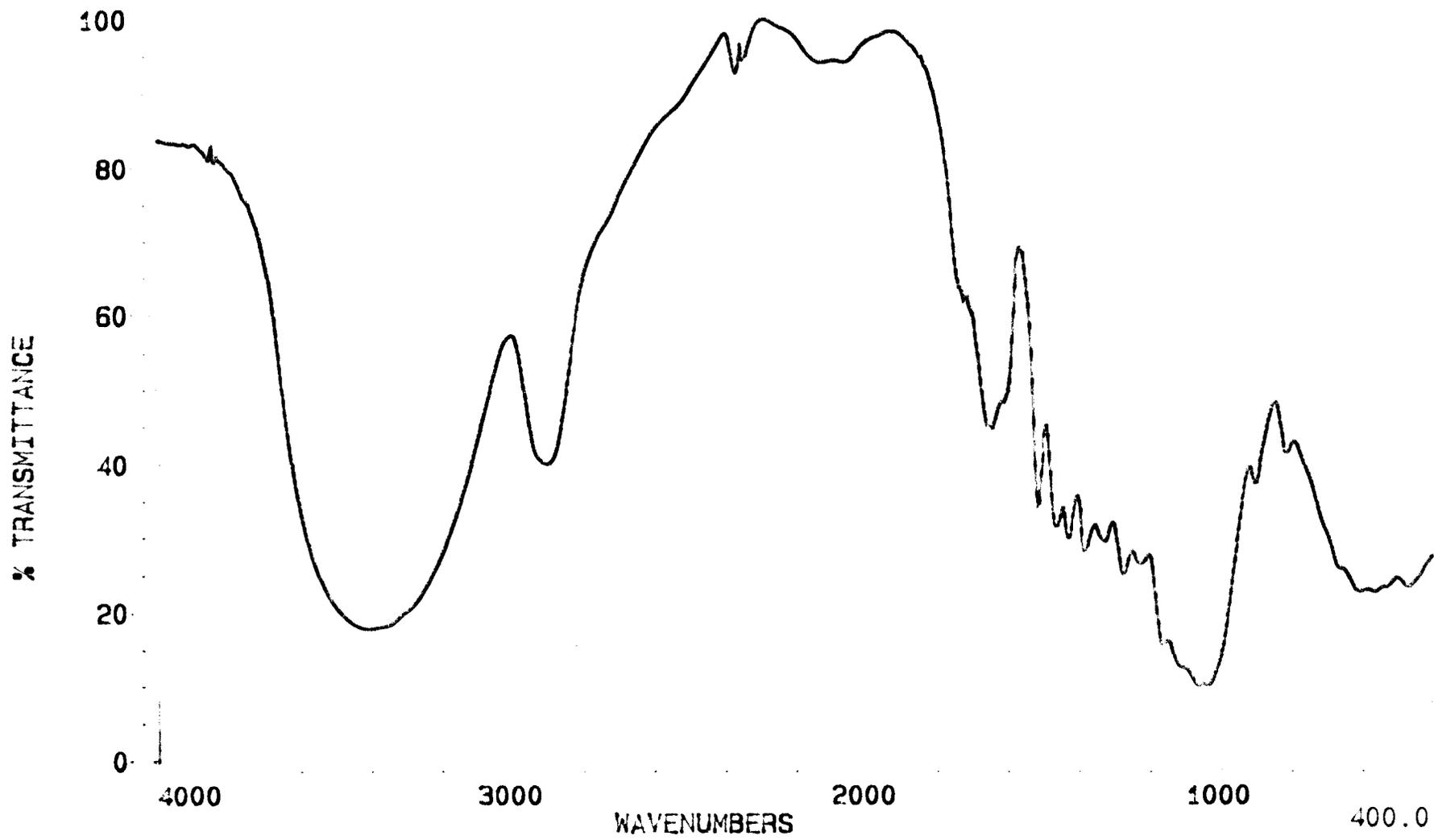
81

Spectre 6

ESSAI BLANCHIMENT PTMR: 10% SILICATE

M4.

SCANS: 64 RES: 8.0 TIME: 03/01/92 13:17:38

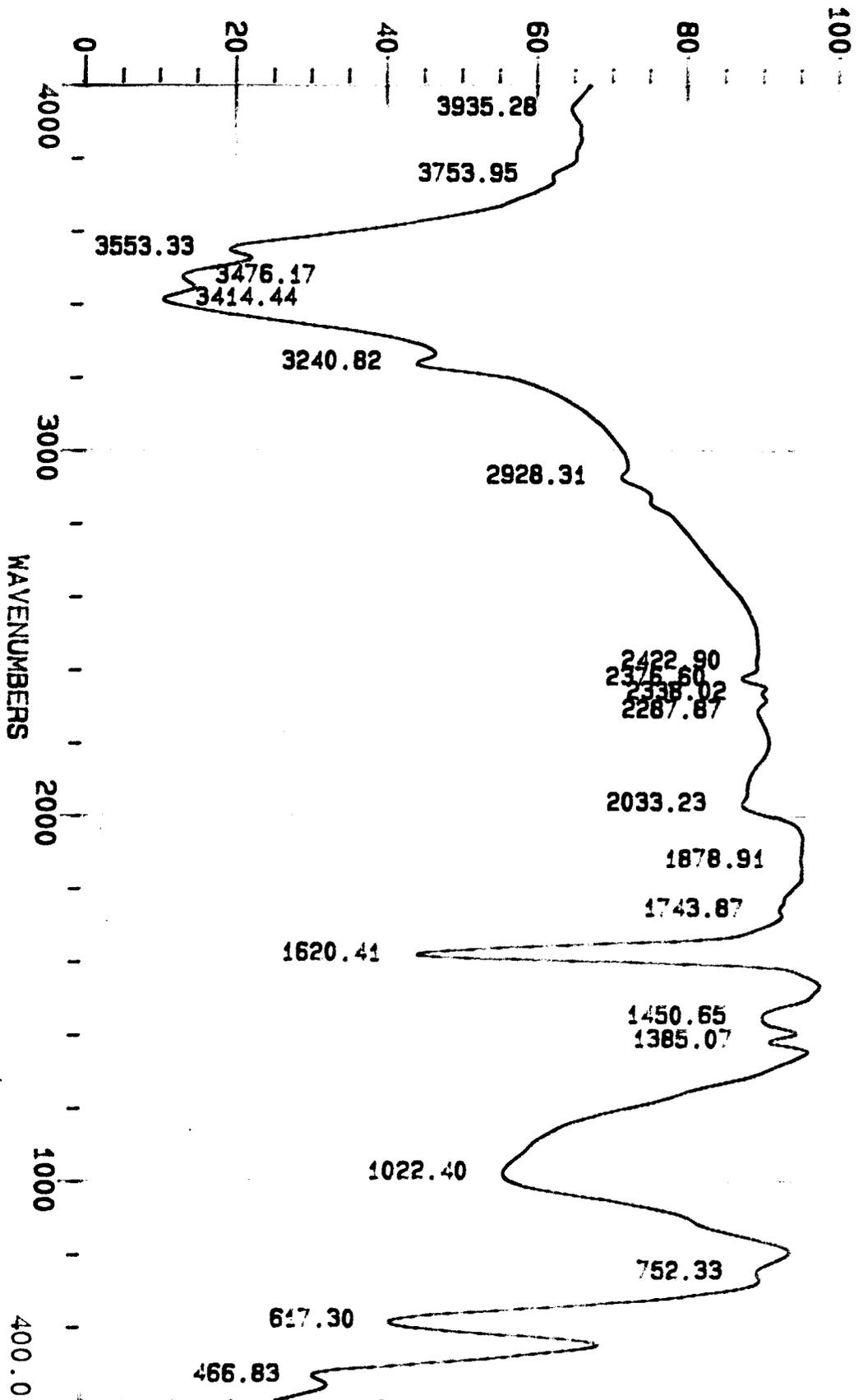


82

Spectre 7

ESSAI BLANCHIMENT PTMR: 50% SILICATE SANS SOUDE 9/03/91  
M4  
SCANS: 68 RES: 8.0 TIME: 03/03/92 10:25:00

% TRANSMITTANCE



Spectre 8

SILICATE DE SODIUM

M4

SCANS: 64 RES: 8.0 TIME: 03/04/92 13:58:30

Les photos des différents échantillons sont répertoriées dans les pages suivantes. Deux grossissements ( 500 et 1500 ) ont été employés.

Les microanalyses ( EDX ) n'ont pas permis de mettre en évidence la moindre trace de silicate ou plus exactement de silice, compte tenu du pH acide, sur les fibres. Par ailleurs, le dosage de la silice résiduelle dans les filtrats obtenus après le blanchiment des quatre échantillons corrobore ces résultats d'expérience.

### II -3 Conclusion :

En fin de réaction de blanchiment, après acidification du milieu, la silice formée se retrouve intégralement en solution. Le silicate de sodium ne vient pas se fixer sur la fibre.

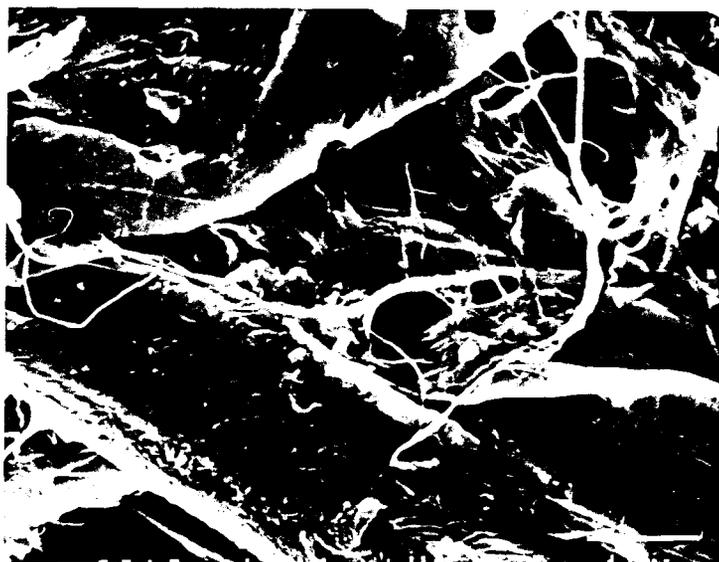


Photo 1 : Bt 0% Silicate - x 1500 - 10  $\mu$ m



Photo 2 : Bt 0% Silicate - x 500 - 10  $\mu$ m



Photo 3 : Bt 50% Silicate - x 1500 - 10  $\mu$ m

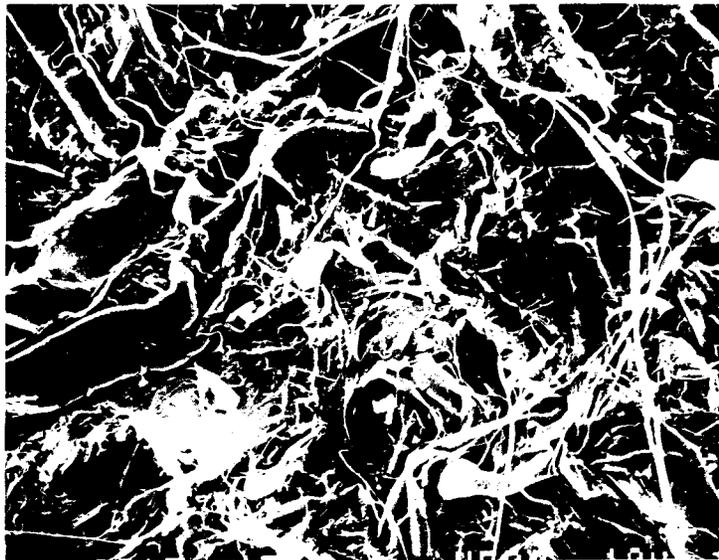


Photo 4 : Bt 50% Silicate - x 500 - 10 $\mu$ m



Photo 5 : Bt Industriel - x 1500 - 10  $\mu$ m



Photo 6 : Bt Pâte Ecrue - x 1500 - 10  $\mu$ m

### III - CREATION DE CHARGES ELECTRIQUES SUR LA FIBRE

#### III -1 *Bibliographie :*

Il est bien connu que le bois et par conséquent les fibres obtenues soit par des moyens mécaniques, soit par des moyens chimiques, portent des charges négatives. Celles-ci proviennent de certains groupes fonctionnels liés aux fibres, ou plus précisément aux constituants polymères du bois. Ces groupes présentent un caractère acide et la charge provient de leur aptitude à être ionisés. Les ions positifs ( X<sup>+</sup> ), maintenant l'équilibre d'électroneutralité, peuvent permuter avec d'autres ions ( Y<sup>+</sup> ) présents dans la solution.



Ainsi, les fibres permettent d'avoir des échanges de cations. Le comportement polyélectrolytique et colloïdal, comprenant le gonflement de la fibre et même des propriétés optiques telles que la stabilité de la blancheur, est manifestement influencé par ces charges et leurs ions respectifs, qui sont un facteur important contribuant aussi bien aux caractéristiques hydrodynamiques qu'aux propriétés physiques de la fibre (SJÖSTRÖM E., 1989).

#### III -1a les groupements acides dans le bois et les pâtes mécaniques écruës

Les principaux constituants du bois, c'est à dire la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, auxquelles viennent s'ajouter d'autres polysaccharides en quantités moins importantes, contiennent différents groupes ionisables. Parmi ceux - ci, seuls les groupements carbonyles le sont en milieu neutre ou légèrement acide. Les groupements hydroxyles des alcools, particulièrement ceux des polysaccharides, sont des acides si faibles qu'ils ne peuvent être ionisés qu'en présence d'une forte alcalinité (SERJEANT E.P. et DEMPSEY B., 1979).

Quand on considère les conditions de fabrication de la pâte mécanique, les groupements carbonyles sont les seuls à pouvoir augmenter la quantité des sites chargés sur la fibre. A la fois dans le bois natif et dans la pâte mécanique, ils proviennent de l'acide uronique (SJÖSTRÖM E., 1981). Le reste vient des polysaccharides minoritaires, en particulier les substances pectiques dont la structure est complexe.

### III -1b les groupements acides dans la pâte blanchie

Les agents de blanchiment et les conditions de réaction peuvent varier considérablement. De ce fait, il est très difficile de donner des conclusions générales quant à la formation de groupements carboxyles durant le blanchiment. Néanmoins, on peut supposer que la majorité de ces groupements dans les pâtes blanchies provient de l'acide 4-O-méthylglucuronique (SJÖSTRÖM E., 1989).

### III -1c amélioration des caractéristiques physiques par un traitement alcalin

On a supposé que la variation de ces groupements acides était directement liée à la variation des propriétés mécaniques de la pâte. En effet, des études ont révélé que les groupements acides augmentaient après un traitement à la soude. Ceci a conduit à concevoir un mécanisme pour l'amélioration des caractéristiques physiques (KATZ S., 1981).

D'autres travaux ont aussi mis en évidence que le degré de gonflement des pâtes est modifié par la présence des groupements acides.

L'explication en est la suivante : la paroi cellulaire est assimilée à un gel macromoléculaire auquel sont liés les groupements acides. En présence d'eau, une fraction d'entre eux se dissocie, en relâchant des ions mobiles dans le gel. La concentration en ions devient alors plus importante dans le gel que dans la phase aqueuse externe. La pression osmotique entraîne une pénétration d'eau dans la paroi cellulaire et le gonflement continue jusqu'à ce que le différentiel de pression osmotique soit équilibré par les forces de cohésion de la paroi (KATZ S., 1981).

### III -2 *Mesure des groupements acides :*

#### III -2a présentation

Compte tenu de l'importance des groupements acides, nous avons voulu mesurer l'influence du blanchiment sur ceux-ci.

Deux types de pâtes ont été utilisés : PTMR ( 70% résineux - 30% feuillus ) et PTMF ( 50% résineux - 50% feuillus ).

Les traitements appliqués sont les suivants :

- silicate seul ( 0 ----- > 10% )
- soude seule ( 0 ----- > 10% )
- blanchiments à 1, 3 et 5% de peroxyde d'hydrogène, 4% de silicate de sodium et des taux de soude variables

Après 4 heures de réaction à 60°C, les groupements acides, assimilés aux groupements carboxyles, ont été mesurés sur la fibre selon la technique décrite en annexe IX.

Les résultats sont représentés par les courbes 14 et 15.

#### III - 2b interprétation

La soude est l'élément principal responsable de l'augmentation des groupements acides. Pour la PTMR et la PTMF, on obtient un palier après 5%. En revanche, le silicate de sodium est négligeable.

Le blanchiment, donc le peroxyde d'hydrogène, permet encore d'augmenter le nombre de ces groupements acides. La quantité créée est cette fois fonction du type de bois. Elle est plus grande pour un bois feuillu ( 10% ). Les paliers sont de 6% de soude pour la PTMR et 7% pour la PTMF ( blanchiment à 5% de peroxyde d'hydrogène ).

Il est essentiel de constater que le nombre de groupements acides sur la fibre est complètement différent selon que l'on a une pâte écrue ( 75 mmoles/Kg ), une pâte blanchie de manière classique ( 200 mmoles/Kg ) ou une

pâte blanchie avec une alcalinité élevée ( 260 mmoles/Kg ). Comme on a une relation directe entre ces valeurs et la charge électrique ( création de charges négatives ), l'électronégativité de la fibre pendant le blanchiment variera elle aussi de façon importante.

Pour en revenir au problème posé par le silicate de sodium, il faut reconnaître que si le fait de mettre plus de pâte blanchie sur une machine entraîne inévitablement une augmentation du taux de silicate, l'électronégativité de la fibre blanchie est nettement supérieure à celle d'une fibre écru. Les conséquences peuvent être très préjudiciables si on ne prend pas ce point en considération notamment pour ce qui concerne la rétention.

D'autre part, nous avons vérifié expérimentalement que l'augmentation de l'alcalinité lors du blanchiment permet d'améliorer les caractéristiques physiques de la pâte (Annexe X) tout en donnant une blancheur plus élevée. Les optimums en soude ( 6% pour la PTMR et 7% pour la PTMF ) correspondent à ceux trouvés pour l'augmentation des groupements acides. On a donc bien une corrélation entre les deux paramètres.

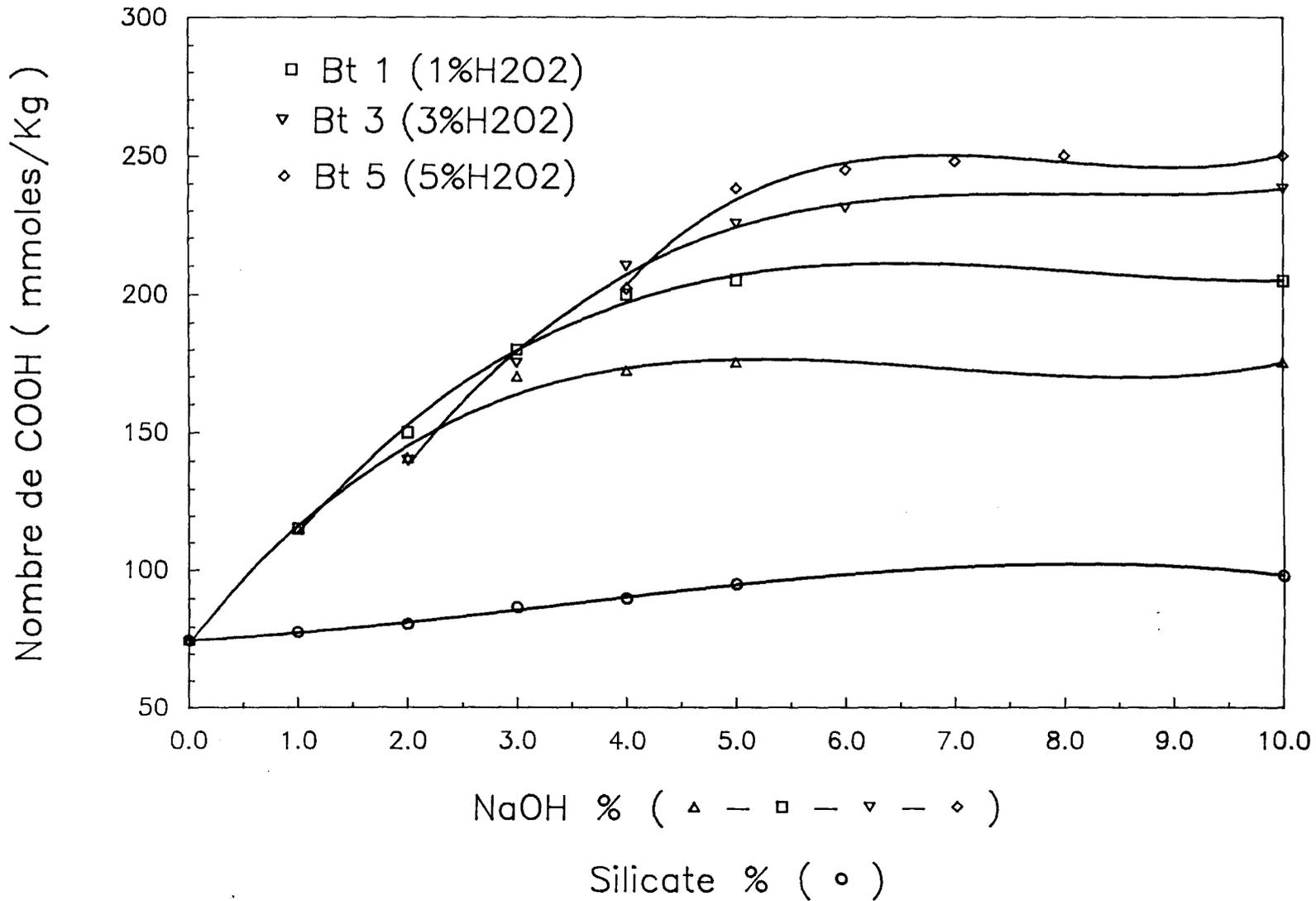
L'augmentation de la blancheur peut être, quant à elle, corrélée à l'augmentation des  $Q_0$  ( chapitre VII ). En effet, nous avons montré que pour un blanchiment classique ( 5%  $H_2O_2$  - 4% NaOH - 4%  $Na_2SiO_3$  ), la liqueur alcaline contient 80% de  $Q_0$ . Plus on augmente la quantité de soude dans le milieu, plus on se rapproche des 100% de  $Q_0$ , donc d'après la théorie développée plus avant, plus on blanchit.

### III -3 Conclusion :

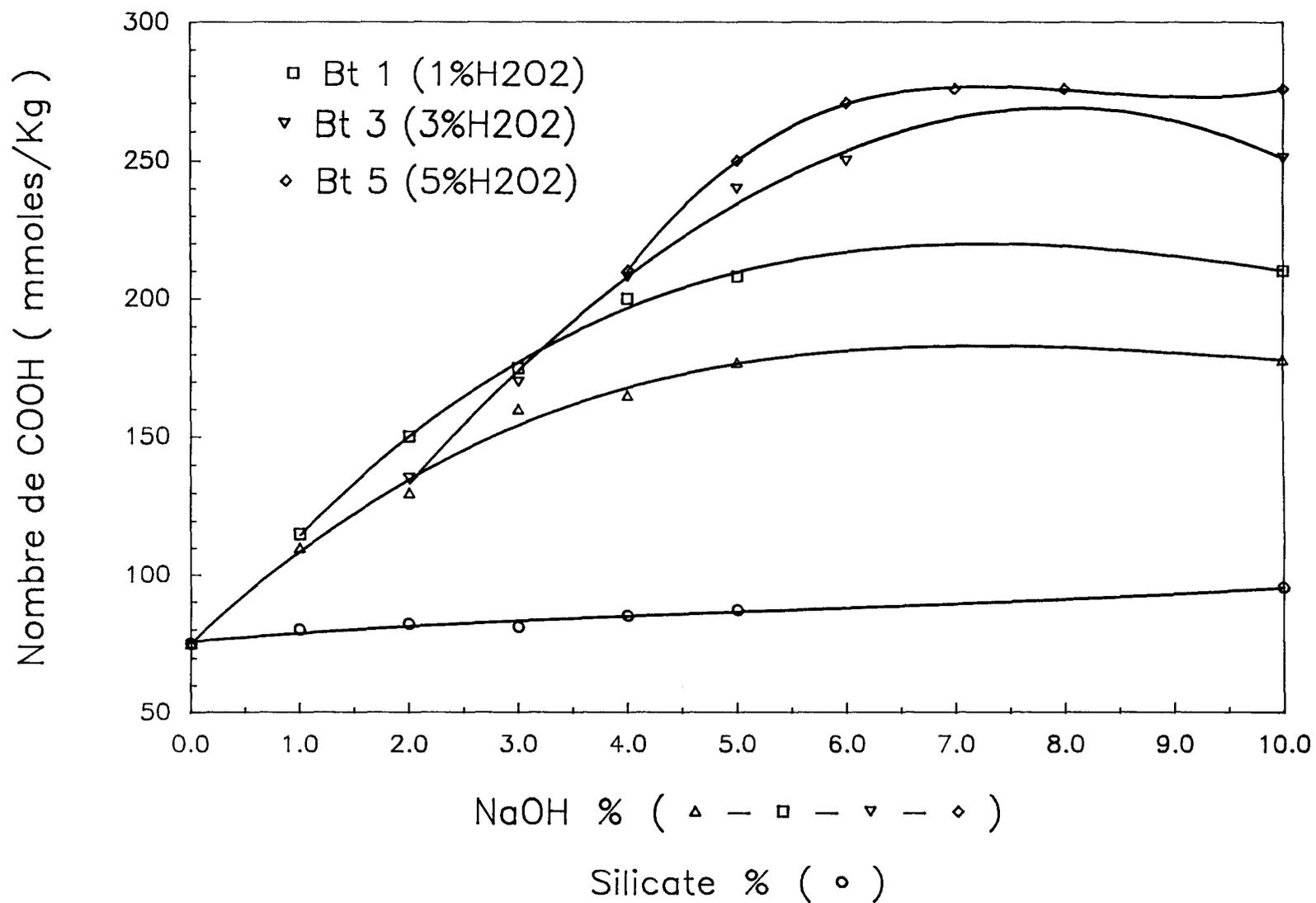
La réaction de blanchiment modifie de manière fondamentale la structure électrique des fibres.

Ce résultat nous conduit à envisager le problème posé par le silicate de sodium sous d'autres aspects. Sans pour autant rejeter les accusations faites sur ce composé, nous pouvons, à ce moment du raisonnement, nous interroger sur l'influence des modifications observées dans la chimie de la fabrication du support.

Courbe 14 PTMR 70R – 30F  
4 Heures – 60 Degres C – Siccite 15%  
Blanchiments 1 – 3 – 5 : 4% Silicate



Courbe 15 PTMF 50R – 50F  
 4 Heures – 60 Degres C – Siccite 15%  
 Blanchiments 1 – 3 – 5 : 4% Silicate



## CHAPITRE IX CONCLUSION PREMIERE PARTIE

L'étude sur la chimie du silicate de sodium pendant la réaction de blanchiment permet de privilégier deux mécanismes

- chélation des métaux.
- stabilisation du peroxyde d'hydrogène.

Si l'effet chélateur est indéniable, toutefois il peut être plus ou moins important selon l'état de propreté métallique de la pâte avant son blanchiment. Ce constat est essentiel. Dans le cas d'un blanchiment avec 2% de peroxyde d'hydrogène sur une pâte propre, supprimer totalement le silicate de sodium n'entraîne qu'une perte de blancheur de 0.4%. Seulement, cette suppression totale peut conduire à une instabilité de la blancheur, comme l'a montré un essai industriel avec des produits de substitution.

Même avec des pâtes très propres, une quantité minimale de silicate de sodium est nécessaire pour obtenir l'optimum de blancheur. Dans ce cas, c'est l'augmentation d'orthosilicate  $\text{Si(OH)}_4$  ( $Q_0$ ) par l'action de la soude qui peut expliquer ce phénomène. Il a été évalué à 3% du gain total de blancheur pour un blanchiment avec 2 et 4% d'eau oxygénée. On a alors une stabilisation de l'anion perhydroxyle qui repose sur l'équilibre  $\text{Si(OH)}_4 + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{Si(OH)}_3\text{OOH} + \text{OH}^-$  (1)

Les groupements hydroxyles de la soude créent des groupements carboxyliques sur les hémicelluloses ce qui a pour conséquence de rendre la fibre plus hydrophile. Ainsi, on a une meilleure pénétration de l'agent de blanchiment qui agit essentiellement sur les composés chromophores de la lignine. Il y a là aussi création de groupements carboxyliques. Donc, globalement, par l'action de la soude et du peroxyde d'hydrogène, on augmente l'hydrophilie de la fibre. Le fait de retarder la décomposition de l'eau oxygénée (équilibre (1)) permet d'aller plus au coeur de la fibre donc d'avoir un blancheur plus élevée.

Comme il est mentionné au chapitre IV, l'équilibre (1) a été remis en cause car il implique théoriquement que la stabilité de l'eau oxygénée

dépend du pH. Ceci est vrai si l'on considère cette réaction indépendamment du milieu réactionnel, c'est à dire sans les fibres. La consommation à la fois des anions hydroxyles et perhydroxyles pour créer des groupements acides ne corrobore pas cette affirmation.

Si le seul critère retenu pour l'amélioration des caractéristiques des pâtes est la blancheur, il est alors possible de diminuer le taux de silicate de sodium en lavant les pâtes, puisque son pouvoir chélateur devient négligeable. Des études ont montré que la quantité de silicate est dans ce cas proportionnelle à la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée (LARFI M., 1992).

Par ailleurs, le fait d'éliminer tous les métaux en solution ( chélatés ou non ) favorise le développement des caractéristiques autres que la blancheur par une augmentation du taux de soude, donc de l'alcalinité totale. Ici, la quantité de silicate est fonction des pourcentages de peroxyde d'hydrogène ( stabilisation ) et de soude, afin d'augmenter les  $Q_0$ , qui sont un élément primordial dans le mécanisme réactionnel.

Le choix de l'une de ces deux options ne peut résulter que de considérations industrielles et économiques.

Nous avons aussi montré que le silicate de sodium ne se fixe pas sur la fibre pendant la réaction de blanchiment.

Le blanchiment accroît de manière importante l'anionité des fibres qui est principalement liée à la soude, mais aussi au peroxyde d'hydrogène. Celles-ci ont donc une structure très différente des fibres écrudées.

Ce résultat implique que l'augmentation des quantités de pâtes blanchies n'entraîne pas seulement l'augmentation du taux de silicate mais aussi celle de la demande cationique. Ce point n'est pas sans conséquence sur la machine à papier.

La seconde partie sera consacrée aux aspects papetiers de problème posé par le silicate de sodium.

**SECONDE PARTIE**

**PROBLEMES LIES A**

**LA MACHINE A PAPIER**

## CHAPITRE X LA MACHINE A PAPIER

Les machines à papier de la papeterie STORA - FELDMÜHLE comprennent quatre parties essentielles (*Figure 17*) :

- la section de la fabrication du matelas fibreux, celui-ci se formant sur une ou plusieurs toiles avec l'arrivée du jet de la suspension très diluée, par l'intermédiaire de la caisse de tête.

- la section des presses, qui a pour but de retirer le maximum d'eau de la feuille uniquement par pressage.

- la sécherie, qui évapore le reste de l'eau par pressage sur des cylindres chauffés à la vapeur, afin d'arriver à une siccité de 95%.

- la partie couchage.

Il faut noter ici que rares sont les machines qui couchent le papier "*en ligne*", c'est à dire directement en sortie de sécherie. Bien souvent, le support est enroulé puis couché à part.

Ce sont les deux premières parties de la machine, appelées couramment "*partie humide*", qui nous intéressent dans cette seconde partie.

Il n'est sans doute pas utile de rappeler l'importance de cette partie humide. C'est elle en effet qui fige le support fibreux avant son arrivée en sécherie. De son bon fonctionnement dépendent les caractéristiques finales du papier.

En premier lieu, nous allons étudier l'influence du silicate de sodium sur les feutres de la section des presses.

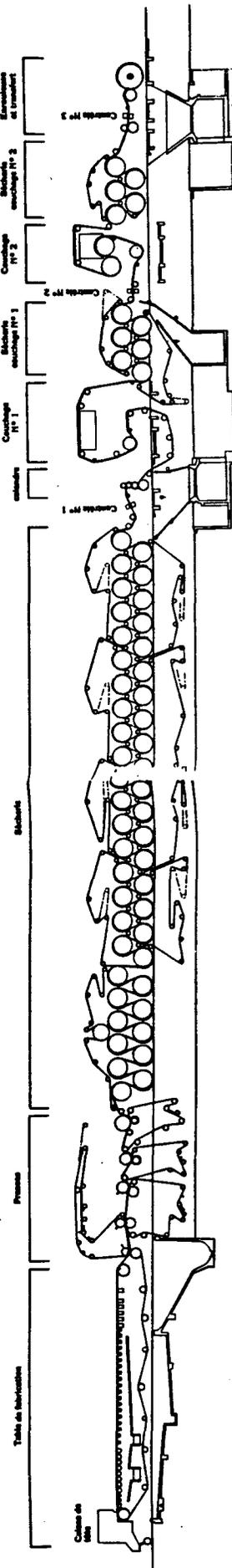


Figure 17 : Schéma de principe d'une machine à papier



## CHAPITRE XI LE COLMATAGE DES FEUTRES

### I - INTRODUCTION

Etant donnée la compétitivité grandissante des papeteries, toutes recherchent les moyens de réduire les pertes de temps, d'augmenter la production et, plus important, de fournir un papier d'une grande qualité.

Pour parvenir à ces objectifs, les feutres jouent un rôle primordial.

Leur fonction première est d'enlever le maximum d'eau de la feuille d'une manière uniforme avant qu'elle n'entre dans la sécherie. On estime que dans celle-ci l'eau évaporée coûte vingt fois plus cher que la même quantité d'eau éliminée dans la section des presses.

Après un temps d'utilisation variable, ces feutres finissent par devenir compacts et se colmatent avec les contaminants organiques et minéraux utilisés habituellement dans la fabrication du papier.

Pour retarder ce phénomène, mais en aucun cas le supprimer, des lavages alternés de soude et d'acide sont appliqués sur machine.

Si nous abordons le problème du colmatage des feutres dans le cadre de cette étude, c'est parce que le silicate de sodium utilisé dans le blanchiment des pâtes a de tout temps été accusé par les papetiers de l'amplifier considérablement. Nous allons donc essayer de faire le point sur ce sujet.

### II - BIBLIOGRAPHIE

Les problèmes de fonctionnement dus aux dépôts sur les mécanismes, les toiles et les feutres arrivent périodiquement. On ne pense pas que de tels problèmes peuvent disparaître. Au contraire, plusieurs paramètres tels que

l'utilisation de nouveaux types de pâte, l'emploi de papiers recyclés, l'introduction de nouveaux produits dans la partie humide, le fait de travailler de plus en plus en circuits fermés influencent l'augmentation des dépôts. Les conséquences les plus directes sont la perte de production due à une baisse de la machinabilité mais ils peuvent aussi affecter la qualité finale du papier à cause de taches ou de trous.

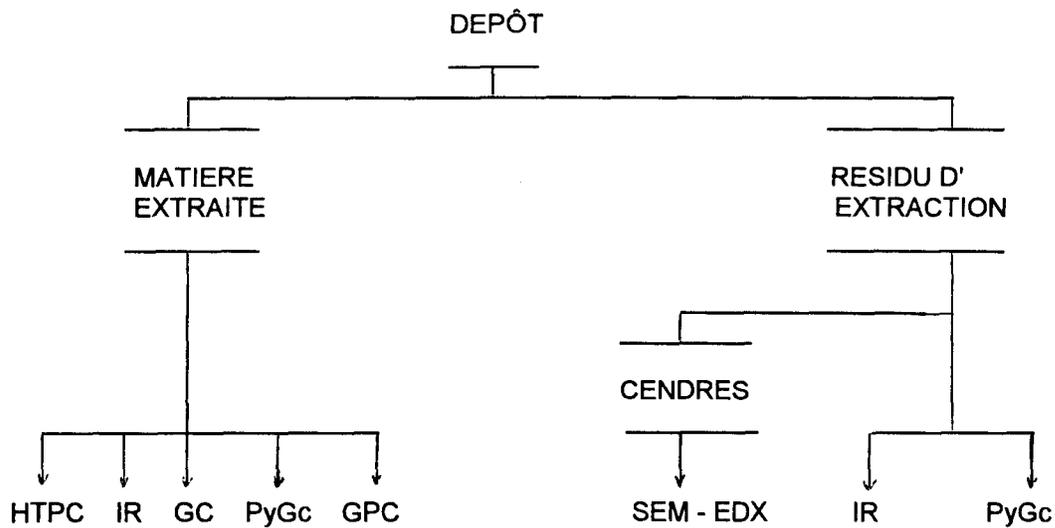
Pour répondre à la question sur la manière dont un feutre s'encrasse, les recherches ont montré que la pollution ne dépend pas seulement de la formation et de la composition des particules déposées mais aussi beaucoup de la nature du feutre.

Alors que ce sont principalement les matières hydrophiles qui se déposent sur les fibres de laine ( par exemple les amidons, les matières fibreuses, l'alun ), les matières hydrophobes comme les résines, les cires, les colles, le latex se déposent sur les fibres synthétiques hydrophobes non polaires (WEIGL J. et KÄSTNER M., 1982).

L'analyse chimique est très complexe. De nombreuses procédures analytiques ont été proposées. Puisque les dépôts sont souvent constitués de plusieurs éléments, une seule technique ne donne pas assez d'informations sur la composition (*Figure 18*).

La fabrication du papier inclut un grand nombre de substances chimiques. Le tableau 13 donne quelques exemples de celles qui sont trouvées dans les dépôts et leur origine (SJÖSTRÖM L., 1986).

Des résultats de recherche résumés dans le tableau montrent que la pollution des feutres humides synthétiques est principalement provoquée par des particules hydrophobes comme les résines, les cires et les paraffines ou par des particules de liants sur lesquelles se déposent des charges en raison de leur viscosité - matières fibreuses fines comme les électrolytes, les hydroxydes d'aluminium, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  (WEIGL J. et KÄSTNER M., 1982).



avec : HTPC = chromatographie en couche mince haute performance  
 IR = spectroscopie infrarouge  
 GC = chromatographie phase gaz  
 PyGc = chromatographie phase gaz par pyrolyse  
 GPC = chromatographie de perméation sur gel  
 SEM - EDX = fluorescence X couplée à un microscope électronique  
 Réfl. IR = spectroscopie infrarouge par réflectance

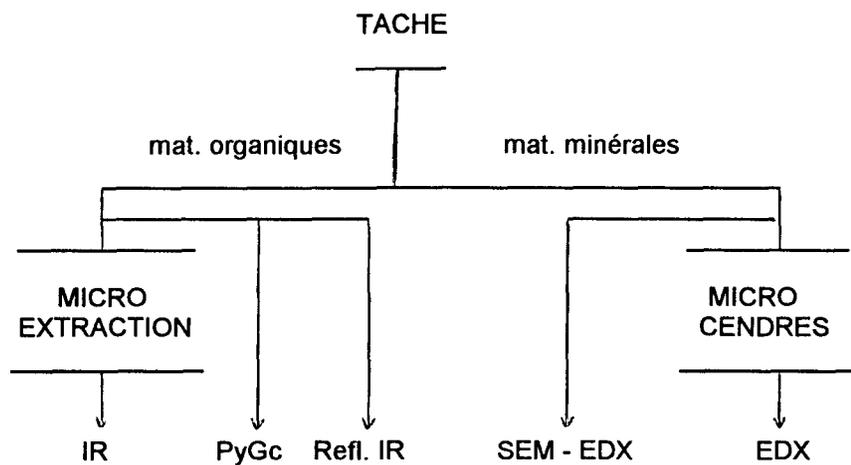


Figure 18 : exemple de schémas analytiques utilisés pour les dépôts et les taches

SUBSTANCES	ORIGINE
résine acides gras et résiniques métaux	bois
colles synthétiques antimousses agents de rétention	additifs
styrène butadiène styrène acrylate polystyrène polyvinylacétate éthylène vinyl acétate acide phtalique - alkydes savons (désencrage)	papier recyclé (couches, adhésifs, liants)
kaolin dioxyde de titane carbonate de calcium	charges et pigments

Tableau 13 : exemples de substances trouvées dans les dépôts.

Dans les papeteries où on emploie du vieux papier, par exemple sur les feutres 4 et 6 (*Tableau 14*), on trouve une proportion particulièrement élevée de polyvinylacétate qui provient de produits de transformation du papier (colles, enveloppes autocollantes, liants).

Les particules minérales qui se déposent le plus souvent ensuite sur les particules organiques collantes se composent principalement de charges comme le kaolin, le carbonate de calcium et surtout d'hydroxyde d'aluminium, éventuellement de sulfate d'aluminium.

Le feutre 4 a été examiné après 4000 heures d'utilisation (*Figure 19*) ; sur la photo, on aperçoit nettement les plaquettes de kaolin. L'analyse a donné une part élevée de liaison Al et Si (*Figure 19*).

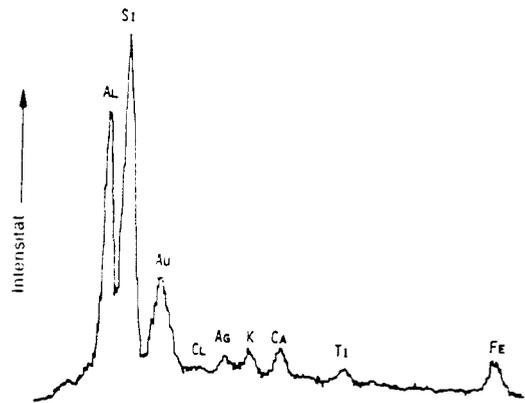


Figure 19 : Analyse du feutre 4 (tableau 14)

C'est surtout dans les papeteries qui travaillent avec des cassés contenant du carbonate de calcium avec un pH acide ou avec du vieux papier qu'on a trouvé des enrichissements importants en calcium et en aluminium.

Les entreprises travaillant le vieux papier ont de gros problèmes avec les dépôts. Ce sont surtout des particules collantes hydrophobes qui sont absorbées de préférence par le feutre. Parmi ces composés, on cite le silicate de sodium. Pour remédier à cela, on conseille de le précipiter rapidement avec des acides (WEIGL.J. et KÄSTNER M., 1982).

D'autres études ont abordé le problème du colmatage des feutres. Le laboratoire d'analyses chimiques NALCO notamment a regardé des centaines de dépôts sur feutres (NOVOTNY R.J., 1987). Bien que beaucoup soient similaires, il n'y en a pas deux qui sont exactement identiques. Bon nombre de facteurs peuvent changer la quantité et la composition du dépôt (traitements chimiques, vitesse de la machine, période de l'année, ...). C'est pourquoi aucune généralité ne peut être émise.

Les substances minérales peuvent être des charges telles que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le kaolin (silicate d'aluminium, 1.4 : 1 rapport de

$\text{SiO}_2$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ) et du carbonate de calcium. Le talc ( silicate de magnésium ) se retrouve toujours mais en concentrations très variables.

En plus des charges, les sels insolubles, les hydroxydes et les oxydes sont eux aussi dans les feutres. Ils peuvent se former n'importe où dans les circuits et dans le feutre lui-même.

Les sels sont le sulfate de baryum (  $\text{BaSO}_4$  ), le sulfate de calcium (  $\text{CaSO}_4$  ), le phosphate de calcium (  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ), le phosphate de fer, le phosphate d'aluminium ou le silicate de magnésium.

Ces dépôts peuvent provenir des couches de cassés de machines ou des fibres recyclées.

Les contaminants organiques regroupent une quantité plus importante de produits. Les plus souvent rencontrés sont les acides gras et résiniques, les lignosulfates et les esters triglycériques. Dans le cas des fibres recyclées, on peut trouver aussi des adhésifs, des matières plastiques ( polyvinylacétate, polyéthylène et polypropylène ), le styrène butadiène venant des encres. Les produits chimiques tels que les antimousses, les agents de rétention, les agents de collage peuvent contribuer au colmatage des feutres. Mais ils sont généralement présents en faibles quantités.

Pour améliorer l'efficacité d'un feutre colmaté, des lavages chimiques ou mécaniques lui sont appliqués. Les lavages mécaniques comprennent principalement des rouleaux d'essorage et des rinceurs. Mais ils ne suffisent pas et un traitement chimique, qui consiste à injecter des solutions d'acide et de soude alternativement, s'avère nécessaire.

Comme nous venons de le voir, une quantité importante de produits sont susceptibles d'intervenir dans le colmatage des feutres. Quelle est la part du silicate de sodium ? C'est ce que nous allons montrer dans le cas particulier de la papeterie de CORBEHEM.

éch. n°	Programme des fabrications	Particules organiques	Particules minérales
1	Nouveau feutre	polyamide ( part d'oligomère venant des fibres )	Ti + Ca ( applications )
	Feutre après 8 jours d'utilisation pour fabriquer du papier mousseline ( hydrophobe )	Réaction de réticulation des oligomères polyamides et des matières résistant à l'eau	Ti + Ca + Al + S
2	Feutre après la fabrication de papier mousseline ( bon comportement en machine )	Résine + paraffine Produits de dissolution de la cellulose	Al + Si ( kaolin ) + Ca + Ti + Fe
3	Nouveau feutre		Ca
	Feutre après la fabrication de papiers à étiquettes	Colle résinique + résine + paraffine + matières résistant à l'eau	Al + S ( alun )
4	Nouveau feutre		Ca
	Feutre après la fabrication de carton env. 4000 heures de marche	Polyvinylacétate + cire + paraffine + copolymères d'éthylène et de styrène	Al + Si ( kaolin ) + Ca + Fe
5	Nouveau feutre		Ti + Al ( applications )
	Feutre après la fabrication de carton et de papier ondulé ( marche satisfaisante )	Résine + produits de dégradation de la cellulose	Ca + Al + Si
6	Feutre après la fabrication de carton et de papier ondulé ( marche non satisfaisante )	Résine + cire	Ca + Al + Si
		Paraffine + polyvinylacétate	silicate de potassium
7	Nouveau feutre		Ca + Si + Fe
	Feutre après la fabrication de papier couché ( fort encrassement )	Résine + paraffine Polyvinylacétate + Produits de dégradation de la cellulose	Al + Si ( kaolin ) + Fe Si ( autre ) + CaCO <sub>3</sub>
8	Feutre après la fabrication de kraft pour sac ( mauvaise deshydratation )	Agent hydrophobe sur base formaldéhyde, colle résinique	Al + Si + S Ca + Cl + P

Tableau 14 : résultats de recherches sur le colmatage des feutres

### III - CAS DU FEUTRE TRANSFERT MP3 DU 09.08.91

#### III - 1 Analyses :

Le cas de ce feutre est tout à fait particulier, puisqu'il a dû être changé après seulement neuf jours de fonctionnement à cause d'un encrassement prématuré, la durée moyenne de fonctionnement étant de cinquante jours environ.

Trois laboratoires ( BETZ, COFPA, BÜCKMAN ) en ont effectué l'analyse chimique suivant les méthodologies décrites en annexe XI. Le tableau 15 présente leurs résultats comparés.

	COFPA	BUCKMAN(1)	BETZ(2)	moyenne(1)-(2)
EXTRACTION (%)	1.42	0.21	0.12	0.17
CENDRES (%)	1.04	1.8	1	1.4
ALUMINE LIBRE	0			
Analyse des cendres				
SiO <sub>2</sub> (%)		57	45	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		27	17	22
MgO (%)		1	1.5	1.25
Divers (%)		15	36.5	26

Tableau 15 : analyses comparées du feutre transfert MP3.

#### III -2 Interprétation :

Le colmatage organique représente 60% du total. Seuls les 40% restants nous intéressent ici.

La valeur nulle de la mesure d'alumine libre ( laboratoire COFPA ) indique que la totalité de celle-ci provient des pigments ( talc et kaolin ).

Compte tenu de la valeur faible d'oxyde de magnésium ( talc ), nous considérons que l'aluminium est uniquement apporté par les kaolins.

Pour les kaolins couramment employés sur la machine III,  
on a :

$$\%SiO_2 / \%Al_2O_3 = 1.3$$

Soit, pour 22% d' $Al_2O_3$ , on obtient 29% de  $SiO_2$ .

Ainsi, on explique 51% ( 22 + 29 ) du colmatage minéral par le kaolin soit 20% du colmatage total.

### III -3 Conclusion :

80% du colmatage du feutre sont expliqués par le kaolin ( 20% ) et par les contaminants organiques ( 60% ).

Dans la démonstration précédente, on explique 29% du colmatage par la silice du kaolin sur les 51% théoriques. Il manque donc environ 22% soit 11% du colmatage total.

Or le silicate de sodium est sous forme de silice aux pH de la machine ( milieu neutre ou acide ), donc au maximum le silicate de sodium ne peut être responsable que de 10% du colmatage du feutre. De plus, on sait que ce résultat est surestimé étant donné que dans les analyses, les matières insolubles sont assimilées à la silice ce qui n'est pas exact puisque les kaolins, par exemple, contiennent un peu de titane ( 0.5 à 1.0% ). D'autre part, pour la qualité de papier fabriquée alors ( OGTI ), du titane était ajouté dans la sauce de couchage.

Il est difficile de penser que même si 10% du colmatage sont dûs au silicate de sodium, alors sous forme de silice, ceux-ci puissent être la cause d'un encrassement plus spécifique et plus perturbant que les 90% restants.

L'accusation portée sur le silicate de sodium est en fait née d'une erreur d'interprétation des résultats d'analyses. En effet, les matières insolubles étaient regroupées sous la dénomination "silicates" donc, pour les papetiers, silicate de sodium, produit utilisé industriellement sous sa dénomination chimique. Cependant, on ne doit pas oublier que le kaolin est un silicate d'aluminium et le talc un silicate de magnésium.

Toutefois, nos discussions avec les responsables de machine semblent montrer que l'emploi de pâte blanchie perturbe la partie humide. Nos prochaines investigations vont essayer d'éclairer ce point pour lequel le silicate de sodium est une nouvelle fois directement impliqué.

## CHAPITRE XII ACTION SUR LES POLYMERES CATIONIQUES

### I - INTRODUCTION

La fabrication du papier utilise une gamme variée de produits synthétiques et naturels destinés à retenir les fines et les charges, et à favoriser l'élimination de l'eau durant la formation de la feuille. Compte tenu de la complexité de la chimie de la partie humide, le mode d'action de ces additifs n'est pas très bien connu.

Les systèmes modernes de fabrication du papier utilisent des circuits fermés d'eaux blanches, des machines de plus en plus rapides et des doubles - toiles. Ces tendances générales conduisent à augmenter l'emploi d'agents d'égouttage et de rétention et de nouvelles combinaisons de produits sont développées dans l'industrie du papier.

Ceux utilisés à CORBEHEM sont les plus courants à savoir l'amidon cationique, le sulfate d'aluminium et la polyéthylènimine.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, tout le processus de fabrication de la pâte, du raffinage au blanchiment, est générateur de charges négatives sur la fibre et dans les eaux avec une part prépondérante prise par la réaction de blanchiment. En effet, celle-ci augmente d'un facteur 3 à 4 les charges négatives présentes initialement sur la fibre écrue. On peut même aller jusqu'à un facteur 6 pour des blanchiments réalisés avec des taux de soude élevés. L'ajout de silicate et d'acide sulfurique ne fait qu'accentuer la complexité du problème. Plus particulièrement, nous savons que le silicate de sodium est un produit anionique. Les risques d'interactions avec les agents cationiques sont donc très importants.

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à étudier l'influence du silicate de sodium sur l'amidon cationique.

## II - L'AMIDON CATIONIQUE

### II -1 Présentation :

L'amidon est un polysaccharide dans lequel la base moléculaire est une unité de glucose anhydre comme le montre la figure 20 :

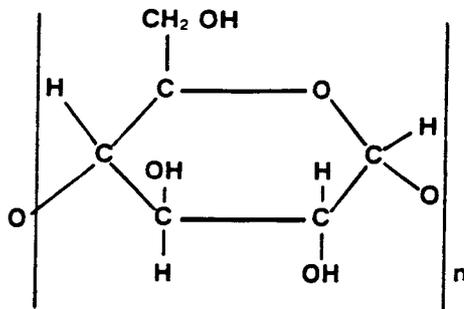


Figure 20 : Unité de glucose anhydre

Il est souvent symbolisé sous la forme ROH où R représente le radical polymère principal et OH les groupes hydroxyles réactifs de la molécule d'amidon.

L'amidon cationique est un amidon qui a subi une réaction chimique avec un composé contenant un ion chargé positivement. La liaison peut être de type éther ou ester. Bien souvent, on choisit la liaison éther à cause de sa plus grande stabilité.

Généralement, les amidons cationiques commerciaux sont préparés avec des composés azotés qui peuvent être des amines primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires. Les plus utilisés dans la fabrication du papier sont les deux dernières catégories.

Un amidon cationique est caractérisé par son degré de substitution ( D.S. ) directement lié au pouvoir cationique du composé (HARVEY R.D., 1982).

Après l'avoir cuit, on introduit l'amidon cationique dans le cuvier de mélange des pâtes chimiques, thermomécaniques et des cassés de fabrication. Son rôle est d'augmenter la cohésion des fibres entre elles (*Figure 21*) et ainsi d'améliorer les caractéristiques physiques du support (ERCEG I.J., 1984).

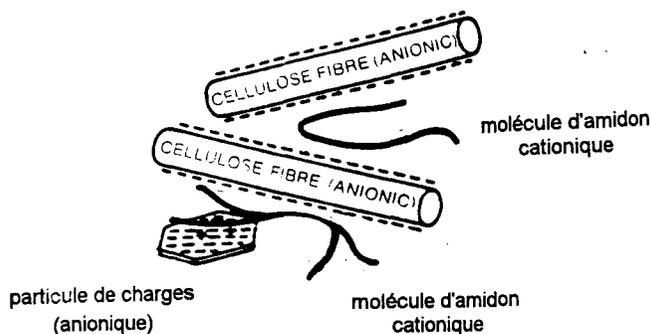


Figure 21 : Action théorique de l'amidon cationique dans la fabrication du papier

Outre la mesure de demande cationique (Annexe XII), on peut évaluer l'efficacité de l'amidon cationique par la mesure du Scott - Bond qui représente le travail nécessaire pour délaminer les fibres d'un échantillon de papier ou de pâte (Annexe XIII).

#### II -2 Influence du silicate de sodium :

Une série de blanchiments a été effectuée dans les conditions décrites ci-dessous (*Tableau 16*), avec des quantités de silicate de sodium variables. En fin de réaction, après avoir amené la pâte à une siccité de 4% et après acidification à  $\text{pH} = 5.5$ . 1% d'amidon cationique a été ajouté ( par rapport à l'extrait sec ). Après homogénéisation, les caractéristiques physiques et optiques ont été mesurées.

Nous avons comparé les résultats à ceux obtenus avec des blanchiments sans silicate mais à alcalinité constante. Le tableau 16 en donne une synthèse. Tous les détails techniques concernant ces mesures sont regroupés en annexes (Annexe II et Annexes XII à XV).

colonne n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
silicate %	0	0	4	0	0	0	0	4	10
soude %	0	0	5	5	5.4	6	5	5	5
peroxyde %	0	0	5	5	5	5	5	5	5
cato %	0	1	0	1	1	1	1	1	1
CF	95	130	85	78	77	77	78	76	75
grammage g/m2	67.1	67.1	66.9	65.4	67.2	66.9	65.4	66.4	66.2
rupture m	3808	4169	4715	5219	5427	5557	5219	5015	5214
allongement %	2.22	2.55	2.17	2.76	2.47	3.01	2.76	2.99	2.37
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	19.8	25.3	26.9	29.8	29.5	31.8	29.8	30.5	26.9
déchirure (gf/(g/m2))x100	64.6	60.4	59.1	61.3	57.4	61.7	61.3	61.7	58.8
racine de RD	496	502	514	566	558	585	566	556	553
main micron/(g/m2)	2.35	2.28	1.86	1.79	1.72	1.67	1.81	1.77	1.72
blancheur	56.6	57.1	81.5	77.5	76.8	76.9	77.5	79.2	78.2
indice de jaune	27.2	26.1	11.7	14.9	14.6	14.9	14.9	13.1	13.1
opacité de contraste	92.4	92.6	79.1	77.1	76.8	76.7	77.1	76.3	76.2
S m2/Kg	44.2	44.7	44.3	39.1	37.1	36.7	39.1	38.3	36.9
K m2/Kg	2.23	2.23	0.08	0.11	0.14	0.11	0.11	0.11	0.11
opacité d'impression	95.5	96.1	83.3	81.8	81.9	81.9	81.8	81.3	81.4
S m2/Kg	52.1	53.4	45.5	40.8	39.2	38.5	40.8	40.3	38.6
K m2/Kg	3.21	3.33	0.31	0.38	0.44	0.41	0.38	0.36	0.41
porosité ml/mn	347	352	107	94	80	70	83	88	83
scott bond Ft x Lb/1000	71	102	107	144	160	164	144	132	128
SCD Filtrat eqval/l	0	0	29.1	29.6	30.9	37.9	29.6	34.4	46.7
SCD Fibres eqval/Kg p.s.	430	300	6375	5607	6784	7670	5607	5930	6925
DCO Kg/tonne p.s.	10.1	6.9	96.3	82.3	91.6	95.4	82.3	90.3	92.7
WRV %	164	161	189	181	178	180	181	177	177

Tableau 16 : Blanchiments PTMR - Influence du silicate de sodium sur l'amidon cationique

### II -3 *Interprétation :*

Comme cela a été dit précédemment, il existe une différence fondamentale entre une pâte écrue et une pâte blanchie, tant sur le plan des caractéristiques mécaniques et optiques que sur celui de la demande cationique et de la DCO.

D'autre part, on observe parallèlement à l'augmentation de la longueur de rupture, une évolution importante du WRV ( + 25% ) (colonnes 1 et 3). Le fait de retenir plus d'eau ( eau liée ) permet sans doute de développer les possibilités de liaison hydrogène. On sait que ce type d'attraction électrostatique, cas particulier d'une association dipôle - dipôle, est très important dans la pratique. Bien que ces liaisons aient une énergie nettement inférieure à celle d'une liaison covalente ordinaire, elles restent néanmoins bien supérieures aux forces d'attraction de Van Der Waals interatomiques. Elles peuvent donc très bien expliquer la variation de la longueur de rupture ainsi que celle de l'éclatement.

Dans le cas des blanchiments sans silicate de sodium, on améliore la longueur de rupture et le scott - bond (colonnes 4-5-6). Ainsi, l'amidon cationique joue ici son rôle : l'augmentation de l'alcalinité initiale qui entraîne un accroissement de la DCO et des charges négatives sur la fibre ne semble pas altérer son efficacité. Nous verrons ultérieurement que ce n'est pas tout à fait exact.

En revanche, lorsque l'on ajoute du silicate de sodium, le scott - bond diminue et la longueur de rupture reste stable (colonnes 7-8-9). Ces deux résultats vont dans le même sens : le silicate perturbe l'activité de l'amidon cationique.

On note une augmentation relativement importante de la demande cationique dans le filtrat en fonction de la quantité de soude ou de silicate de sodium suivant le cas : plus l'alcalinité initiale est élevée, plus on solubilise la lignine ce qui entraîne à la fois une augmentation du SCD Filtrat et de la DCO.

Enfin, il est intéressant de remarquer que l'ajout d'amidon cationique occasionne une baisse de la blancheur ( 2% ) et de l'opacité ( 2 points ).

#### II -4 Le lavage de la pâte :

Le silicate de sodium semble inhiber une partie de l'amidon cationique. Or nous avons montré dans la première partie ( chapitre VIII ) que le silicate de sodium n'est pas fixé sur la fibre. Nous avons donc envisagé de l'éliminer par un lavage de la pâte en fin de blanchiment.

Nous avons repris l'expérience décrite au paragraphe II -2 ( chapitre XII ) à la différence près que la pâte a été épaissie de 4 à 20% ( efficacité de lavage : 83% ) en fin de blanchiment. L'amidon cationique a été ajouté après redilution à 4% avec de l'eau décarbonatée.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau 17.

Le fait de laver la pâte permet d'inverser l'évolution du scott - bond en fonction du pourcentage de silicate de sodium. Cette tendance est confirmée par la longueur de rupture qui, contrairement au cas précédent, augmente de manière sensible ( colonnes 7-8-9 ---- > colonnes 16-17-18).

Malgré tout, les résultats avec le silicate de sodium restent inférieurs à ceux obtenus avec la soude seule aussi bien pour le scott - bond que pour la longueur de rupture ( colonnes 13-14-15 ---- > colonnes 16-17-18 ). Ceci est dû à l'efficacité de lavage ( 83% ).

Les valeurs du scott - bond et de la longueur de rupture pour les blanchiments sans silicate sont plus élevées dans le cas de la pâte lavée ( colonnes 4-5-6 ---- > colonnes 13-14-15 ). Donc, l'alcalinité, et surtout les produits de décomposition qu'elle génère, entrave l'activité de l'amidon cationique, ce qui est logique.

Le lavage de la pâte diminue de façon conséquente le SCD Fibres. Pendant la réaction de blanchiment, on crée composés des chargés négativement dont une partie non négligeable est faiblement liée à la fibre.

colonne n°	10	11	12	13	14	15	16	17	18
silicate %	0	0	4	0	0	0	0	4	10
soude %	0	0	5	5	5.4	6	5	5	5
peroxyde %	0	0	5	5	5	5	5	5	5
cato %	0	1	0	1	1	1	1	1	1
CF	96	140	78	72	72	71	72	69	69
grammage g/m2	65.9	65.1	67.2	66.3	67.1	67.2	66.3	66.1	66.7
rupture m	3522	3988	5087	4981	5708	5699	4981	5404	5485
allongement %	1.99	2.22	2.29	2.54	2.75	3.13	2.54	2.81	2.85
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	18.1	22.1	26.7	29.9	31.1	33.1	29.9	30.5	30.5
déchirure (gf/(g/m2))x100	67.2	64.5	61.2	56.1	61.2	57.9	56.1	58.1	55.6
racine de RD	486	507	558	528	591	574	528	560	552
main micron/(g/m2)	2.43	2.32	1.81	1.81	1.75	1.63	1.81	1.71	1.69
blancheur	58.1	56.6	81.2	77.7	76.8	76.6	77.7	79.3	79.7
indice de jaune	26.4	26.8	12.1	14.4	15.6	15.5	14.4	13.1	12.8
opacité de contraste	91.3	91.8	78.3	78.1	77.1	75.1	78.1	76.6	75.6
S m2/Kg	44.6	44.6	42.8	39.4	38.4	34.2	39.4	37.3	36.8
K m2/Kg	1.87	2.27	0.07	0.13	0.12	0.09	0.13	0.09	0.08
opacité d'impression	95.4	95.6	82.9	82.2	81.8	79.9	82.2	80.6	80.1
S m2/Kg	53.8	53.2	44.7	41.6	40.3	35.5	41.6	38.9	38.1
K m2/Kg	2.99	3.38	0.31	0.46	0.39	0.35	0.46	0.33	0.31
porosité ml/mn	413	411	110	100	81	71	100	79	75
scott bond Ft x Lb/1000	65	97	102	150	170	189	150	156	164
SCD Filtrat eqval/l	0	0	4.1	4.8	6.2	7.1	4.8	6.4	8.5
SCD Fibres eqval/Kg p.s.	385	217	3060	2029	2370	2934	2029	2390	2888
DCO Kg/tonne p.s.	7.6	4.9	21.2	19.9	22.5	24.7	19.9	21.1	24.8
WRV %	166	166	184	179	183	181	179	186	181

Tableau 17 : Blanchiments PTMR avec lavage ( 4 à 20% ) - Influence du silicate de sodium sur l'arnidon cationique

## II -5 Etudes complémentaires :

### II -5a évolution des caractéristiques après plusieurs lavages

La manipulation précédente a été complétée par un second lavage de 4 à 30% ( efficacité globale de lavage : 98.5% ) en fin de blanchiment avant l'introduction d'amidon cationique. Les blanchiments ont été effectués avec une alcalinité constante.

Le tableau 18 en donne les résultats.

Sans lavage, l'ajout d'amidon cationique sur une pâte blanchie avec du silicate de sodium ne permet pas d'améliorer la longueur de rupture. En revanche, l'augmentation est importante avec la pâte lavée, le même résultat étant visible sur l'éclatement.

Le silicate de sodium entraîne une baisse du scott - bond. Cette diminution est très nette avec l'amidon cationique. Le lavage inverse cette tendance. On retrouve les valeurs obtenues pour des blanchiments sans silicate de sodium.

L'étude confirme donc que le silicate de sodium perturbe l'action de l'amidon cationique.

Concernant l'influence de l'amidon cationique proprement dite, on voit qu'il fait chuter à la fois la blancheur ( 1% ) et la déchirure ( 8% ).

D'autre part, on observe le même phénomène que pour l'expérience précédente à savoir que le lavage implique une forte diminution du SCD Fibres. Néanmoins, on peut penser que l'on a atteint ici les valeurs limites inférieures, compte tenu de l'efficacité de lavage.

Enfin, il s'avère qu'un lavage trop poussé peut avoir des conséquences néfastes sur l'opacité surtout en présence d'amidon. Il semble difficile d'évaluer la part de chacun de ces paramètres.

colonne n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
lavage	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non
silicate %	0	0	0	0	4	4	4	4	10	10	10	10
soude %	5.4	5.4	5.4	5.4	5	5	5	5	4.4	4.4	4.4	4.4
cato %	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
CF	67	77	63	75	64	71	62	73	69	71	59	73
grammage g/m2	66.1	65.9	65.9	65.7	64.3	65.8	64.2	65.7	66.1	66.5	64.9	65.7
rupture m	5430	5295	5792	5584	5405	5733	5995	5371	5407	5771	6147	5653
allongement %	1.79	1.91	2.91	2.41	2.01	1.96	2.36	2.09	2.17	2.29	2.38	1.91
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	26.4	24.9	30.7	28.9	27.1	25.1	30.9	27.5	26.8	25.1	31.6	24.6
déchirure (gf/(g/m2))x100	60.8	61.1	55.4	56.6	62.1	58.4	56.7	55.4	60.1	60.8	57.7	59.1
racine de RD	575	568	566	562	579	579	583	546	570	592	596	578
main micron/(g/m2)	1.77	1.81	1.69	1.74	1.81	1.81	1.76	1.78	1.79	1.83	1.71	1.75
blancheur	77.3	77.1	76.1	76.1	80.4	80.9	79.3	79.9	80.2	80.7	79.5	79.8
indice de jaune	15.9	15.4	16.1	15.9	13.3	12.3	13.4	12.6	13.4	12.7	13.7	12.7
opacité de contraste	79.3	79.5	78.6	79.4	77.6	79.3	77.1	79.3	78.2	79.5	77.2	79.1
S m2/Kg	43.6	43.5	41.5	43.2	42.8	45.4	41.2	44.8	42.7	45.3	41.1	44.2
K m2/Kg	0.13	0.13	0.13	0.13	0.07	0.08	0.09	0.11	0.08	0.09	0.08	0.09
opacité d'impression	83.9	84.6	83.8	83.9	81.8	83.7	82.2	84.2	82.5	83.8	81.9	83.5
S m2/Kg	44.5	46.2	43.7	43.6	44.3	47.3	43.4	47.4	44.2	47.4	42.9	45.5
K m2/Kg	0.43	0.45	0.45	0.47	0.29	0.32	0.36	0.37	0.31	0.32	0.32	0.36
porosité ml/mn	75	85	55	71	81	75	65	69	81	85	61	75
scott bond Ft x Lb/1000	145	150	215	200	130	135	205	190	135	135	205	160
SCD Filtrat eqval/l	2.6	40.1	2.1	36.3	2.9	46.6	2.2	29.1	1.9	34.8	2.4	36.6
SCD Fibres eqval/Kg p.s.	1998	5046	1924	3726	1696	5553	1678	2905	1956	5754	2036	3292
DCO Kg/tonne p.s.	14.1	99.5	11.1	91.1	13.5	102.5	10.2	89.9	10.5	93.6	10.4	90.6
WRV %	200	184	187	184	190	188	181	174	198	188	188	184

Conditions opératoires : 2 lavages ( 4 à 20% et 4 à 30% )

Tableau 18 : Blanchiments PTMR avec plusieurs lavages - Influence du silicate de sodium sur l'amidon cationique

## II -5b évolution des caractéristiques de la PTMR blanchie en fonction de l'amidon cationique et du lavage.

Nous savons maintenant que le lavage de la pâte a des effets bénéfiques sur le rendement de l'amidon cationique. Tous les cas traités dans les chapitres précédents l'ont été avec 1% d'amidon cationique. Aussi, nous avons voulu connaître l'évolution des caractéristiques papetières en fonction de ces quantités d'amidon, cela avec une pâte lavée ou non ( 1 lavage de 4 à 20% ).

Pour cela, nous avons blanchi de la PTMR dans les conditions habituelles. En fin de réaction de blanchiment, des quantités d'amidon cationique variant de 0 à 5% ( extrait sec ) ont été ajoutées. Le tableau 19 récapitule les caractéristiques des échantillons.

La zone qui nous intéresse particulièrement se situe entre 0 et 1%. L'évolution des caractéristiques les plus représentatives de l'activité de l'amidon cationique est représentée par les courbes 16 à 21.

L'essai confirme que le lavage de la pâte après blanchiment amplifie et favorise l'action de l'amidon cationique dans tous les cas sauf pour la blancheur (*Courbes 19*) pour laquelle le lavage n'a pas d'effets. Seul l'amidon cationique la diminue.

L'évolution de l'opacité d'impression (*Courbes 20*) est particulière : avec une pâte non lavée, elle reste pratiquement stable. Le lavage de la pâte n'entraîne qu'une diminution très faible ( - 0.2 point ). Mais si on lui cumule l'ajout d'amidon cationique, on observe alors une baisse importante des valeurs. Ceci est caractéristique d'une meilleure efficacité de l'amidon cationique, celui-ci étant moins opaque que les fibres.

D'autre part, en ce qui concerne la déchirure (*Courbe 21*), on constate que l'amidon cationique a tendance à la réduire même si les résultats sont à prendre avec certaines précautions, compte tenu de la méthode de mesure.

Donc, si on considère les caractéristiques optiques et la déchirure, tout va dans le sens d'une optimisation des quantités d'amidon cationique qui aboutirait à une réduction des doses appliquées sur machine. Cela est réalisable par le lavage de la pâte.

En effet, les machines ont fonctionné pendant des années avec des pâtes non lavées et 0.8% d'amidon cationique par rapport au poids de

support sec. Donc les caractéristiques atteintes dans ce cas sur le scott - bond, l'éclatement et la longueur de rupture sont suffisantes à une bonne marche. Aussi, l'idée est de se placer à 0.8% d'amidon cationique avec une pâte lavée et d'évaluer la quantité économisable de manière à retrouver les caractéristiques obtenues avec la pâte non lavée. On obtient d'après les courbes 16 à 21 :

- pour la longueur de rupture : 0.4%
- pour le scott - bond : 0.65%
- pour l'éclatement : 0.5%

En moyenne, on estime pouvoir mettre 0.5% d'amidon cationique soit une économie de 0.3%, ce qui implique :

- pour la blancheur : + 0.5 point
- pour l'opacité : + 1 point
- pour la déchirure : gain difficilement chiffrable

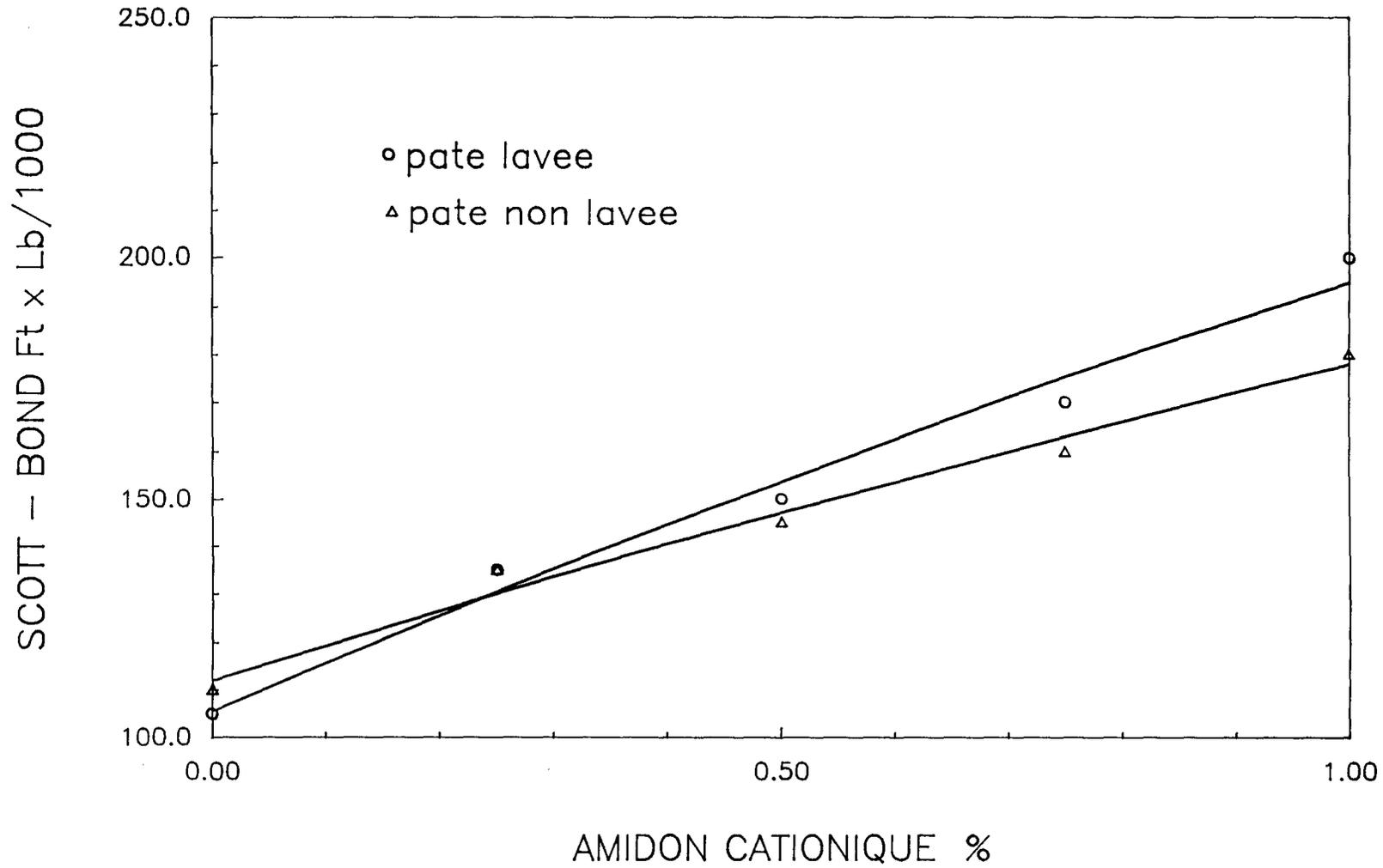
Même si ces valeurs ne sont qu'indicatives ( essai réalisé avec de la PTMR seule ), elles marquent bien l'intérêt d'une diminution possible des doses d'amidon cationique sur machine.

colonne n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
lavage	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non
cato %	0	0	0.25	0.25	0.5	0.5	0.75	0.75	1	1	5	5
CF	60	63	67	66	69	67	66	67	65	69	66	70
grammage g/m2	65.1	64.3	65.5	66.2	64.3	66.1	65.9	66.1	66.1	64.7	66.2	67.2
rupture m	4501	4475	5264	5315	5583	5133	5746	5401	5814	5350	6067	5644
allongement %	2.28	2.23	2.14	2.11	2.01	2.21	2.56	2.41	2.34	2.41	2.27	2.31
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	24.5	24.3	26.5	25.7	28.4	26.9	29.7	27.2	33.5	29.5	31.4	30.3
déchirure (gf/(g/m2))x100	60.4	61.4	61.8	60.4	58.9	63.9	58.3	62.6	57.1	54.4	46.9	51.2
racine de RD	521	541	570	567	573	572	579	581	576	539	533	537
main micron/(g/m2)	1.86	1.83	1.81	1.81	1.75	1.74	1.72	1.75	1.77	1.78	1.61	1.65
blancheur	80.1	79.9	79.5	79.6	79.5	79.1	79.1	79.1	78.9	78.5	77.2	77.1
indice de jaune	12.5	12.9	13.2	12.9	13.3	13.2	13.3	13.1	13.5	13.5	14.5	14.3
opacité de contraste	78.4	78.7	78.5	79.2	77.6	78.9	78.6	79.3	77.7	78.1	73.9	75.9
S m2/Kg	43.5	44.1	43.2	43.8	42.1	42.2	42.1	43.8	41.2	41.7	33.6	36.1
K m2/Kg	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.12	0.11	0.11	0.09	0.11	0.09	0.11
opacité d'impression	83.5	83.7	83.4	83.9	82.6	83.7	83.4	83.9	82.1	83.3	80.2	81.8
S m2/Kg	45.6	46.3	45.5	45.9	44.1	44.6	44.4	46.4	43.7	44.3	36.4	38.5
K m2/Kg	0.37	0.37	0.36	0.37	0.36	0.39	0.38	0.39	0.37	0.41	0.39	0.42
porosité ml/mn	95	100	80	80	80	65	75	70	70	75	50	65
scott bond Ft x Lb/1000	105	110	135	135	150	145	170	160	200	180	280	265
SCD Filtrat eqval/l	4.5	32.6	5.1	35.1	6.5	38.1	5.4	35.3	5.9	32.5	5.1	28.6
SCD Fibres eqval/Kg p.s.	3660	6665	3512	6300	3428	5855	3033	5721	2625	5664	670	1500
DCO Kg/tonne p.s.	21.2	93.5	21.1	91.50	24.5	92.8	23.8	84.8	25.2	88.3	22.8	91.8
WRV %	175	176	188	175	180	176	179	170	171	177	169	168

Tableau 19 : Evolution des caractéristiques de la PTMR blanchie en fonction de la quantité d'amidon cationique et du lavage ( 4 à 20% )

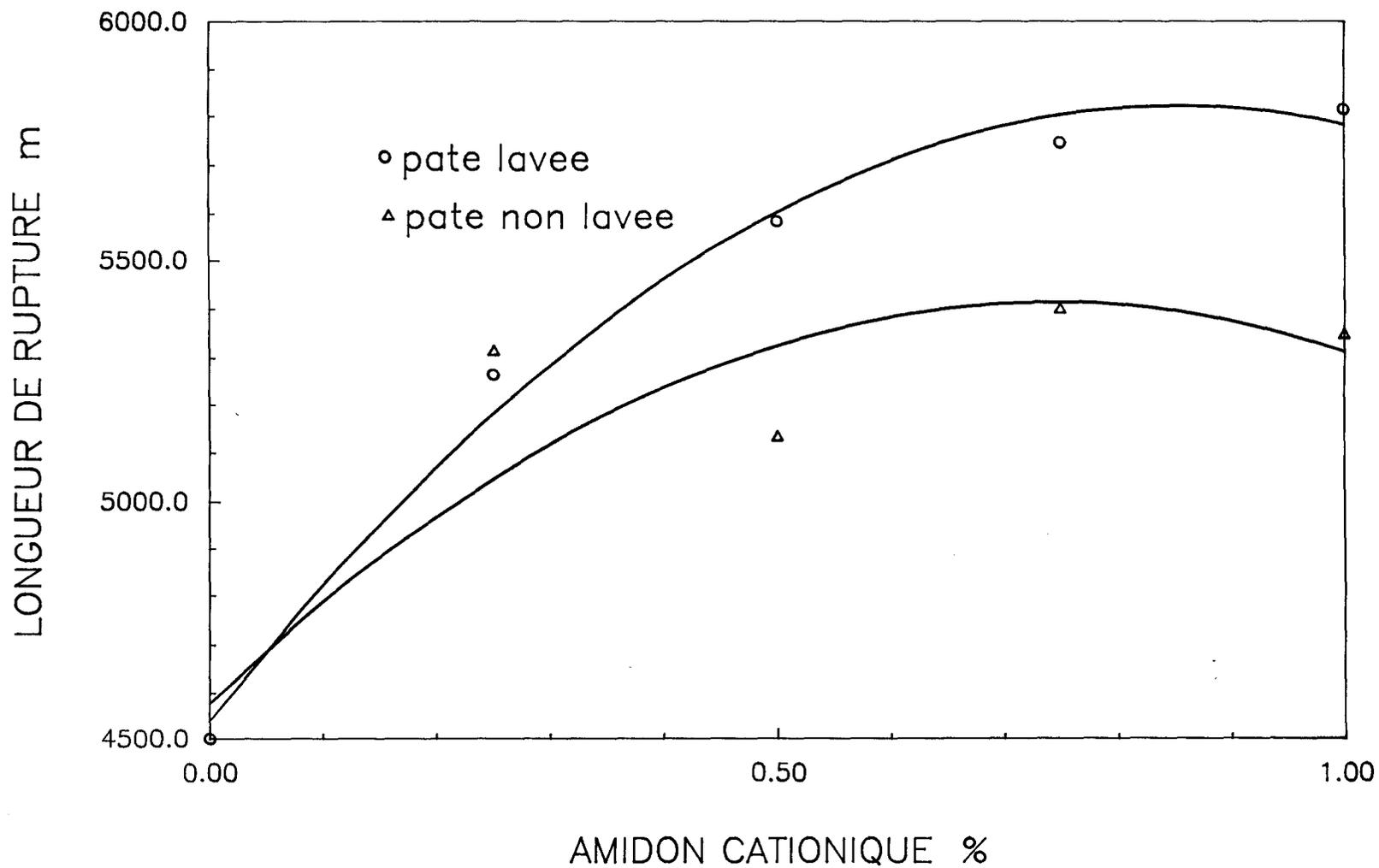
# Courbe 16

Evolution du scott – bond en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



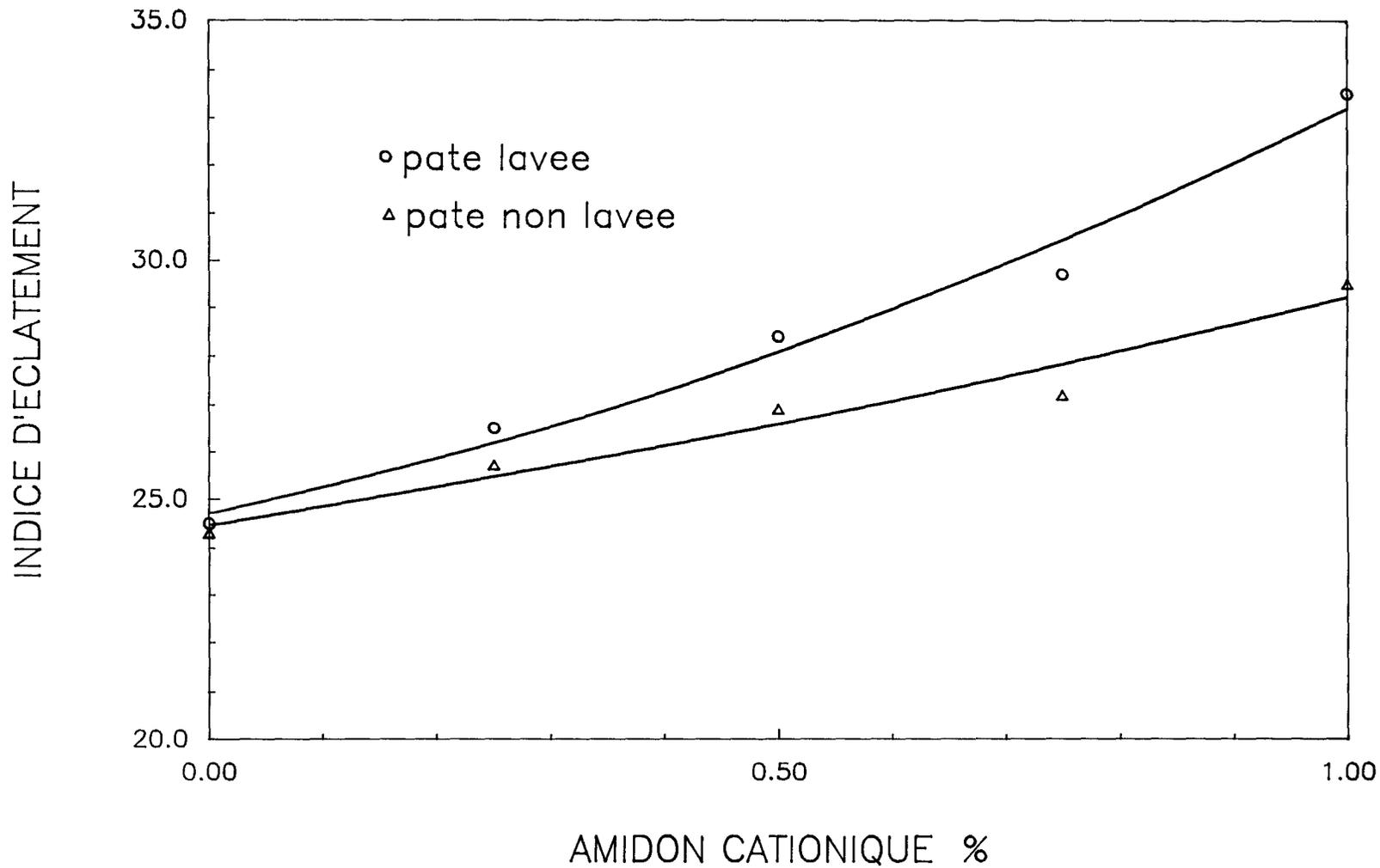
### Courbe 17

Evolution de la longueur de rupture en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



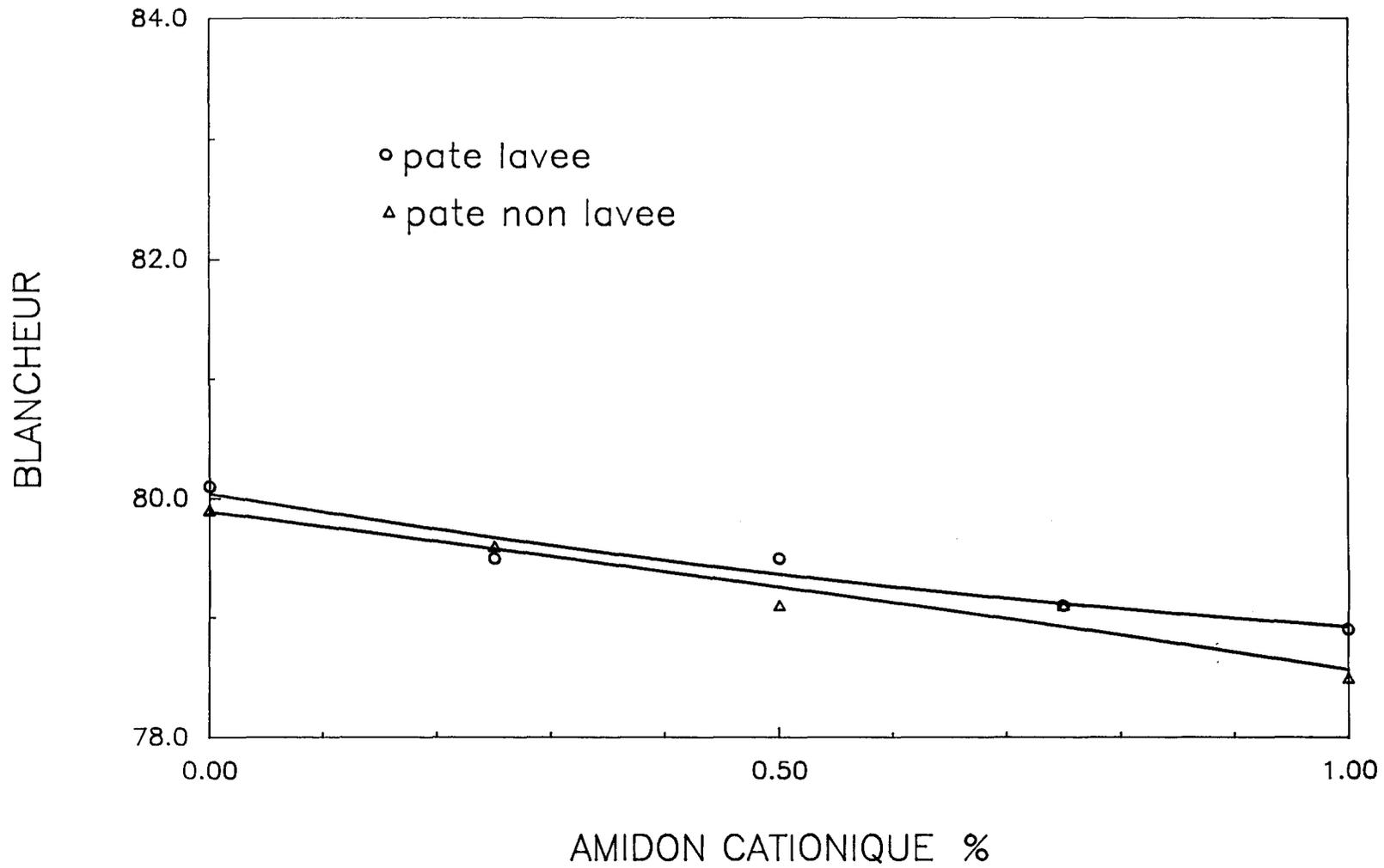
# Courbe 18

Evolution de l'indice d'eclatement en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



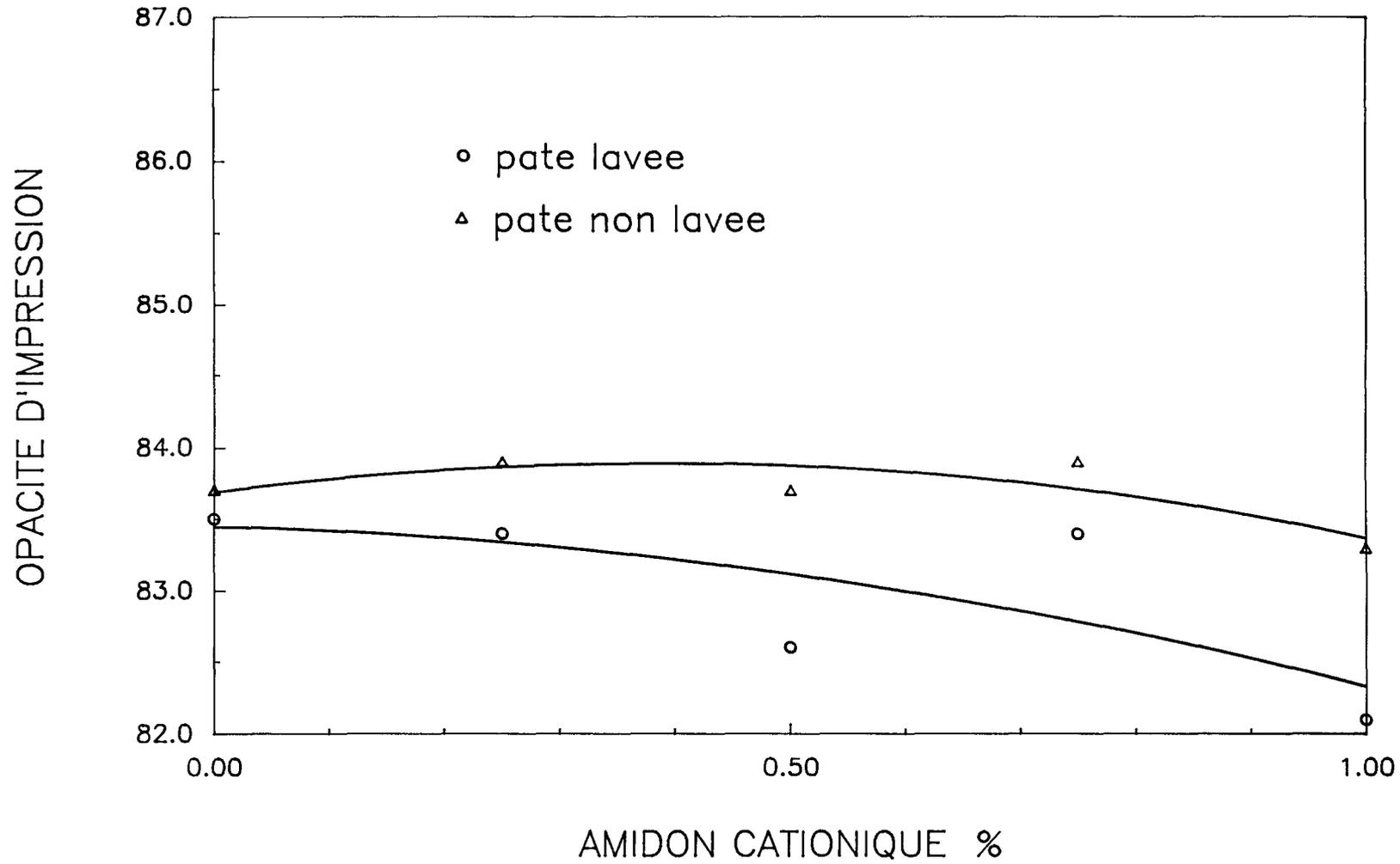
# Courbe 19

Evolution de la blancheur en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



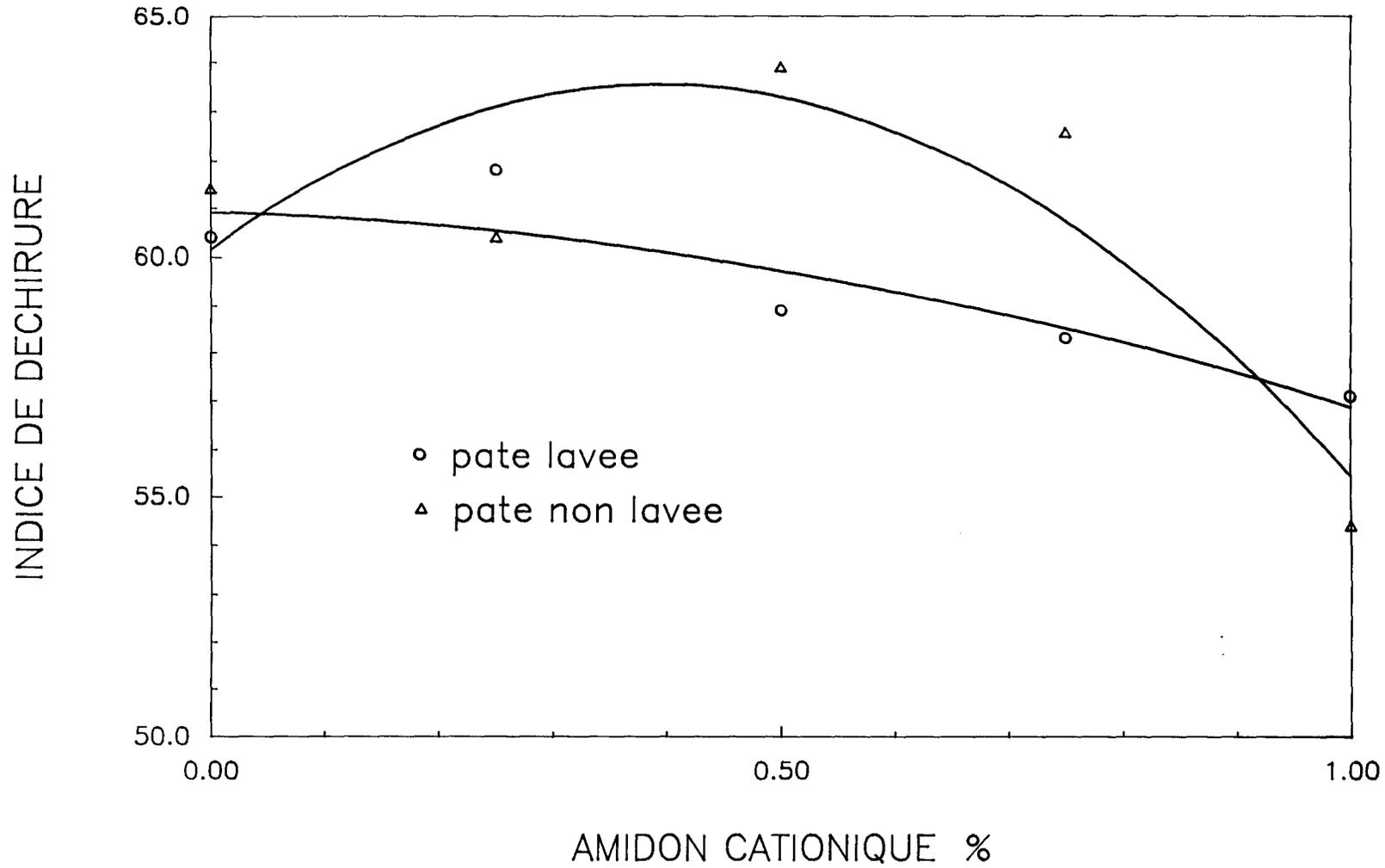
# Courbe 20

Evolution de l'opacite d'impression en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



Courbe 21

Evolution de l'indice de déchirure en fonction  
de l'amidon cationique  
Influence du lavage



### III - CONCLUSION

En prenant pour exemple l'amidon cationique, nous venons de montrer que le silicate contrarie l'efficacité des polyélectrolytes cationiques. L'une des solutions pour contrecarrer cet inconvénient majeur est de laver la pâte en fin de blanchiment. L'option qui semble la plus raisonnable est de se limiter à un seul lavage avec une efficacité moyenne de 83%. Au - delà, la multiplication des lavages risque d'altérer l'opacité de façon inacceptable.

L'étude a permis de dégager quelques points importants concernant l'amidon cationique : il a tendance à diminuer la blancheur et la déchirure même si globalement, le lavage de la pâte améliore son efficacité. Il est donc nécessaire d'optimiser son utilisation sur machine. L'évolution des caractéristiques en fonction des quantités d'amidon cationique va d'ailleurs dans ce sens. Sur de PTMR, l'économie envisageable est de 0.3%. Des essais futurs devront confirmer ce résultat sur un mélange servant à la fabrication des supports.

### CHAPITRE XIII CONCLUSION SECONDE PARTIE

L'étude de l'influence du silicate de sodium sur la partie humide de la machine à papier nous conduit aux conclusions suivantes :

- le silicate de sodium ne peut expliquer à lui seul le colmatage des feutres.
- le silicate de sodium inhibe une partie des agents cationiques.

Nous avons montré que le silicate de sodium ne peut être responsable au maximum que de dix pour cent du colmatage global des feutres, la majorité du colmatage minéral ayant pour origine les produits de fabrication des sauces de couchage, principalement le kaolin. L'action menée auprès des fournisseurs a d'ailleurs permis de changer fondamentalement le comportement des papetiers vis à vis du silicate de sodium, du moins en ce qui concerne l'encrassement des feutres.

En revanche, nous avons pu mettre en évidence que ce produit agit sur les polymères cationiques tel que l'amidon cationique en réduisant une partie de leur efficacité. Deux solutions se présentent pour remédier à cet inconvénient majeur : soit le silicate est supprimé pendant la réaction de blanchiment, soit il l'est après.

Nous avons vu précédemment qu'il est possible de réduire les quantités de silicate de sodium sous certaines conditions. Mais il semble peu envisageable de le supprimer totalement étant donnés les risques industriels encourus : une plus grande instabilité de la blancheur rend plus difficile le pilotage de la réaction de blanchiment.

L'autre perspective est d'éliminer le silicate de sodium, du moins en partie, en fin de réaction par un lavage de la pâte. Cela a permis d'améliorer de façon très marquée l'efficacité de l'amidon cationique. Sans nul doute

peut-on généraliser aux autres composés cationiques ( sulfate d'aluminium et polyéthylènimine ). Cette technique de lavage est opérationnelle industriellement sur une partie de la production de pâte ( PTMF ). Les résultats obtenus sur la rétention et la cohésion des fibres sur le support ont été très positifs. De plus, le lavage permet de diminuer considérablement la DCO ce qui ne qu'être bénéfique pour la marche de la machine.

Si l'amélioration des certaines caractéristiques ( longueur de rupture, éclatement, scott - bond ) est rendue possible par un meilleur rendement de l'amidon cationique après le lavage de la pâte, il s'avère qu'il engendre une baisse de la blancheur et de la déchirure. Il est donc nécessaire d'optimiser au mieux son dosage. Mais pour cela, il est indispensable de pouvoir connaître les limites inférieures des caractéristiques mécaniques du support acceptables par les machines, ce qui n'est pas le cas actuellement.

# **CONCLUSION GENERALE**

Parmi toutes les hypothèses dont nous disposions concernant le rôle que tient le silicate de sodium pendant une réaction de blanchiment, l'étude que nous avons menée nous a permis d'en retenir deux : un effet chélateur des métaux de transition prédominant et un effet spécifique à ce composé qui repose sur la formation d'orthosilicate en présence de soude. Cela explique la difficulté de trouver des produits de remplacements aussi efficaces.

Si le silicate de sodium est indispensable à l'obtention de blancheurs très élevées, son élimination est envisageable pour atteindre des niveaux plus faibles, à condition d'avoir écarté du milieu réactionnel toutes les substances susceptibles de décomposer le peroxyde d'hydrogène, principalement les métaux tels que le fer et manganèse. Cependant, une quantité minimale de silicate de sodium reste le garant d'une stabilité de la blancheur dans le temps, ce qui est primordial dans un processus industriel.

Dans la partie humide des machines, le silicate de sodium diminue le rendement des agents cationiques tels que l'amidon cationique. En revanche, il n'est responsable que d'une petite partie du colmatage des feutres.

Parallèlement au travail effectué sur le silicate de sodium proprement dit, cette étude a été l'occasion d'établir un bilan complet de notre conception du blanchiment. Plus particulièrement, nous avons insisté sur le prétraitement de la pâte qui est devenu un élément essentiel à la préparation d'une réaction de blanchiment pour obtenir le meilleur rendement possible. En effet, le prétraitement tel que nous le concevons ajoute à l'action d'un agent chélateur celle d'un lavage de la pâte. C'est lui qui régit les autres paramètres du blanchiment notamment l'alcalinité et la siccité.

L'autre notion importante qui a été décrite concerne le lavage de la pâte en fin de blanchiment qui élimine les matières en solution néfastes à l'action des agents cationiques. Nous avons montré qu'il est alors envisageable d'économiser un produit tel que l'amidon cationique. Mais cela est sans doute

généralisable aux autres produits cationiques ( sulfate d'aluminium, polyéthylémine, ... ).

Toute cette théorie a été mise en application industriellement et a donné de très bons résultats tant au niveau des rendements des réactions de blanchiment que sur les machines où l'on a observé une nette amélioration de la rétention et des caractéristiques physiques du support ( cohésion des fibres ).

Les développements futurs visent à généraliser ces nouveaux concepts et surtout à en évaluer les bilans économiques. En outre, il semble de plus en plus indispensable de travailler sur les équilibres physico - chimiques qui ont été déplacés durant ces dernières années de façon importante. Cette modification fondamentale risque en effet d'entraîner de nouveaux précipités sur les machines et dans les circuits de fabrication des pâtes.

# **ANNEXES**

## ANNEXE I

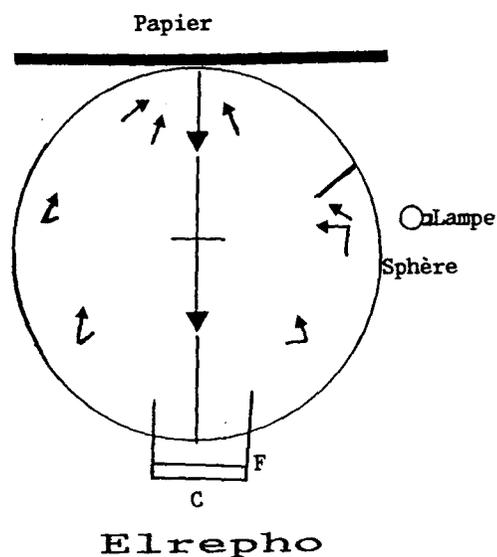
MESURE DU DEGRE DE BLANCHEUR

Le degré de blancheur est défini comme étant le facteur de réflectance diffuse intrinsèque,  $R^{\infty}$ , déterminé à la longueur d'onde de 457 nm avec un réflectomètre ayant les caractéristiques spécifiées dans la norme expérimentale Q 03038.

La mesure s'effectue sur une liasse de feuille en référence au diffuseur parfait en utilisant un étalon dont la valeur du facteur de réflectance intrinsèque absolue est connue.

Actuellement, le degré de blancheur, ou facteur de réflectance intrinsèque dans le bleu, est rapporté à l'étalon d'oxyde de magnésium en dépôt fumé, pris égal à 100 alors que son facteur réel est de 0.992 pour 457 nm.

L'appareil utilisé par la société est l'ELREPHO, dont voici le schéma de principe :



## ANNEXE II

METHODE DE MESURES DES CARACTERISTIQUES  
EFFECTUEES SUR LA PÂTE

RUPTURE ( NF Q 03-004 )

Une bande de papier de 15 mm de large est fixée entre les deux mâchoires d'un dynamomètre. La résistance à la traction s'exprime généralement en "*longueur de rupture*".

$$L = \frac{1}{9.8} \times \frac{R_T}{G} \times \frac{10^6}{15} \quad (\text{en m})$$

où  $G$  = grammage de l'échantillon ( $\text{g/m}^2$ ).

$R_T$  = résistance à la rupture par traction, exprimée en newtons.

Cette longueur de rupture représente la longueur d'une bande de largeur quelconque mais uniforme, supposée suspendue par une de ses extrémités, se rompant sous l'effet de son propre poids.

ECLATEMENT ( NF Q 03-053 )

Cet essai consiste à appliquer une pression hydrostatique à une éprouvette par l'intermédiaire d'une membrane élastique. L'éprouvette, plane à l'origine, est maintenue parfaitement sur le pourtour de la zone centrale qui se

déforme en même temps que l'éprouvette. La résistance à l'éclatement est la valeur maximale de la pression que peut supporter l'éprouvette avant rupture.

L'indice d'éclatement  $I_E$  est donné par la relation :

$$I_E = \frac{P}{G} \quad \text{avec } P : \text{résistance à l'éclatement en kilopascals.}$$

$G$              $G$  : grammage en  $g/m^2$

#### DECHIRURE ( NF Q 03-011 )

Une éprouvette, constituée de feuilles de papier superposées, préalablement entaillée, est déchirée sur une longueur donnée par un pendule qui se déplace dans un plan perpendiculaire au plan initial de l'éprouvette. Le travail absorbé par le déchirement de l'éprouvette correspond à la perte d'énergie potentielle du pendule.

L'indice de déchirure  $d$  est donné par la relation :

$$d = \frac{a}{G} \times 100 \quad \text{où } a = S \times \frac{P}{n}$$

avec :  $a$  = résistance moyenne à la déchirure exprimée en millinewtons.

$S$  = valeur moyenne des lectures exprimée en millinewtons.

$P$  = nombre d'éprouvettes pour lesquelles l'échelle est étalonnée.

$n$  = nombre de feuilles constituant l'éprouvette.

$G$  = grammage.

DEGRE DE BLANCHEUR ( NF Q 03-039 )

Le degré de blancheur d'une pâte est le rapport exprimé en pourcentage du facteur de réflectance diffuse de la pâte au facteur de réflectance diffuse de l'oxyde de magnésium dans la partie violette ou bleue du spectre et pour une zone de longueur d'onde étroite ( largeur de bande à mi-hauteur = 44 mm ).

OPACITE DE CONTRASTE ( ou opacité sur fond blanc )  
( NF Q 03-006 )

L'opacité de contraste d'une pâte est le rapport de réflectance lumineuse de l'échantillon placé sur un fond noir au facteur de réflectance lumineuse du même échantillon placé sur un fond blanc.

De la même manière, on peut mesurer l'opacité d'impression ou opacité sur un fond constitué de l'échantillon analysé (NF Q 03-040) :

Parallèlement à l'opacité, on effectue la mesure des coefficients de diffusion ( S ) et d'absorption ( K ). Les résultats sont exprimés en m<sup>2</sup>/Kg.

POROSITE ( NF Q 03-075 )

Le terme de porosité est en fait ici un abus de langage puisque ce que l'on mesure en réalité, c'est la perméabilité à l'air, c'est à dire la propriété des corps de se laisser traverser par une certaine quantité d'air.

En rapportant les résultats aux grandeurs unités, on a :

$$P = \frac{V}{S \times h \times t}$$

où  $V$  = volume d'air ayant traversé l'éprouvette en  $\text{cm}^3$ .

$S$  = surface d'essai en  $\text{m}^2$ .

$h$  = pression provoquant le passage de l'air en Pa.

$t$  = temps en s.

$P$  = perméabilité à l'air exprimée en  $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{Pa.s}$ .

#### MAIN ( volume massique )

Elle est calculée de la manière suivante :

$$\text{Main} = \frac{e}{G} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} e = \text{épaisseur en } \mu\text{m.} \\ G = \text{grammage en g/m}^2. \end{array}$$

La main est donc exprimée en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

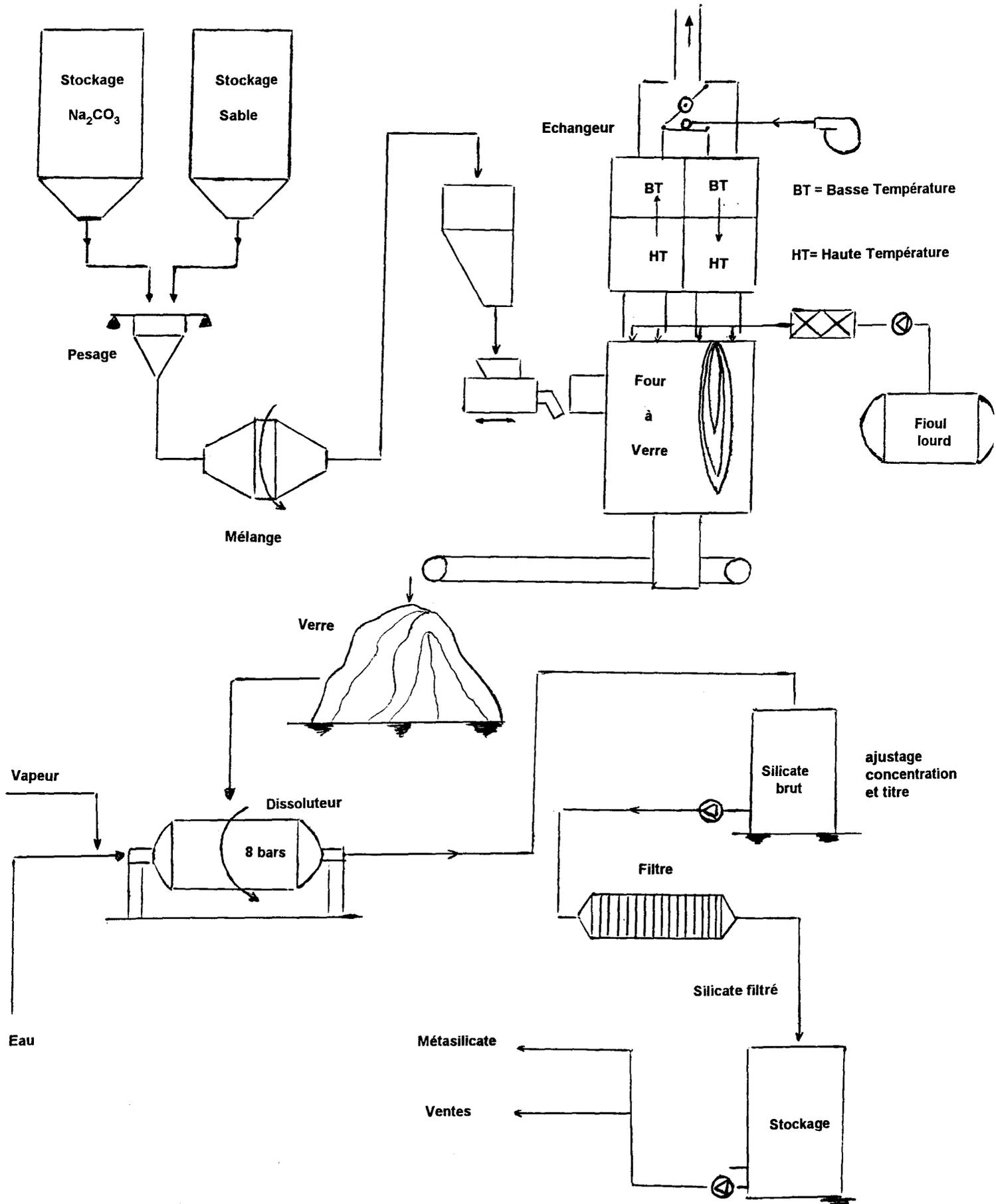
#### CF ( mesure du Canadian Freeness )

La mesure du Freeness représente la détermination de l'égouttabilité d'une suspension aqueuse de pâte. Il a été démontré que l'égouttabilité est fonction de l'état de surface et du gonflement des fibres, et qu'elle représente un indice utile de l'importance du traitement mécanique subi par la pâte.

Préparation de l'échantillon : prendre une suspension de pâte désintégrée, la diluer pour obtenir une concentration de 3 g/l. La mesure doit se faire à  $20 \pm 0.5$  °C. Si tel n'est pas le cas, faire la correction de volume et de température en utilisant le tableau de corrélation.

ANNEXE III

FABRICATION DES SILICATES VITREUX ET LIQUIDES



## ANNEXE IV

LE SILICATE DE SODIUM : DEFINITIONS. Rapport Moléculaire :  $R_m$ 

C'est le nombre de molécules de  $\text{SiO}_2$  combinées à une molécule de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

exemple :  $R_m = 2$  correspond à  $2\text{SiO}_2, 1\text{Na}_2\text{O}$

. Rapport Pondéral :  $R_p$ 

$$R_p = \frac{\text{SiO}_2 \%}{\text{Na}_2\text{O} \%}$$

. Relations entre  $R_m$  et  $R_p$  :

$$R_p = R_m \times 0.969 \quad \text{ou} \quad R_m = R_p \times 1.032$$

Par définition, les silicates de sodium de  $R_m = 2$  sont dits "*alcalins*", et les silicates de sodium de  $R_m > 3$  sont dits "*neutres*"

## ANNEXE V

CARACTERISTIQUES DES SILICATES VITREUX ET  
LIQUIDES DE QUALITES COURANTES

. Silicates de Sodium Vitreux

DENOMINATION	RAPPORT		ANALYSE	TYPE	MASSE	VOLUMIQUE
	pondéral Rp	moléculaire Rm	SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	réelle	apparente
2	2.0 - 2.1	2.06 - 2.17	66.2	33.1	2.5	1.5
3	3.3 - 3.5	3.40 - 3.60	76.7	22.5	2.5	1.5

. Silicates de Sodium Liquides

voir page suivante.

. Remarques

- terminologie : exemple

16N34 signifie - Viscosité en cP = 160 cP

- Nature = Sodium (N)

- R<sub>p</sub> = 3.4

- degré baumé :

n. Bé = 144.32 ( 1 - 1/d ) où d représente la densité.

DENOMINATION	RAPPORT		DEGRE BAUME à 20°C	MASSE VOLUMIQUE à 20°C	VISCOSITE à 20°C (cP)	ANALYSE TYPE		
	pondéral Rp	moléculaire Rm				SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	H <sub>2</sub> O %
5N40	3.90 - 4.00	4.00 - 4.10	30 - 32	1.26 - 1.28	40 - 80	22.7	5.7	71.4
7N34	3.30 - 3.40	3.40 - 3.50	35 - 37	1.32 - 1.34	60 - 90	25.8	7.7	66.3
16N34	3.30 - 3.40	3.40 - 3.50	38 - 40	1.36 - 1.38	140 - 180	27.7	8.3	63.7
20N32	3.15 - 3.30	3.25 - 3.40	40 - 42	1.38 - 1.41	200 - 320	28.5	8.9	62.1
10N20	2.00 - 2.10	2.05 - 2.20	44 - 47	1.45 - 1.48	100 - 200	26.6	13.1	60.1
60N20	2.00 - 2.10	2.05 - 2.20	50 - 52	1.53 - 1.56	500 - 800	30.6	15.1	53.6

Caractéristiques des silicates de sodium liquides

**ANNEXE VI****CONDITIONS DE BLANCHIMENT DES PÂTES**

- Echantillons pris au presse - pâte ( avant blanchiment ) de pâte thermomécanique de résineux ( PTMR ) ( 75% Résineux - 25% Feuillus ) à une siccité voisine de 29% ou de pâte thermomécanique de feuillus ( PTMF ) ( 50% Résineux - 50% Feuillus ) à une siccité voisine de 25%.

- Préparation des échantillons :

- dilution à 4% avec de l'eau épurée + 0.5% DTPA
- épaississage de 4 à 20%
- dilution à 4% avec de l'eau épurée
- épaississage de 4 à 40%
- fluffage

- Blanchiments :

- 60 °C
- 4 heures de temps de contact
- 1 seul stade
- siccité de 15%
- 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 5% NaOH
- 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

- Remarques :

Bien que l'optimum soit de 5 heures, nous avons choisi 4 heures de temps de contact pour nous rapprocher le plus possible de la réalité industrielle. La différence sur les blancheurs est d'ailleurs minime.

15% est la siccité la plus favorable en laboratoire car elle permet une très bonne homogénéisation manuelle.

**ANNEXE VII**

**INFLUENCE DE LA DCO - METHODOLOGIE**

- Echantillon pris au presse - pâte PTMR.
  
- 2 lavages de 4 à 20% :
  - 1 lavage industriel ( 0.6% DTPA )
  - 1 lavage en laboratoire ( 1.0% DTPA )
  
- 1 lavage de 4 à 40%
  
- Blanchiments :
  - effectués avec des proportions variables d'eau épurée et d'eaux de récupération du presse - pâte PTMF
  - conditions opératoires : 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 6% NaOH - 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 60°C - 4 heures - siccité 15%

## ANNEXE VIII

## LOCALISATION DES PICS INFRAROUGES ( SPECTRES 5 A 9 )

Localisation du Pic ( cm -1 )	Fréquence Initiale ( cm -1 )	Fréquence Finale ( cm -1 )	Valeur du Pic ( %T )
3935.28	3939.14	3927.57	91.743
3919.85	3927.57	3915.99	92.247
3908.28	3915.99	3900.56	90.935
3885.13	3892.85	3881.27	91.292
3873.55	3881.27	3865.84	90.591
3858.12	3865.84	3850.41	89.301
3842.69	3850.41	3834.97	89.246
3823.41	3834.97	3815.68	88.672
3807.97	3815.68	3800.25	87.609
3753.95	3769.39	3746.24	83.289
3738.52	3746.24	3734.66	81.626
3692.22	3734.66	3688.37	72.767
3364.28	3414.44	3341.13	19.715
2901.31	3001.62	2565.65	42.901
2376.61	2388.18	2353.45	96.047
2118.11	2137.41	2094.96	92.424
2060.24	2075.67	1994.65	92.159
1936.78	1940.64	1917.49	96.181
1925.21	1929.06	1917.49	96.281
1871.19	1882.76	1867.33	94.823
1848.04	1867.33	1844.18	93.627
1720.72	1732.31	1713.01	61.022
1639.71	1655.13	1612.71	44.808
1608.84	1612.71	1566.41	48.725
1562.54	1566.41	1558.68	70.071
1512.38	1558.68	1489.24	35.388
1462.23	1489.24	1442.94	32.583
1427.51	1442.94	1400.51	30.134
1381.21	1400.05	1373.49	28.986
1319.48	1331.05	1300.19	29.361
1269.32	1300.19	1246.17	25.981
1226.88	1246.17	1211.45	28.171
1161.29	1196.02	1142.01	16.453
1103.42	1142.01	1087.99	13.277
1057.13	1095.71	1045.55	10.079
1033.98	1045.55	914.38	10.166
895.08	914.38	841.07	38.331
814.06	841.07	790.92	41.107
605.73	652.02	590.29	21.345
459.12	474.55	338.02	24.108

Pics infrarouges - Blanchiment 0% Silicate.

Localisation du Pic ( cm -1 )	Fréquence Initiale ( cm -1 )	Fréquence Finale ( cm -1 )	Valeur du Pic ( %T )
3935.28	3943.01	3931.43	83.691
3923.71	3931.43	3915.99	83.962
3908.28	3915.99	3900.56	82.577
3885.13	3892.85	3881.27	83.055
3873.55	3881.27	3869.71	82.136
3858.12	3865.84	3850.41	80.803
3842.69	3850.41	3834.97	80.501
3823.41	3834.97	3815.68	79.805
3807.97	3815.68	3800.25	78.791
3753.95	3773.24	3746.24	74.022
3738.52	3746.24	3734.66	72.475
3692.22	3734.66	3688.37	64.131
3406.72	3433.73	3379.72	18.114
2897.45	3001.62	2392.04	42.471
2372.75	2392.04	2353.45	95.607
2118.11	2141.26	2067.95	93.041
2060.24	2079.53	2040.95	92.861
1871.19	1886.62	1867.33	94.212
1848.04	1867.33	1844.18	92.942
1736.16	1824.89	1732.31	63.571
1720.72	1732.31	1713.01	61.822
1701.43	1713.01	1697.57	61.521
1655.13	1697.57	1651.28	47.589
1639.71	1647.42	1612.71	47.087
1608.84	1612.71	1566.41	51.325
1562.54	1566.41	1558.68	70.912
1512.38	1558.68	1489.24	36.797
1462.23	1489.24	1442.94	33.754
1423.65	1442.94	1400.51	32.022
1381.21	1400.51	1350.34	30.472
1319.48	1331.05	1300.19	32.234
1269.32	1300.19	1246.17	27.114
1226.88	1246.17	1196.02	29.347
1157.44	1196.02	1145.86	17.135
1053.27	1103.42	1033.98	10.229
1030.12	1045.55	914.38	10.057
895.08	914.38	841.07	40.817
810.21	841.07	790.92	44.815
601.87	652.02	586.43	24.464
459.12	493.84	397.39	26.267

Pics infrarouges - Blanchiment 5% Silicate.

Localisation du Pic ( cm -1 )	Fréquence Initiale ( cm -1 )	Fréquence Finale ( cm -1 )	Valeur du Pic ( %T )
3935.28	3946.86	3923.71	89.956
3919.85	3923.71	3915.99	90.182
3908.28	3915.99	3900.56	88.276
3885.13	3900.56	3881.27	88.869
3873.55	3881.27	3865.84	87.732
3858.12	3865.84	3850.41	86.227
3842.69	3850.41	3834.97	85.816
3823.41	3834.97	3815.68	84.909
3807.97	3815.68	3800.25	83.825
3753.95	3800.25	3746.24	78.628
3738.52	3746.24	3734.66	77.011
3692.22	3734.66	3688.37	68.246
3406.72	3433.73	3383.57	18.832
2920.61	3005.48	2395.89	40.261
2376.61	2392.04	2353.45	95.802
2345.74	2353.45	2338.02	96.748
2056.38	2079.53	2037.09	91.802
1925.21	1929.06	1917.49	93.649
1871.19	1882.76	1867.33	91.845
1848.04	1867.33	1840.32	90.586
1736.16	1828.75	1732.31	62.474
1720.72	1732.31	1713.01	61.318
1705.29	1713.01	1697.57	60.986
1655.13	1697.57	1651.28	47.791
1639.71	1651.28	1616.55	47.291
1608.84	1616.55	1566.41	50.246
1562.54	1566.41	1558.68	68.356
1512.38	1558.68	1489.24	37.314
1462.23	1489.24	1442.94	33.606
1423.65	1442.94	1400.51	32.191
1385.07	1400.51	1350.34	30.465
1323.34	1350.34	1300.19	32.879
1269.32	1300.19	1246.17	27.904
1223.02	1246.17	1196.02	29.827
1157.44	1196.02	1145.86	17.141
1037.83	1053.27	914.38	10.128
895.08	914.38	841.07	41.424
810.21	841.07	790.92	46.067
605.73	790.92	590.29	25.627
459.12	497.71	420.54	27.421

Pics infrarouges - Blanchiment 10% Silicate de sodium.

Localisation du Pic ( cm -1 )	Fréquence Initiale ( cm -1 )	Fréquence Finale ( cm -1 )	Valeur du Pic ( %T )
3858.12	3861.98	3850.41	80.996
3842.69	3850.41	3834.41	80.691
3406.72	2429.87	3375.86	17.837
2901.31	3001.62	2395.89	40.075
2365.03	2395.89	2353.45	92.738
2345.74	2353.45	2341.88	94.464
2125.83	2141.26	2102.68	94.131
1720.72	1732.31	1713.01	61.705
1639.71	1651.28	1616.55	44.726
1512.38	1558.68	1489.24	34.148
1462.23	1489.24	1442.94	31.474
1427.51	1442.94	1400.51	29.893
1381.21	1400.51	1350.34	28.211
1319.48	1331.05	1300.19	29.481
1269.32	1300.19	1246.17	25.121
1223.02	1246.17	1199.88	26.542
1161.29	1199.88	1145.86	15.675
1057.13	1099.56	1045.55	10.001
898.94	914.38	841.07	37.441
810.21	841.07	787.06	41.635
601.87	652.02	586.43	22.829
466.83	493.84	397.39	23.463

Pics infrarouges - Blanchiment 50% Silicate.

Localisation du Pic ( cm -1 )	Fréquence Initiale ( cm -1 )	Fréquence Finale ( cm -1 )	Valeur du Pic ( %T )
3935.28	4000.87	3919.85	64.609
3753.95	3800.25	3730.81	62.055
3553.33	3738.52	3526.32	19.233
3476.17	3526.32	3449.16	13.162
3414.44	3449.16	3267.83	10.578
3240.82	3267.83	2993.91	44.031
2928.31	2951.46	2878.16	71.344
3422.91	2449.91	2395.89	89.271
2376.61	2403.61	2353.45	87.288
2338.02	2353.45	2318.73	89.951
2287.87	2318.73	2272.43	89.385
2033.23	2052.52	1959.93	87.413
1878.91	1902.05	1859.61	95.177
1743.87	1763.16	1732.31	92.367
1620.41	1728.44	1539.39	44.366
1450.65	1535.53	1408.21	90.177
1385.07	1408.21	1358.06	91.048
1022.41	1358.06	806.35	55.891
752.33	806.35	736.91	89.481
617.31	729.19	555.57	40.793
466.83	555.57	443.68	30.818

Pics infrarouges - Silicate de sodium (référence).

## ANNEXE IX

DETERMINATION DES GROUPEMENTS ACIDESMETHODOLOGIE

- Prélever une quantité de pâte équivalent à environ 3 g de pâte sèche.
- Mettre l'échantillon dans 300 cc d'acide chlorhydrique 0.1N.
- Agiter pendant 30 mn.
- Laver l'excès d'acide avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH constant.
- Mettre la pâte ainsi lavée dans 300 cc de chlorure de sodium 0.1N.
- Titrer la solution avec de la soude 0.1N jusqu'à pH=7.
- Filtrer l'échantillon sur filtre papier.
- Faire sécher.
- Peser.

La mesure de la charge ionique est alors ramenée à la quantité de groupements acides présents sur la fibre. Celle-ci est exprimée en mmoles par Kg de pâte sèche soit :

$$\text{Groupements Acides (mmoles/Kg)} = \frac{\text{cc NaOH} \times 10}{\text{g de pâte sèche}}$$

## ANNEXE X

BLANCHIMENT PTMR ET PTME EN  
FONCTION DU TAUX DE SOUDE

	1	2	3	4	5	6	7
soude %	3	3.5	4	4.5	5	6	7
CF	67	57	60	64	46	52	63
grammage g/m2	67.7	64.4	64.3	65.7	66.6	68.5	65.9
rupture m	4747	5010	5160	5460	5910	5930	6670
allongement %	2.21	2.31	2.24	2.55	2.25	2.72	2.18
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	24.2	25.1	26.1	26.7	29.2	31.7	31.9
déchirure (gf/(g/m2))x100	66.8	66.3	64.5	65.4	59.2	62.9	57.7
racine de RD	563	576	577	597	592	611	620
main micron/(g/m2)	2.08	20.2	1.94	1.87	1.76	1.71	1.67
blancheur	78.1	78.8	78.7	78.7	78.1	78.3	77.5
indice de jaune	13.8	13.7	14.2	14.5	14.4	14.1	14.5
opacité de contraste	82.8	83.3	83.3	79.3	78.9	77.4	76.4
S m2/Kg	46.9	47.6	44.6	42.4	41.3	38.1	37.1
K m2/Kg	0.22	0.12	0.11	0.14	0.13	0.11	0.12
opacité d'impression	87.8	89.1	89.3	85.7	83.4	82.2	81.1
S m2/Kg	51.1	52.8	51.6	44.1	43.3	40.1	38.4
K m2/Kg	0.62	0.38	0.39	0.39	0.41	0.36	0.38
porosité ml/mn	250	212	167	125	89	61	50
Résiduels H2O2 %	22	18	16	14	11.5	7	3.5
DCO Kg/tonne p.s.	67.6	70.8	77.8	85.4	88.9	99.1	109.5

Conditions de blanchiment : 4% H2O2 - 4% Na2SiO3 - 4 Heures - Siccité 15% - 60°C

Blanchiments PTMR : Evolution des caractéristiques en fonction du taux de soude.

	Témoïn	1	2	3	4	5	6
soûde %		3	4	5	6	7	8
CF	54	54	48	44	44	40	37
grammage g/m2	65.6	65.9	66.1	66.4	67.2	66.3	65.7
rupture m	3496	3905	4570	5122	5678	6240	6305
allongement %	1.68	1.81	1.91	1.93	2.19	2.24	2.12
éclatement (gf/cm2)/(g/m2)	16.5	18.9	21.3	25.9	28.1	32.6	33.5
déchirure (gf/(g/m2))x100	46.8	47.8	52.9	53.8	55.9	55.5	52.1
racine de RD	404	432	491	525	563	588	572
main micron/(g/m2)	2.36	2.16	2.01	1.85	1.73	1.63	1.58
blancheur	64.2	81.1	81.9	82.7	82.8	82.4	80.8
indice de jaune	22.1	12.9	12.3	11.7	11.3	11.3	12.7
opacité de contraste	91.6	83.7	82.3	81.1	80.1	78.8	78.1
S m2/Kg	51.6	54.1	51.7	47.8	45.3	42.5	40.9
K m2/Kg	1.49	0.16	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
opacité d'impression	95.5	88.3	86.9	85.9	84.9	83.9	83.4
S m2/Kg	61.9	58.6	55.1	50.9	48.1	44.7	43.5
K m2/Kg	2.46	0.49	0.41	0.41	0.37	0.41	0.43
porosité ml/mn	250	212	167	125	89	61	50

Conditions de blanchiment : 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 4 Heures - Siccité 15% - 60°C

Blanchiments PTFM : Evolution des caractéristiques en fonction du taux de soude.

**ANNEXE XI**

**FEUTRE TRANSFERT MP3 DU 09.08.91**

**METHODES D'ANALYSES**

**Laboratoires BETZ**

- Echantillons du feutre pris au centre.
- 1<sup>er</sup> échantillon : extraction au dichlorométhane pendant trois heures.
- 2<sup>nd</sup> échantillon : calcination à 550 °C.  
Analyse des cendres à l'absorption atomique.

**Laboratoires COFPA**

- Echantillons du feutre pris au centre.
- 1<sup>er</sup> échantillon : extraction à l'éthanol bouillant pendant trois heures.
- 2<sup>nd</sup> échantillon : calcination à 900 °C.
- 3<sup>ème</sup> échantillon : mis en milieu acide (pH=4) pour extraction de l'alumine libre.
  - précipitation dans le filtrat de l'alumine en milieu basique, puis filtration.
  - calcination à 900 °C.
  - pesée de l'extrait sec (ramené au pourcentage de cendres).

REMARQUE : l'alumine ici mesurée ne tient pas compte de l'alumine présente dans la couche ( kaolin, talc, ... ).

Laboratoire BÜCKMAN

- Situation des échantillons inconnue.
  - 1<sup>er</sup> échantillon : extraction au dichlorométhane pendant deux heures.
  - 2<sup>nd</sup> échantillon : calcination à 600 °C.
- Analyse des cendres à l'absorption atomique.

**ANNEXE XII****PRINCIPE DE MESURE DE LA DEMANDE CATIONIQUE****I - INTRODUCTION**

Le Particle Charge Detector 02 ( PCD 02 ) de l'entreprise MÜTEK est un appareil de mesure qui permet de déterminer qualitativement et quantitativement la densité de charge des particules ou macro-molécules.

Avec le PCD 02, les points suivants peuvent être éclaircis pour un modèle de particules et macro-molécules chargées :

- détermination qualitative de la présence de charges et de leur signe, directement par le signal PCD.

- consommation nécessaire de polyélectrolytes pour atteindre le point isoélectrique d'un échantillon (détermination quantitative).

Il en résulte les deux utilisations principales du détecteur de charge :

- réglage du point isoélectrique d'un dépôt par variation du grammage chimique sous contrôle PCD, par exemple précipitation d'un colloïde par modification de la valeur du pH ou par ajout d'un flocculant pour neutraliser la charge.

- recherche de la quantité de charge originale d'un constituant par titration avec un réactif standard qui compense quantitativement la charge de l'échantillon.

## II - 1 LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE

La condition nécessaire à l'existence d'une double couche électrique est que la surface de la particule porte des charges. Celles-ci peuvent résulter de groupes polaires fonctionnels, de dissociations moléculaires ou d'adsorption d'ions.

## II - 2 POTENTIEL DE COURANT

Il appartient aux plus importants phénomènes électrocinétiques, tout comme l'électrophorèse, l'électrosmose et le potentiel de sédimentation.

On appelle potentiel de courant, la différence de potentiel qui se forme dans la double couche par déplacement de la charge.

Le principe du PCD 02 se base sur la détermination de ce potentiel.

## II - 3 TITRATION DES POLYELECTROLYTES

Elle repose sur la formation par les groupes ioniques (ou ionisables) d'un complexe polymère avec les polyanions et polycations chargés inversement. Ces structures macro-moléculaires sont formées la plupart du temps avec une stoechiométrie de 1:1.

Lors de la réalisation du titrage, on obtient la consommation en solution polyélectrolyte, titrée en mg, en atteignant le point isoélectrique.

## III - MESURE A L'AIDE DU PCD 02

L'appareil est constitué d'un récipient cylindrique en PTFE, muni d'un piston mobile qui se déplace avec une fréquence constante de 4 Hz.

Le signal PCD est détecté par deux électrodes en argent. Il est ensuite redressé par un système électronique.

#### **IV - PRINCIPE DE MESURE**

Le PCD 02 utilise l'effet électrocinétique du potentiel de courant pour mettre en évidence les charges liées des particules ou des macromolécules.

La condition de fonctionnement du signal PCD est l'immobilisation du support de charge à examiner sur les surfaces en PTFE. Celle-ci repose sur le principe des forces de VAN DER WAALS. Il en résulte une probabilité d'adsorption plus forte pour un poids moléculaire élevé.

#### **V - POLYELECTROLYTES UTILISES**

##### *V - 1 POLYELECTROLYTE ANIONIQUE*

Le polyéthylène sulfonate de sodium ( PES-Na ) avec une normalité de 0.001N, est utilisé comme solution de référence dans les titrations. A cause de sa grande activité ionique ( 99.7% ), le PES-Na est complètement dissocié. Le poids moléculaire du monomère est de 130.1. Comme il y a une charge par monomère, un équivalent correspond à 130 g de PES-Na. En tenant compte de l'activité, il faut prendre 0.133 g pour obtenir une solution 0.001N. La densité de la charge est indépendante du pH.

##### *V- 2 POLYELECTROLYTE CATIONIQUE*

Le poly-diallyl-di-méthyl-ammonium-chlorid (Poly-DADMAC) a approximativement une normalité de 0.001N. Le facteur exact d'équivalence est

calculé en faisant une titration avec le PES-Na (0.001N) et le PCD 02. A la fin de chaque mesure de demande cationique, on doit donc appliquer un facteur correctif aux résultats donnés.

**ANNEXE XIII****MESURE DU SCOTT - BOND****I - PRINCIPE**

Le BONDTESTER est utilisé pour mesurer le travail en millièmes de livre x pieds ( Lb x ft / 1000 ) nécessaire à délaminer les fibres d'un échantillon de papier ( ou de pâte ).

**II - ETALONNAGE**

L'étalonnage dépend de l'énergie emmagasinée par le pendule oscillant et ceci, en marche, est contrôlé en ajustant la rondelle de friction sur le pendule de telle manière que celui-ci balance jusqu'à un point d'étalonnage.

Lorsque les séries de mesures sont importantes, il est recommandé d'effectuer de fréquents étalonnages.

**III - PREPARATION DES ECHANTILLONS**

Couper des échantillons de papier de 1 pouce ( 2.54 cm ) de large et 7 pouces ( 17.8 cm ) de long. Les placer entre deux morceaux de scotch, puis placer les "angles" d'aluminium sur la face supérieure. Exercer une légère pression à l'aide de la manette prévue à cet effet afin de rendre solidaires le scotch et les "angles". Couper ensuite l'échantillon en insérant une fine lame dans les interstices situés entre les "angles".

#### IV - MODE OPERATOIRE

Prendre un échantillon préparé comme il est décrit au paragraphe III et venir le fixer sur le socle prévu à cet effet. Lâcher le pendule de sa position initiale ( 90° ) puis lire la valeur indiquée par l'index en plastique.

Examiner soigneusement l'arrachage des échantillons. Il doit être relativement homogène, sinon la mesure n'est pas valable.

Remarque importante : Une corrélation entre les deux échelles 0 - 250 et 100 - 500 ne peut être espérée. Il est donc impératif de tester sur la même échelle des échantillons de papier que l'on veut comparer.

**ANNEXE XIV****MESURE DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE****I - PRINCIPE DE LA METHODE**

Pour déterminer la demande chimique en oxygène ( DCO ), l'échantillon est chauffé pendant deux heures avec un oxydant puissant, le dichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate ( Cr <sup>+6</sup> ) en ion chrome ( Cr <sup>+3</sup> ) vert. La quantité de dichromate restant ou la quantité de chrome trivalent est mesurée. Le réactif DCO contient aussi des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur et le sel de mercure est utilisé pour complexer l'interférence de l'ion chlorure.

La DCO peut aussi être déterminée par titrage volumétrique.

**II - ANALYSE**

La méthode choisie est la méthode de digestion par réacteur ( méthode HACH ). Elle est rapide et fiable. Deux gammes de mesures sont possibles en fonction de la concentration des échantillons : 0 - 150 mg/l ou 0 - 1500 mg/l.

Les échantillons à analyser sont filtrés sur filtre papier. Deux millilitres de filtrat sont introduits dans un tube à essai prêt à l'emploi. Si la DCO est trop importante, il est nécessaire d'effectuer des dilutions.

Après deux heures de réaction à 150 °C, on lit la concentration en mg/l à l'aide du spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde correspondant à la gamme de mesure choisie. Le tube témoin est obtenu avec 2 ml d'eau déminéralisée traités de la même manière que les échantillons.

Pour avoir des résultats facilement comparables, on transforme enfin les valeurs données en mg/l de DCO pour avoir des Kg de DCO par tonne de pâte sèche.

**ANNEXE XV****DETERMINATION DU DEGRE DE RETENTION D'EAU DE  
GONFLEMENT DES PÂTES****I - PRINCIPE DE LA MESURE**

Pour déterminer le degré de rétention d'eau de gonflement ( WRV ) selon la méthode centrifuge, la matière fibreuse est centrifugée dans des tubes de forme spéciale.

Après centrifugation, l'eau de gonflement seule subsiste, très peu d'eau libre étant retenue en surface et entre les fibres.

L'échantillon humide est pesé, puis séché à l'étuve à 105 °C jusqu'à poids constant. Le pouvoir de rétention d'eau est calculé ainsi :

$$\text{WRV}(\%) = (\text{poids humide} - \text{poids sec}) / (\text{poids sec}) \times 100 \quad (1)$$

La pâte est introduite dans le tube de centrifugation à une siccité voisine de 15%. L'accélération du champ de centrifugation choisie est de 3000 g ( g accélération de la pesanteur ).

**II - MODE OPERATOIRE**

Dans le cadre de l'essai effectué, on a adopté le mode opératoire ci-après. Les résultats obtenus sont suffisamment précis, mais un mode opératoire plus rigoureux est décrit dans la littérature, notamment à la référence MERKBLATT IV / 33 / 57.

**II -1 Préparation de l'échantillon :**

Le WRV est déterminé sur chaque fraction de pâte. Celles-ci sont à la concentration d'environ 5 g/l pour l'analyse des physiques et optiques. On

prélève une quantité correspondant à 2 g de pâte sèche que l'on filtre pour obtenir la siccité de 15%. L'opération est répétée trois fois, ce qui correspond à trois mesures pour une détermination moyenne du WRV.

#### II -2 *Centrifugation :*

Pour la centrifugeuse utilisée au laboratoire, l'accélération de 3000 g correspond à une vitesse de 5200 t / mn.

Les tubes sont mis dans leur support en respectant les repères indiqués sur la toupie.

Le temps choisi est de 20 mn et doit être affiché sur la minuterie. L'arrêt est automatique.

#### II -3 *Pesées :*

Après l'arrêt absolu de la centrifugeuse, les échantillons sont sortis et introduits à l'aide d'une pince dans des vases à pesées. On pèse puis on laisse sécher l'ensemble jusqu'à poids constant. On pèse à nouveau.

Le WRV est calculé selon la formule précédente (1) et sur une moyenne de trois mesure.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- ABBOT J. & BROWN D.G. : Stabilization of iron - Catalysed peroxide decomposition.  
*Canadian Journal of Chemistry*, vol. 68, p.1537, 1990.
- ALI T., Mc ARTHUR D., STOTT D., FAIRBANK M.G. & WHITING P. : The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. 1-The effects of alkalinity, pH, pretreatment with chelating agent and consistency.  
*Technical Section Pulp and Paper, 72nd Annual Meeting, 1985.*
- ALI T., EVANS T.D. & FAIRBANK M.G. : The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. 5-The effects of silicate on papermaking processes.  
*C.P.P.A. Annual Meeting, vol. B, p.B15-B22, 1988.*
- ALI T., FAIRBANK M.G., Mc ARTHUR D. & EVANS T.D. : The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. 6-Interactions of silicate and papermaking polymers.  
*C.P.P.A. Annual Meeting, vol. B, p.B209-B213, 1989.*
- ALI T., FAIRBANK M.G., Mc ARTHUR D., EVANS T. & WHITING P. : The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. Part II-The effects of retention time and temperature.  
*Journal of Pulp and Paper Science, vol. 14, n°2, 1988.*
- ALINCE B. : Effects of contaminants on filler retention in mechanical pulp.  
*EUCEPA Conference, vol. 2, conference 32, 1986.*
- ALLEN L.H. : Pitch control - Optimization of alum usage in newspaper mills.  
*Pulp and Paper Canada, vol. 82, 1981.*
- ALLINGER N.L., CAVA M.P. & STEVENS C.L. : Chimie organique.  
*Applications, vol. 3, Mc Graw Hill, 1976.*
- ANDREWS D.H. & DESROSIERS P. : The influence of wood components on the bleach response of jack pine groundwood to peroxide.  
*Pulp and Paper Magazine of Canada, ch. 8, vol. 69, n°11, p.79-86, 1968.*
- ANDREWS D.H. & SINGH R.P. : Peroxide bleaching. The bleaching of pulp.  
*Tappi Press, ch. 8, p.211-235, p.248-253, 1979.*
- BAILEY C.W. & DENCE C.W.  
*Tappi Press, vol. 52, n°3, p.491-500, 1969.*
- BAMBRICK D.R. : The effects of DTPA on reducing peroxide decomposition.  
*Tappi Pulping Conference, p.345-351, 1984.*
- BEEMAN L.A. & REICHERT J.S. : The bleaching of pulp.  
*Tappi Monograph, 1st ed., n°10, 1953.*

- BLASCHETTE A.V. & SAAD J.M.  
*Holzforschung*, vol. 23, n°12, p.163, 1969.
- CLARK T.E. : Maximizing felt performance through chemistry.  
*Tappi Papermaking Chemical Processing Aids*, 1986.
- COLODETTE J.L., FAIRBANK M.G., ALI T., Mc LELLAN F., WHITING P. : The role of silicate as a buffer during peroxide brightening.  
*C.P.P.A. Annual Meeting*, vol. B, p.B11-B14, 1988.
- COLODETTE J.L. & DENCE C.W. : Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical pulps. Part II-Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate.  
*Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 15, n°1, 1989.
- COLODETTE J.L. & DENCE C.W. : Factors affecting hydrogen peroxide stability in the peroxide brightening of mechanical pulps. Part IV-The effects of transition metals in Norway spruce TMP on hydrogen peroxide stability.  
*Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 15, n°3, p. 79-83, 1989.
- DENCE G.W. & GONZALES - SIERRA G. : Decomposition of peroxide in groundwood bleaching.  
*Pulp Bleaching Conference, Toronto*, p.257-268, 1979.
- ERCEG I.J. : Starch in the paper industry.  
*Appita*, vol. 37, n°4, 1984.
- FEDOROVA N.E., MORYGANOV P.B. & KOMANDAKOVA L.A. : Sur le mécanisme de l'action des stabilisants des solutions alcalines de peroxyde d'hydrogène et ses applications pratiques.  
*Technol. Tekstil. Promychl.*, vol. 29, n°4, p. 76-83, 1962.
- GELLERSTEDT G., PETTERSON I. & SUNDING S. : Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching.  
*Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*, p.120-124, 1981.
- GIERER J. & IMSGARD F. : The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media.  
*Svensk Papperstidning*, n°16, p.510-517, 1977.
- GRAHAM M.G., REVOL J.F., FAIRBANK M.G., TAY C.H. & WHITING P. : The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. 3- The distribution of silicate in the fiber wall.  
*Cellulose Chem. Technol.*, vol. 21, n°4, p.371-378, 1987.

- HARVEY R.D. & KLEM R.E. : Cationic starches in papermaking applications.  
*Tappi Merrimack, Retention and Drainage, 1982.*
- HOLLADAY P.C. & SOLARI R.J. : The chemistry of peroxide bleaching.  
*Tappi Monograph, n°27, 1963.*
- JOYCE P. & MACKIE D.M. : Brightening of mechanical pulps.  
*p.127-138.*
- KATZ S. & SCALLAN A.M. : Ozone and caustic soda treatment of mechanical pulps.  
*C.P.P.A.-C.I.C., Canadian Wood Chemistry Symp., p.79-84, 1982.*
- KATZ S., LIEBERGOTT N. & SCALLAN A.M. : A mechanism for alkali strengthening of mechanical pulps.  
*Tappi Press, vol. 64, n°7, p.97-100, 1981.*
- KEMPF A.W. & DENCE C.W.  
*Tappi Press, vol. 58, p.104-108, 1975.*
- KRAUSE T., SCHEMPP W. & HESS P. : Dosage des polyélectrolytes et applications dans la chimie du papier.  
*EUCEPA INT. CONT., vol.2, p.453-461, 1984.*
- KUTNEY G.W. & EVANS T.D. : Understanding the bleaching process - Alkali darkening during peroxide bleaching.  
*Preprints of the Tappi Pulping Conference, p.643-656, 1983.*
- KUTNEY C.W. : Hydrogen peroxide - Stabilization of bleaching liquors.  
*C.P.P.A. 70th Annual Meeting, vol. B, p.B175-B185, 1984.*
- KUTNEY C.W. & EVANS T.D. : Peroxide bleaching of mechanical pulps. Part II-Alkali darkening - Hydrogen peroxide decomposition.  
*Svensk Papperstidning, n°9, p.R84-R89, 1985.*
- LACHENAL D. : Orientation des pâtes mécaniques à haut degré de blancheur.  
*Doc. CTP n°1297, 1986.*
- LACHENAL D. : Pâtes mécaniques à haut degré de blancheur. Obtention.  
*ATIP, vol. 41, n°5, 1987.*
- LACHENAL D., BOURSON L. & LACHAPELLE R. : Blanchiment des pâtes à haut rendement jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés.  
*Doc. CTP N°1415, 1988.*
- LACHENAL D., BOURSON L. & DUBREUIL M. : Reactivation of peroxide residual in high yield pulp bleaching. A way to reach high brightness.  
*Doc. CTP n°1519, 1990.*

LARFI M.

*Etude Interne à la Papeterie STORA - FELDMÜHLE, 1992.*

LETURCQ A.

*Etude Interne à la Papeterie STORA-FELDMÜHLE, 1988.*

LETURCQ A.

*Etude Interne à la Papeterie STORA-FELDMÜHLE, 1990.*

LINDSTRÖM T. : Chimie et partie humide de la machine à papier.

*ATIP, 42<sup>ème</sup> Congrès, 1989.*

MARTIN G. : Le papier

*Presses Universitaires de France, 5<sup>ème</sup> édition, 1990.*

MOLDENIUS S. : Light absorption coefficient spectra of hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps.

*Pulp and Paper, vol. 65, n°11, p.747-756, 1983.*

MOLDENIUS S. : Some aspects of hydrogen peroxid bleaching of mechanical pulp.

*Thesis, 1986.*

NOVOTNY R.J. : Wire, felt cleaning programs can improve paper machine runability.

*Pulp and Paper, vol. 61, n°8, p.119-122, 1987.*

PERMINOV E.D., OLENIN A.G., BUKHTEEV B.M., LI M. : Le rôle du silicate de sodium lors du blanchiment de la pâte à papier par l'eau oxygénée.

*Bumazh. Phom., traduit de russe, p.18-19, 1976.*

PERO R.W. & DENCE C.W. : The role of transition metals in the formation of colour from methoxy hydroquinone - A intermediate in the peroxyde bleaching of TMP.

*Journal of Pulp and Paper Science, vol. 12, n°6, 1986.*

PERO C.W. & DENCE C.W. : Methoxy-p-benzoquinone and methoxyhydroquinone as models for chromophore changes in the bleaching of softwood mechanical pulps. Part II-The effects of peroxide charge, reaction, pH and transition metals ions.

*Journal of Wood Chemistry and Technology, vol. 3, n°2, p.195-222, 1983.*

POLCIN J. & RAPSON W.H. : Sapwood and heartwood groundwood of western hemlock and jack pine. Part III-Influence of solvent extraction on the bleaching pulp.

*Pulp and Paper Magazine of Canada, vol. 73, n°1, p.86-92, 1972.*

- RAPSON W.H., WAYMAN M. & ANDERSON C.B. : Hydrosulfite and peroxide bleaching of nine pure species groundwoods.  
*Pulp and Paper Magazine of Canada*, vol. 66, n°5, p. T255-T274, 1965
- RASKHINA K.H., SADOV F.I. & BOGDANOV G.A. : Mechanism of stabilization of hydrogen peroxide by sodium silicate under bleaching conditions.  
*Zhurnal Prikladnoĭ Khimii*, vol. 39, n°1, p.35-39, 1966.
- RASKHINA K.H., SADOV F.I. & BOGDANOV G.A. : Mechanism of stabilization of hydrogen peroxide by sodium silicate under bleaching conditions.  
*Zhurnal Prikladnoĭ Khimii*, vol. 39, n°2, p.327-333, 1966.
- REEVE D.W. : The principles of bleaching.  
*Bleach Plant Operations*, 1989.
- SCHRÖTER H. : Die Steigerung des Bleicheffektes durch Einsatz von Komplexbildern bei der Peroxid Bleiche von Holzschiff.  
*Wochenblatt für Papier Fabrikation*, vol. 96, n°20, 1968.
- SERJEANT E.P. & DEMPSEY B. : Ionization constants of organic acids in aqueous solutions.  
*IUPAC Chemical Data Series*, Pergamon Press, n°23, 1979.
- SJÖSTRÖM E. : The origin of charge on cellulosic fibers.  
*Nordic Pulp and Paper Research Journal*, n°2, 1989.
- SJÖSTRÖM E. : Wood Chemistry fundamentals and applications.  
*Academic Press*, 1981.
- SJÖSTRÖM L. & KJELLMAN M. : Analytical procedures used in the characterization of deposits and spots in the paper mill.  
*Tappi International Process and Materials Quality Evaluation Conference*, p.179-182, 1986.
- SLOVE M.L. : The role of alkali in peroxide bleaching.  
*Tappi Press*, vol. 48, n°9, p.535-540, 1965.
- TAVERNIER D. : Etude biologique des accidents de blanchiment des pâtes à papier.  
*Thèse de Doctorat*, n° d'ordre : 209, 1988.
- TAVERNIER D.  
*Etude Interne à la Papeterie STORA-FELDMÜHLE*, 1989.
- THOMAS J. & BURTON J.T. : An investigation into the roles of sodium silicate and epsom salt in hydrogen peroxide bleaching.  
*C.P.P.A.*, vol. A, 1985.

VALETTE P. & DE CHOUDENS C. : Le bois, la pâte, le papier.

*Centre Technique du Papier, 1987.*

ZARZYCKI J. : Les verres et l'état vitreux.

*Ed. Masson, 1982.*



## SOMMAIRE

<i>RESUME</i> .....	p 2
<i>REMERCIEMENTS</i> .....	p 3
<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	p 4
<b>CHAPITRE I LE BLANCHIMENT</b> .....	p 8
I - INTRODUCTION.....	p 8
II - PRINCIPE DU BLANCHIMENT.....	p 11
III - DEFINITION DE LA BLANCHEUR.....	p 13
<b>CHAPITRE II HISTORIQUE DU SUJET</b> .....	p 14
<b>CHAPITRE III FABRICATION ET APPLICATION</b> .....	p 15
I - INTRODUCTION.....	p 15
II - SILICATES VITREUX.....	p 15
II -1 Fabrication.....	p 15
II -2 Propriétés.....	p 16
III - SILICATES LIQUIDES.....	p 16
III -1 Fabrication.....	p 16
III -2 Caractéristiques.....	p 16
IV - PROPRIETES PARTICULIERES.....	p 17
IV -1 Effets de la température sur la viscosité.....	p 17
IV -2 Sensibilité au surchauffage.....	p 17
IV -3 Effets des réactifs à caractère acide.....	p 17
V - APPLICATIONS PRATIQUES.....	p 17
VI - HYGIENE ET SECURITE.....	p 18
<b>CHAPITRE IV BIBLIOGRAPHIE SUR SES PROPRIETES</b> .....	p 19

<b>CHAPITRE V THEORIE DU BLANCHIMENT - ETUDE COMPARATIVE.....</b>	<b>p 24</b>
I - BIBLIOGRAPHIE.....	p 24
I -1 Prétraitement de la pâte.....	p 24
I -2 Siccité.....	p 25
I -3 Alcalinité.....	p 25
I -4 La température et le temps de réaction.....	p 28
I -5 Nombre de stades de blanchiment.....	p 29
II - CONCEPT CORBEHEM.....	p 31
II -1 Cinétique - Influence de la siccité (1).....	p 31
II -2 Influence de la siccité (2)-Notion de lavage..	p 35
II -3 Prétraitement et alcalinité de blanchiment...	p 40
II -4 Nombre de stades de blanchiment.....	p 40
III - CONCLUSION.....	p 42

**PREMIERE PARTIE RÔLE PENDANT LA REACTION DE BLANCHIMENT... p 44**

<b>CHAPITRE VI ACTION SUR LES METAUX.....</b>	<b>p 45</b>
I - INTRODUCTION.....	p 45
II - INFLUENCE DU FER ET DU MANGANESE.....	p 46
III - TRAITEMENT AU DTPA.....	p 50
III -1 Présentation.....	p 50
III -2 Influence du traitement sur le blanchiment..	p 52
IV - INFLUENCE DU SILICATE DE SODIUM.....	p 55
V - CONCLUSION.....	p 65

<b>CHAPITRE VII ACTION SUR L'EAU OXYGENEE.....</b>	<b>p 66</b>
I - STRUCTURE DU SILICATE DE SODIUM.....	p 66
II - ACTION DES $Q_0$ SUR LE PEROXYDE D'HYDROGENE.....	p 70
II -1 Solution alcaline.....	p 70
II -2 Liqueur de blanchiment.....	p 72
III - CONCLUSION.....	p 76

<b>CHAPITRE VIII INTERACTION SILICATE - FIBRES.....</b>	<b>p 77</b>
I - INTRODUCTION.....	p 77
II - FIXATION DU SILICATE DE SODIUM SUR LA FIBRE.....	p 77
II -1 Infra - rouge.....	p 77
II -2 Microscopie électronique à balayage.....	p 78

II -3 Conclusion.....	p 84
III - CREATION DE CHARGES ELECTRIQUES SUR LA FIBRE.....	p 88
III -1 Bibliographie.....	p 88
III -2 Mesure des groupements acides.....	p 90
III -3 Conclusion.....	p 91
CHAPITRE IX CONCLUSION PREMIERE PARTIE.....	p 94
<u>SECONDE PARTIE PROBLEMES LIES A LA MACHINE A PAPIER.....</u>	p 95
CHAPITRE X LA MACHINE A PAPIER.....	p 97
CHAPITRE XI LE COLMATAGE DES FEUTRES.....	p 99
I - INTRODUCTION.....	p 99
II - BIBLIOGRAPHIE.....	p 99
III - CAS DU FEUTRE MP3 DU 09.08.91.....	p 106
III -1 Analyses.....	p 106
III -2 Interprétation.....	p 106
III -3 Conclusion.....	p 107
CHAPITRE XII ACTION SUR LES POLYELECTROLYTES CATIONIQUES..	p 109
I - INTRODUCTION.....	p 109
II - L'AMIDON CATIONIQUE.....	p 110
II -1 Présentation.....	p 110
II -2 Influence du silicate de sodium.....	p 111
II -3 Interprétation.....	p 113
II -4 Le lavage de la pâte.....	p 114
II -5 Etudes complémentaires.....	p 116
III - CONCLUSION.....	p 127
CHAPITRE XIII CONCLUSION SECONDE PARTIE.....	p 128
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	p 130

<b>ANNEXES</b> .....	p 133
ANNEXE I MESURE DU DEGRE DE BLANCHEUR.....	p 134
ANNEXE II METHODE DE MESURE DES CARACTERISTIQUES.....	p 135
ANNEXE III FABRICATION DES SILICATES.....	p 139
ANNEXE IV LES SILICATES DE SODIUM : DEFINITIONS.....	p 140
ANNEXE V CARACTERISTIQUES DES SILICATES.....	p 141
ANNEXE VI CONDITIONS DE BLANCHIMENT.....	p 143
ANNEXE VII INFLUENCE DE LA DCO - METHODOLOGIE.....	p 144
ANNEXE VIII LOCALISATION DES PICS INFRAROUGES.....	p 145
ANNEXE IX DETERMINATION DES GROUPEMENTS ACIDES.....	p 150
ANNEXE X BLANCHIMENT PTMR ET PTMF.....	p 151
ANNEXE XI FEUTRE TRANSFERT MP3 - ANALYSES.....	p 153
ANNEXE XII MESURE DE LA DEMANDE CATIONIQUE.....	p 155
ANNEXE XIII MESURE DU SCOTT - BOND.....	p 159
ANNEXE XIV MESURE DE LA DCO.....	p 161
ANNEXE XV DETERMINATION DU WRV.....	p 163
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	p 165

