



HAL
open science

Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques

Liliane Savoye

► **To cite this version:**

Liliane Savoye. Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENA015 . tel-00695054

HAL Id: tel-00695054

<https://theses.hal.science/tel-00695054>

Submitted on 7 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Liliane SAVOYE

Thèse dirigée par **Sylvie GUITTONNEAU** et
codirigée par **Valérie MEYER**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et
Environnement**
dans l'**École Doctorale des Sciences et Ingénierie des Systèmes, de
l'Environnement et des Organisations**

Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques

Thèse soutenue publiquement le **12 octobre 2011**,
devant le jury composé de :

M. Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur, Université de Savoie, Le Bourget-du-Lac, Président du jury

M. Robert LANOUILLE

Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, Rapporteur

M. Hervé GALLARD

Professeur, Université de Poitiers, Rapporteur

M. Christophe CALAIS

Responsable Développement Procédés, Arkema, Examineur

Mme Sylvie GUITTONNEAU

Professeur, Université de Savoie, Le Bourget-du-Lac

Mme Valérie MEYER

Chef de projet, Centre Technique du Papier, Grenoble



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre Technique du Papier en collaboration avec l'Université de Savoie dans le cadre d'une thèse sous convention CIFRE.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Valérie Meyer, ma co-directrice de thèse, qui m'a encadré durant ces trois années. Elle a su me faire profiter de son expérience et de ses compétences professionnelles ce qui a été une aide précieuse pour l'achèvement de ce travail. Je désire lui témoigner toute ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée et je souhaite que ce travail soit à la hauteur de ses espérances.

Merci à M. Michel Petit-Conil, Directeur de l'unité InTechFibre du Centre Technique du Papier, de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mme Sylvie Guittonneau, ma directrice de thèse, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail. De plus, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour sa gentillesse et pour l'aide qu'elle m'a apporté au cours de ces travaux. Son intérêt, sa disponibilité n'ont été d'un grand profit.

Je suis également reconnaissante à M. Emmanuel Naffrechoux, professeur à l'Université de Savoie, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à M. Robert Lanouette, professeur à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Canada et à M. Hervé Gallard, professeur à l'Université de Poitiers, pour avoir accepté d'être rapporteurs du jury.

Je remercie aussi M. Christophe Calais de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances du domaine industriel tout au long de mes travaux et d'avoir consenti à être examinateur de mon jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents, ma sœur et Anthony pour le soutien qu'ils m'ont apporté pendant ces trois années à Grenoble.

Je ne saurai pas oublier, Mlle Carole Lambert, ma stagiaire qui a contribué à ce travail.

Un merci très spécial à toute l'équipe de l'unité InTechfibre du Centre Technique du Papier : Audrey, Michaël, Sandra, Arthur, François, Kiki, Holy, Marta, Adrien, Céline, Sylvain, Christelle, Elena et Frédérique.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent également, à toutes les personnes du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie.

En espérant n'avoir oublié personne.

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| REVUE BIBLIOGRAPHIQUE | 5 |
| I. Le bois et ses constituants | 5 |
| I.1. Composition chimique du bois | 5 |
| I.1.1. La cellulose | 5 |
| I.1.2. Les hémicelluloses | 6 |
| I.1.3. Les pectines | 8 |
| I.1.4. La lignine | 8 |
| I.1.5. Les matières extractibles | 11 |
| <i>I.1.5.a. Les composés hydrophiles</i> | <i>11</i> |
| <i>I.1.5.b. Les composés lipophiles</i> | <i>11</i> |
| I.1.6. Les composés inorganiques | 13 |
| I.2. Association entre les constituants du bois | 13 |
| I.2.1. Les liaisons covalentes | 13 |
| I.2.2. Les liaisons non-covalentes | 14 |
| II. Procédés de fabrication des pâtes à papier | 14 |
| II.1. Les procédés de mise en pâte | 15 |
| II.1.1. Les procédés chimiques | 15 |
| <i>II.1.1.a. Les procédés acides</i> | <i>15</i> |
| <i>II.1.1.b. Les procédés alcalins</i> | <i>15</i> |
| II.1.2. Les procédés mécaniques | 16 |
| II.1.3. Les procédés mi-chimiques | 17 |
| II.2. Le blanchiment des pâtes à papier | 17 |
| II.2.1. Blanchiment des pâtes chimiques | 17 |
| II.2.2. Blanchiment des pâtes mécaniques | 19 |
| III. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes à haut rendement | 19 |
| III.1. Le peroxyde d'hydrogène | 19 |
| III.2. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin | 20 |
| III.3. La décomposition du peroxyde d'hydrogène | 21 |
| III.4. La stabilisation du peroxyde d'hydrogène | 22 |

| | |
|---|-----------|
| III.5. La chimie du blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 23 |
| III.5.1. Les groupements chromophoriques de la lignine | 23 |
| III.5.2. Les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 24 |
| <i>III.5.2.a. Les modifications structurales de la lignine</i> | 24 |
| <i>III.5.2.b. L'élimination des chromophores</i> | 26 |
| <i>III.5.2.c. La formation de nouveaux chromophores</i> | 29 |
| <i>III.5.2.d. L'action du peroxyde d'hydrogène sur les poly-saccharides en milieu alcalin</i> | 33 |
| III.5.3. La réversion de blancheur des pâtes mécaniques | 35 |
| III.6. Optimisation du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques | 35 |
| III.6.1. Nature de l'essence de bois | 35 |
| III.6.2. Procédé de mise en pâte | 36 |
| III.6.3. Prétraitement de la pâte avant blanchiment | 37 |
| III.6.4. La charge en peroxyde d'hydrogène | 38 |
| III.6.5. L'alcalinité | 38 |
| III.6.6. Les additifs | 39 |
| III.6.7. La consistance en pâte | 40 |
| III.6.8. La température et le temps de réaction | 41 |
| III.6.9. Le nombre de stades de blanchiment | 41 |
| III.7. Propriétés physiques des pâtes mécaniques | 42 |
| III.7.1. Développement des propriétés physiques lors de la mise en pâte | 42 |
| III.7.2. Développement des propriétés physiques lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 43 |
| III.8. Qualité des effluents de blanchiment | 43 |
| III.8.1. Composition des substances dissoutes et colloïdales | 44 |
| III.8.2. L'impact des substances dissoutes et colloïdales sur le fonctionnement de la machine à papier | 46 |
| III.8.3. La toxicité des substances dissoutes et colloïdales | 46 |
| III.8.4. L'impact environnemental des effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène . | 47 |
| IV. Le traitement des effluents papetiers | 47 |
| IV.1. Le prétraitement | 48 |
| IV.2. Le traitement primaire | 49 |
| IV.3. Le traitement secondaire | 49 |
| IV.4. Le traitement tertiaire | 50 |
| IV.5. L'efficacité du traitement d'un effluent papetier | 50 |
| IV.6. La législation relative aux rejets de l'industrie papetière | 51 |

| | |
|---|-----------|
| V. Les sources alternatives d'alcalinité..... | 52 |
| V.1. Les sources potentielles d'alcali faible..... | 52 |
| V.1.1. Le carbonate de sodium et l'hydrogénocarbonate de sodium | 52 |
| V.1.2. L'hydroxyde de calcium et l'oxyde de calcium | 53 |
| V.1.3. L'oxyde de magnésium..... | 53 |
| V.1.4. Le carbonate de magnésium | 54 |
| V.1.5. Synthèse sur ces sources alternatives d'alcalinité | 54 |
| V.2. L'hydroxyde de magnésium, la principale source d'alcali faible | 55 |
| V.2.1. Impact de la pureté et de la granulométrie de l'hydroxyde de magnésium..... | 55 |
| V.2.2. Impact des conditions de blanchiment | 56 |
| V.2.2.a. <i>Augmentation du temps de réaction et de la température</i> | 56 |
| V.2.2.b. <i>Diminution de la charge d'alcali (Mg(OH)₂ vs NaOH)</i> | 57 |
| V.2.2.c. <i>Réduction de la charge de silicate de sodium</i> | 57 |
| V.2.3. Ralentissement de la cinétique de blanchiment | 58 |
| V.2.4. La blancheur | 59 |
| V.2.4.a. <i>Impact de la substitution totale de la source d'alcali conventionnelle par l'hydroxyde de magnésium</i> | 59 |
| V.2.4.b. <i>Impact de la substitution partielle</i> | 60 |
| V.2.5. Diminution de la décomposition du peroxyde d'hydrogène..... | 61 |
| V.2.6. Impact sur la qualité des effluents | 61 |
| V.2.6.a. <i>Abattement de la charge polluante dans les effluents</i> | 61 |
| V.2.6.b. <i>Diminution de la génération de substances anioniques</i> | 63 |
| V.2.6.c. <i>Réduction de la formation d'oxalate</i> | 64 |
| V.2.7. Impact sur la qualité du papier | 64 |
| V.2.7.a. <i>Réduction potentielle des propriétés physiques</i> | 64 |
| V.2.7.b. <i>Amélioration des propriétés optiques</i> | 66 |
| V.2.8. Les applications à l'échelle industrielle..... | 66 |
| V.3. Conclusion..... | 68 |
| MATERIELS ET METHODES | 69 |
| I. Matériels..... | 69 |
| I.1. Matières premières | 69 |
| I.1.1. Pâte thermomécanique (TMP)..... | 69 |
| I.1.2. Pâte chimiothermomécanique (CTMP) | 69 |
| II. Méthodes | 69 |
| II.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène..... | 69 |
| II.1.1. Essai laboratoire | 69 |

| | |
|--|----|
| II.1.1.a. Etape de chélation | 69 |
| II.1.1.b. Etape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 70 |
| II.1.2. Essai pilote | 72 |
| II.2. Caractérisation des effluents de blanchiment | 73 |
| II.2.1. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel par colorimétrie | 73 |
| II.2.2. COT et CT | 74 |
| II.2.3. Analyse de la dégradabilité des effluents | 74 |
| II.2.3.a. Elimination du peroxyde d'hydrogène | 74 |
| II.2.3.b. DCO | 74 |
| II.2.3.c. DBO ₅ | 74 |
| II.2.3.d. DCO récalcitrante | 75 |
| II.2.3.e. Suivi de la respiration des boues activées | 76 |
| II.2.4. Dosage des matières extractibles du bois par chromatographie gazeuse | 76 |
| II.2.5. Analyse quantitative de la lignine par spectroscopie ultraviolette | 77 |
| II.2.6. Dosage des carbohydrates par chromatographie ionique | 77 |
| II.2.7. Spectre UV-visible | 78 |
| II.2.8. Fluorescence | 78 |
| II.2.9. HPSEC/UVA - fluorescence - COD | 78 |
| II.2.9.a. Préparation de l'échantillon | 78 |
| II.2.9.b. Description du dispositif HPSEC/UVA-fluorescence-COD | 79 |
| II.2.10. Dosage des cations métalliques | 81 |
| II.3. Caractérisation de la pâte à papier | 81 |
| II.3.1. Propriétés mécaniques | 81 |
| II.3.1.a. La main | 81 |
| II.3.1.b. L'indice de rupture | 81 |
| II.3.1.c. L'indice de déchirement | 81 |
| II.3.2. Propriétés optiques | 82 |
| II.3.2.a. La blancheur | 82 |
| II.3.2.b. L'opacité | 82 |
| II.3.2.c. Les coefficients d'absorption et de diffusion | 82 |
| II.3.3. Morphologie des fibres | 82 |
| II.3.4. Composition chimique | 82 |
| II.3.4.a. Dosage des groupes carboxyles au bleu de méthylène | 83 |
| II.3.4.b. XPS | 83 |
| II.3.4.c. Analyse des ions métalliques | 84 |
| II.3.4.d. Microanalyse X | 84 |
| II.4. Caractérisation de la lignine de la pâte à papier | 84 |
| II.4.1. Lignine Klason | 84 |
| II.4.2. Thioacidolyse | 85 |
| II.4.3. Analyse des groupements carbonyles de la lignine | 85 |

| | |
|--|------------|
| II.4.3.a. Extraction de la lignine..... | 85 |
| II.4.3.b. Dosage des fonctions carbonyles de la lignine par RMN ¹⁹ F..... | 86 |
| II.5. Vieillesse accélérée à la lumière | 87 |
| II.6. Oxydation avancée par traitement H ₂ O ₂ /UV | 87 |
| II.6.1. Description du réacteur photochimique | 87 |
| II.6.2. Puissance photonique de la lampe | 88 |
| RESULTATS..... | 91 |
| Article 1 : Réduction de l'impact environnemental par l'usage de bases faibles lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes thermomécaniques | 91 |
| Article 2 : Les mécanismes du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes thermomécaniques en milieu faiblement alcalin..... | 103 |
| Article 3 : Caractérisation de la matière organique dissoute générée pendant le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin | 115 |
| Note 4 : Photo-oxydation d'un effluent de blanchiment d'une pâte thermomécanique en présence de peroxyde d'hydrogène | 155 |
| Article 5 : Blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes chimiothermomécaniques avec des sources d'alcali faible..... | 171 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 185 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE..... | 190 |
| REFERENCES NORMATIVES | 201 |

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie papetière, considérée comme polluante, s'est engagée depuis des années dans de nombreuses actions en faveur du respect de l'environnement. L'augmentation constante du taux de recyclage des papiers et cartons, la réduction de la consommation d'énergie lors de la mise en pâte et la fermeture des circuits d'eaux afin d'en limiter la consommation attestent de cette volonté de réduire l'impact environnemental. Les investissements dans ce domaine visent plus particulièrement à limiter les rejets d'effluents polluants dans l'environnement.

Au cours du procédé de fabrication des pâtes mécaniques, l'étape de blanchiment est la principale source de pollution pour le milieu aquatique. De plus, la libération de matières dissoutes et colloïdales dans les eaux de procédés, est susceptible de provoquer des dépôts dans les circuits d'eau des machines à papier, et aussi d'augmenter la consommation d'agents de rétention et de collage.

Il existe différents moyens pour blanchir les pâtes mécaniques. La méthode au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est la plus répandue car elle permet d'atteindre de hauts niveaux de blancheur (80% ISO). Néanmoins, l'utilisation d'une source d'alcali forte, l'hydroxyde de sodium, au cours de ce type de blanchiment, est responsable du relargage de certains composés du bois dans les effluents. Ces composés organiques induisent une forte charge polluante qui se matérialise par une demande chimique en oxygène (DCO) importante. De plus, une fraction de cette matière organique, nommée DCO récalcitrante, n'est pas biodégradable dans les stations de traitement des eaux usées industrielles. Actuellement, la quantité et la nature de la DCO récalcitrante générée dans les effluents par l'étape de blanchiment est méconnue.

Les contraintes environnementales ainsi que l'augmentation croissante du coût de l'hydroxyde de sodium incitent l'industrie des pâtes à le remplacer lors de la mise en œuvre du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin. La substitution de l'hydroxyde de sodium par d'autres sources d'alcalinité a donc été envisagée, et s'est révélée particulièrement prometteuse.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont visé à identifier la ou les meilleures sources d'alcali susceptibles de remplacer l'hydroxyde de sodium au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène. La priorité de ces nouveaux procédés de blanchiment est de diminuer la DCO, et particulièrement la DCO récalcitrante dans les effluents tout en atteignant la même blancheur cible. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'application des sources alternatives d'alcali lors du blanchiment d'une pâte thermomécanique (TMP) d'épicéa, puis d'une pâte chimicothermomécanique (CTMP)

d'érable. Trois sources d'alcali ont été retenues pour cette étude, l'hydroxyde de magnésium, le carbonate de magnésium et l'hydroxyde de calcium.

Le premier chapitre de ce mémoire est une revue bibliographique dans laquelle a été présenté le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques suivi de synthèse des blanchiments avec une source alternative d'alcali plus respectueux de l'environnement.

Dans le second chapitre de cette thèse, l'ensemble des protocoles expérimentaux employés au cours de ces travaux de recherche ont été inventoriés.

La troisième partie de cette étude a eu pour objectif de quantifier la DCO récalcitrante présente dans les effluents dans des conditions de blanchiment industriel d'une pâte TMP d'épicéa. Les nouveaux procédés visent à minimiser la quantité de matière organique dissoute dans les effluents, et notamment celle qui est responsable de la DCO non biodégradable. De plus, ces nouveaux procédés doivent permettre d'atteindre le même gain de blancheur que le blanchiment conventionnel. C'est pourquoi, des conditions de blanchiment au peroxyde d'hydrogène avec les sources alternatives d'alcali ont été optimisées. Finalement, cette partie a aussi porté sur la validation des procédés de blanchiment alternatif sur un pilote de blanchiment pour attester de leur faisabilité à l'échelle industrielle.

Dans la quatrième partie, l'objectif a été d'évaluer l'impact des procédés de blanchiment alternatif sur les propriétés optiques et mécaniques de la pâte TMP d'épicéa blanchie. Les différences observées ont été analysées à l'échelle des composants de la fibre afin d'établir des hypothèses sur les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours des blanchiments avec les sources alternatives d'alcali.

La cinquième partie de ces travaux a porté sur la caractérisation de la matière organique dissoute dans les effluents de blanchiment conventionnel de la pâte TMP d'épicéa. Dans un premier temps, les principaux composés du bois susceptibles d'être extraits, la lignine, la matière extractible et les polysaccharides sous forme dissoutes ont été quantifiés et caractérisés. Cette étude a eu aussi pour objectif de comparer la nature et la taille des composés du bois générés dans les effluents de blanchiment conventionnel et ceux issus d'un blanchiment avec une source alternative d'alcali décrits dans la première partie de ces travaux.

Il existe une autre voie pour réduire la pollution relarguée par les effluents de blanchiment conventionnel dans l'environnement aquatique. Celle-ci consiste à mettre en place une pré-

oxydation des composés réfractaires avant le traitement biologique par les boues activées. La sixième partie de cette étude s'est alors focalisée sur les performances d'un traitement au peroxyde d'hydrogène couplé avec des ultraviolets (H_2O_2/UV) qui permet de réutiliser le peroxyde d'hydrogène résiduel contenu dans les effluents de blanchiment.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'optimisation des conditions de blanchiment en deux stades au peroxyde d'hydrogène (P1-P2) d'une pâte chimicothermomécanique (CTMP) d'érable avec des nouvelles sources d'alcali. Le but étant d'atteindre la même blancheur cible que le blanchiment P1-P2 conventionnel tout en diminuant au maximum la DCO et la DCO récalcitrante relarguée dans les effluents. Puis, les propriétés optiques et mécaniques des pâtes blanchies par les procédés alternatifs ont été comparées avec celles de la pâte blanchies en deux stades P1-P2 conventionnels. Ces travaux ont aussi permis d'évaluer l'impact des sources alternatives d'alcali lors du recyclage des liqueurs de blanchiment du stade P2 au stade de pré-blanchiment P1 traditionnellement mis en œuvre dans l'industrie pour réutiliser le peroxyde d'hydrogène résiduel.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette revue bibliographique sera consacrée dans un premier temps à la composition du bois de résineux et de feuillus. Puis, les différents procédés de mise en pâte et de blanchiment des pâtes à papier seront examinés. Par la suite, le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques sera étudié en détail. Finalement, une synthèse des procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène plus respectueux de l'environnement sera effectuée afin de dégager les perspectives dans lesquelles s'inscrivent ces travaux.

I. Le bois et ses constituants

I.1. Composition chimique du bois

Le bois est constitué principalement de polysaccharides (celluloses et hémicelluloses), de lignine et de matières extractibles. L'ensemble de ces polymères constitue plus de 90% de la masse sèche du bois. Le bois contient également une faible proportion de constituants non structuraux tels que des composés extractibles et des matières minérales.

Les bois de résineux et de feuillus se distinguent par les proportions relatives de chacun de ces constituants (Tableau I).

Tableau I : Composition moyenne des bois de résineux et de feuillus, en pourcentage de matière sèche (Thomas 1977)

| Constituant chimique | Résineux | Feuillus |
|-----------------------|----------|----------|
| Cellulose | 40 - 44% | 43 - 47% |
| Hémicelluloses | 25 - 29% | 28 - 32% |
| Lignine | 25 - 31% | 17 - 23% |
| Composés extractibles | 1 - 5% | 2 - 8% |

I.1.1. La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant du monde végétal (40% du carbone organique terrestre), et constitue la trame principale de la paroi des cellules végétales. C'est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités de glucose liées par des liaisons O-glycosidiques de type β -(1,4) (Sjöström 1993) (Figure 1). La formule chimique de la cellulose est $(C_6H_{10}O_6)_n$, où n est le nombre d'unités de glucose constitutives de la chaîne de cellulose, également nommé degré de polymérisation (DP). Dans le bois, les chaînes de cellulose native ont un degré de polymérisation compris entre 2 500 et 4 500 dans les parois primaires et peut atteindre 15 000 dans les parois secondaires (Mac Neil et al. 1984 ; Lam et al. 1990). Ces chaînes sont orientées et possèdent une extrémité dite réductrice, le groupement hydroxyle en position C1 (carbone anomérique) étant libre. L'autre extrémité est

dite non réductrice, le groupement hydroxyle en position C1 étant engagé dans une liaison O-glycosidique (Figure 1).

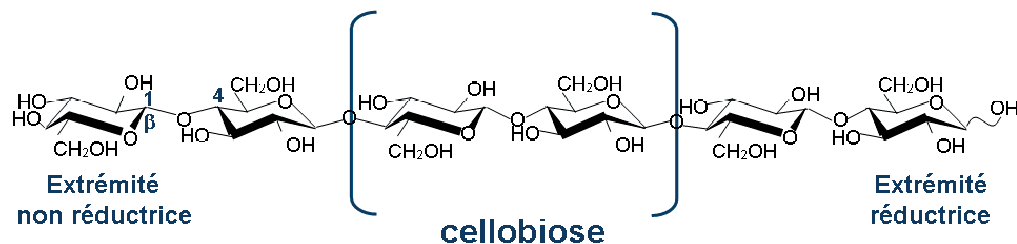


Figure 1 : Structure d'une chaîne de cellulose (Sjöström 1993)

I.1.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent une famille d'hétéropolymères ramifiés constitués de différents oses. Il est possible de distinguer des hexoses (D-glucose, D-mannose et D-galactose), des pentoses (D-xylose, L-arabinose et D-arabinose), des deoxyhexoses (L-rhamnose et plus rarement L-fucose) et de petites quantités d'acides hexénuriques (acide 4-O-méthyl-D-glucuronique, acide D-galacturonique et acide D-glucuronique) (Figure 2).

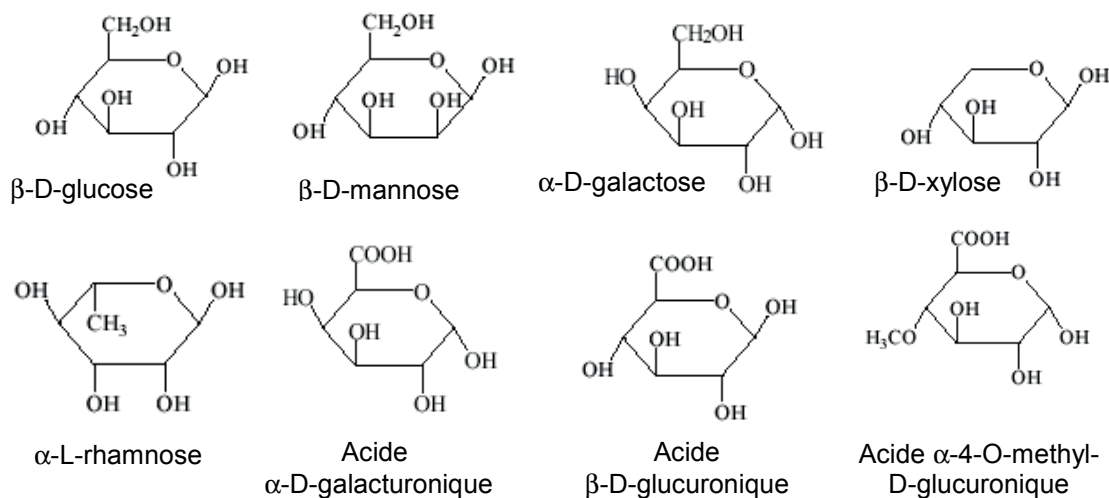


Figure 2 : Les principaux sucres constitutifs des hémicelluloses du bois (Jodin 1994)

Les chaînes d'hémicelluloses sont beaucoup plus courtes que les chaînes de cellulose et présentent un degré de polymérisation de 100 à 200 (Fengel et Wegener 1984).

Les bois feuillus et résineux diffèrent non seulement par leur contenu en hémicelluloses total mais également par le pourcentage de chaque sucre. Dans les bois résineux, les hémicelluloses majoritaires sont :

- Les galactoglucomannanes (O-acétyl-galactoglucomannanes), également nommés glucomannanes, qui représentent 11 à 25% de la masse sèche du bois. Les

glucomannanes sont constitués d'une chaîne carbonée d'unités de glucose et de mannose liées en β -(1,4) (Sjöström 1993). La distribution de ces deux oses n'est pas régulière, et le rapport mannose / glucose est généralement de 3. Des unités de galactose sont liées aux résidus mannose de la chaîne principale par des liaisons α -(1,6). Les monosaccharides de la chaîne carbonée sont principalement substitués en C2 et C3 par des groupements O-acétyle, en moyenne un groupement toutes les 3 à 4 unités (Åman 1993) (Figure 3).

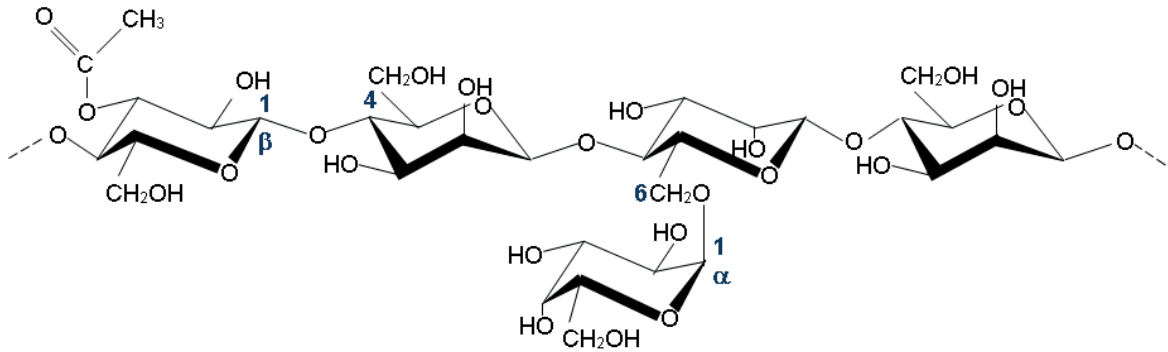


Figure 3 : Structure des galactoglucomannanes de résineux

- Les arabinoglucuronoxylanes (arabino-4-O-méthylglucuronoxylane), également nommés xylanes, représentent 5 à 10% de la masse sèche du bois de résineux. Les xylanes sont des polymères d'unités de xylose liées en β -(1,4), partiellement substituées en C2 par de l'acide 4-O-méthyl-glucuronique, une unité toutes les 5 à 6 unités de xylose. Les unités de xylose peuvent également être substituées en C2 et/ou C3 par des résidus arabinose, une unité toutes les 5 à 12 unités de xylose (Figure 4). Le degré de polymérisation moyen des chaînes de xylane est de 100 chez les résineux.

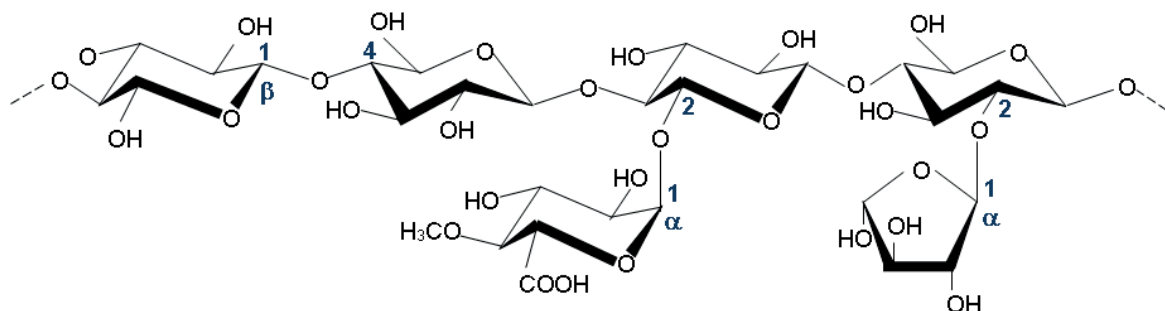


Figure 4 : Structure des arabinoglucuronoxylanes de résineux

Chez les feuillus, les hémicelluloses majoritaires sont :

- Les glucuronoxylanes représentent 20 à 30% de la matière sèche du bois.
- Les glucomannanes, représentant moins de 5% de la matière sèche du bois, ne sont ni substitués, ni acétylés.

La lignine de résineux est constituée à plus de 90% d'unités de type gaïacyle (G) alors que celle des feuillus consiste en une combinaison d'unités gaïacyle (G) et syringyle (S). Dans les deux cas les unités p-hydroxyphényle (H) ne sont représentées qu'en faible proportion. Les différentes unités structurales de la lignine sont liées principalement par des liaisons éther (C-O-C), et également par des liaisons carbone-carbone (C-C). Il existe ainsi de nombreux types de liaisons entre ces unités, et les principales sont représentées sur la figure 6.

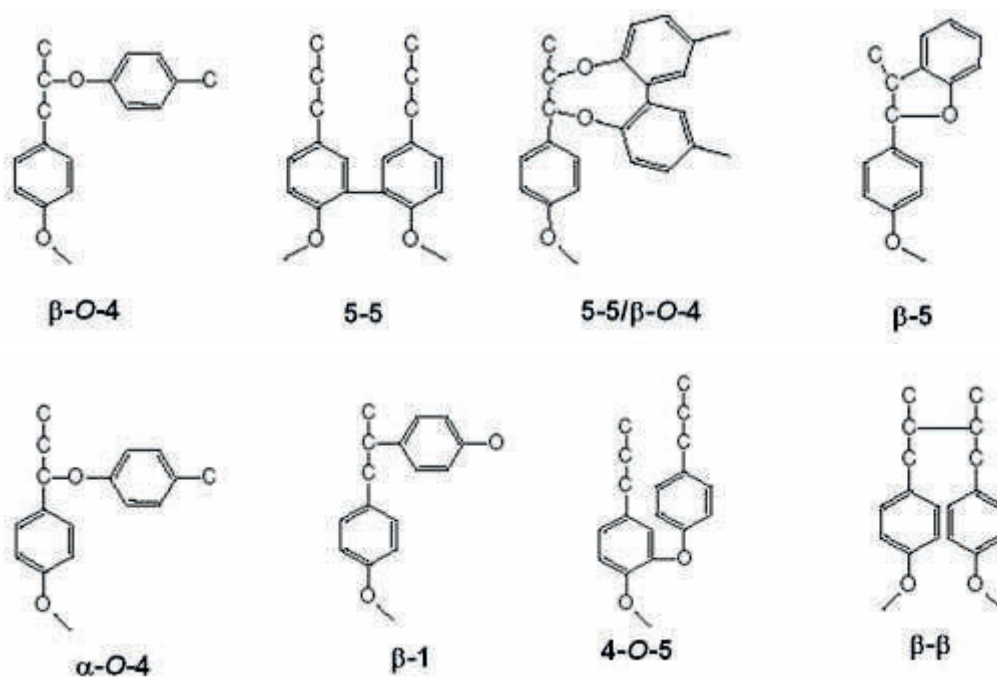


Figure 6 : Principales liaisons entre les unités hydroxyphénylpropane de la lignine (Sjöström 1993 ; Brunow et al. 1999)

Les liaisons éther, et en particulier celles de type β -O-4, sont retrouvées de façon majoritaire dans la lignine des bois feuillus et résineux (Freudenberg et Neish 1968 ; Lewis et Yamamoto 1990) (Tableau II).

Tableau II : Proportion des différentes liaisons entre les unités hydroxyphénylpropane de la lignine (Brunow et al. 1999)

| Type de liaison | | Structure du dimère | Proportion dans la lignine pour 100 unités hydroxyphénylpropane | |
|-------------------|---------------|------------------------------------|---|----------|
| | | | Résineux | Feuillus |
| β -O-4 | non-condensée | Phénylpropane β -aryl éther | 35 | 45 |
| 5-5 | condensée | Biphényle | 20-25 | 10 |
| 5-5/ β -O-4 | condensée | Dibenzodioxocine | 8 | 4 |
| β -5 | condensée | Phénylcoumarane | 9 | 4 |
| β -1 | condensée | 1,2-diarylpropane | 3 | 5 |
| α -O-4 | non-condensée | Phénylpropane α -aryl éther | 6-8 | / |
| 4-O-5 | condensée | Diaryl éther | 4 | 7 |
| β - β | condensée | Résinol | 3-4 | 7 |

Les liaisons éther (β -O-4 et α -O-4) sont dites labiles ou non-condensées car facilement clivées. Inversement, les liaisons carbone-carbone et diaryl éther (5-5, β -5, β -1, β - β et 4-O-5) sont dites condensées car plus résistantes.

La lignine est ainsi constituée d'unités monomériques liées entre elles par différents types de liaisons, et possédant un certain nombre de groupes fonctionnels. La lignine peut être représentée comme un polymère très ramifié de structure tridimensionnelle complexe (Figure 7).

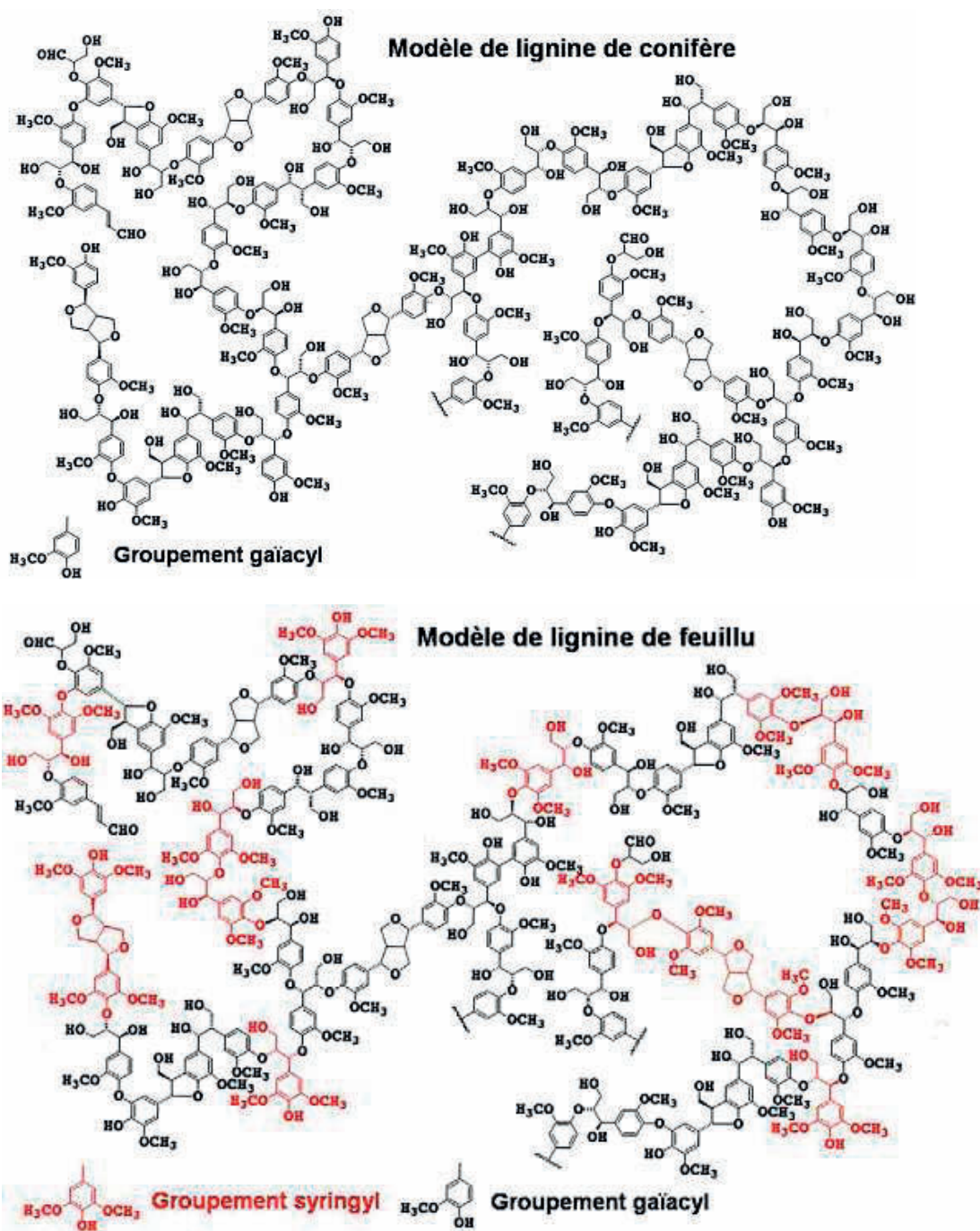


Figure 7 : Modèle de structure de lignine de résineux et de feuillus (Higuchi 2002 ; Higuchi 2006)

I.1.5. Les matières extractibles

Les composés extractibles renferment un grand nombre de composés différents principalement de faible masse moléculaire. Ils peuvent être retirés du bois par l'extraction à l'eau ou par des solvants organiques. Ces composés se retrouvent dans le bois en faible quantité mais peuvent contribuer à la consommation de réactifs ou encore interférer lors de la mise en pâte et de la fabrication de papier (Evtuguin et al. 1998). La quantité et la composition des matières extractibles varient avec l'espèce de bois considérée et la maturité du bois (Alén 2000b).

I.1.5.a. Les composés hydrophiles

Les lignanes sont les principaux composés extractibles hydrophiles dans le bois. Ils sont constitués par deux unités phénylpropanes liées par différents types de liaisons (Figure 8).

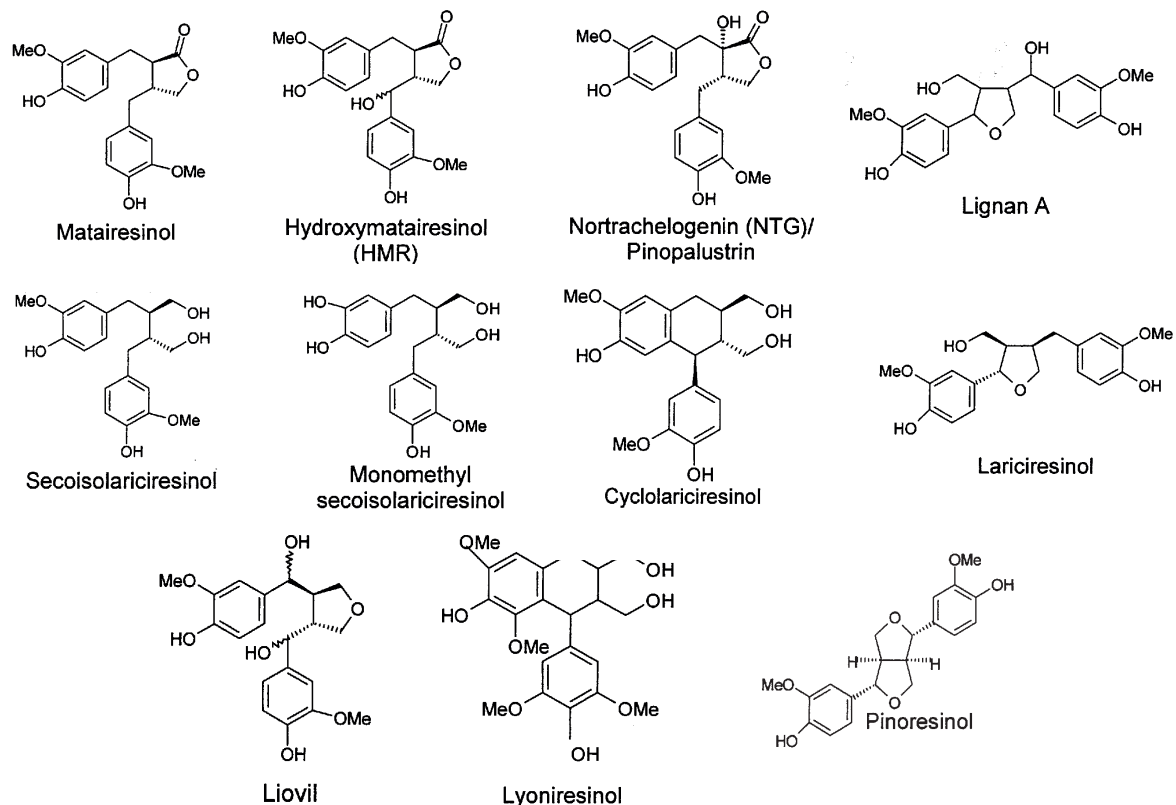


Figure 8 : Les principaux lignanes présents dans l'épicéa de Norvège (Willför 2002)

I.1.5.b. Les composés lipophiles

▪ Les acides résiniques

Les acides résiniques, aussi nommés terpénoïdes, sont des diterpènes contenant des fonctions carboxyliques, et peuvent représenter 5% de la masse sèche des résineux (Valette et De Choudens 1989) (Figure 9).

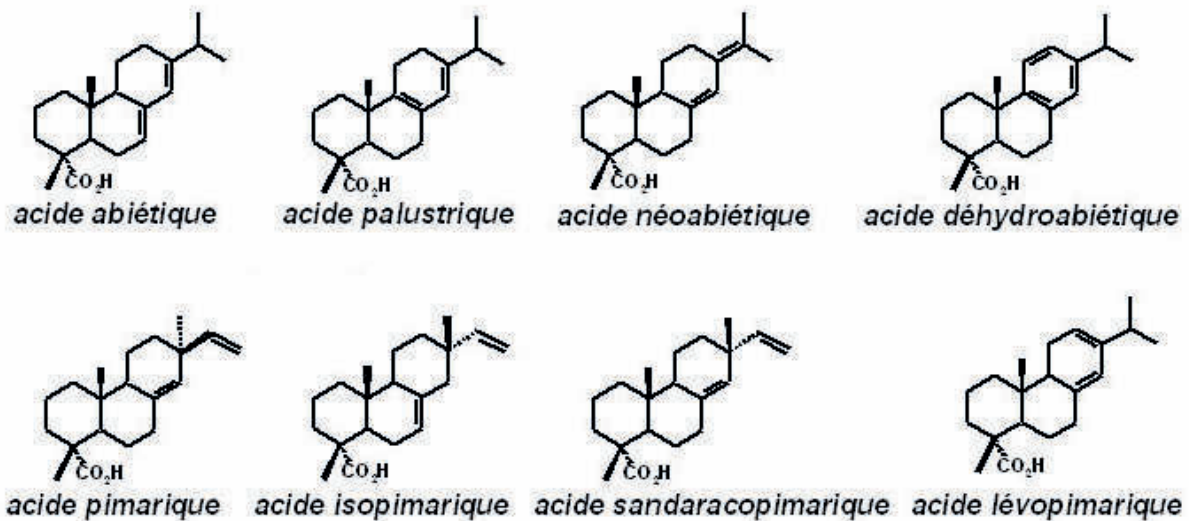


Figure 9 : Structures des principaux acides résiniques dans le bois

▪ Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques comportant une longue chaîne linéaire, hydrophobe, d'atomes de carbone, qui peut-être saturée ou insaturée. Dans le bois, les acides gras les plus représentés possèdent une chaîne de 16 à 24 atomes de carbone. Les prédominants ont 18 atomes de carbone et une, deux ou trois insaturations (Figure 10). Dans le bois, ils se rencontrent surtout sous forme estérifiée avec un glycérol (triglycérides) ou un stérol (esters de stérols). Cependant, ces esters sont hydrolysés durant le stockage et lors d'un traitement alcalin, formant ainsi des acides gras libres.

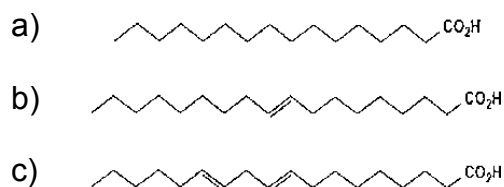


Figure 10 : Structure des acides gras : a) acide palmitique, b) acide oléique et c) acide linoléique

▪ Les stérols

Les stérols constituent un groupe de lipides caractérisé par un noyau cyclopentanophénanthrénique. Parmi eux, citons le cholestérol, le sitostérol (Figure 11). Les stérols se distinguent les uns des autres par le nombre et/ou la position des doubles liaisons, la présence de fonctions alcool, cétone, de groupes méthyles ou éthyles, soit sur le noyau cyclopentanophénanthrénique soit sur la chaîne latérale placée en position 17.

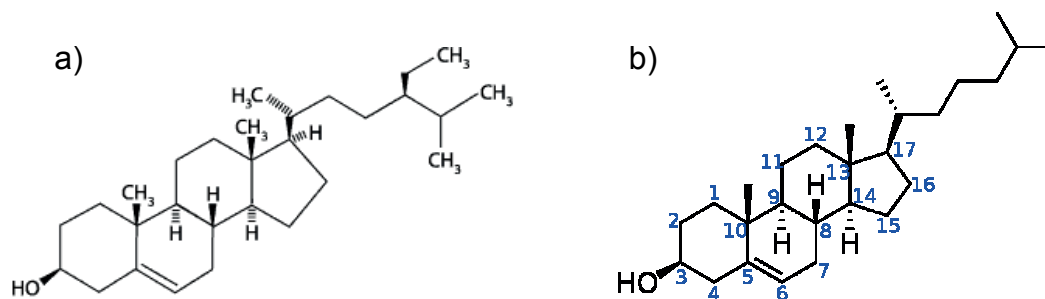


Figure 11 : Structure des stérols : a) β -sitostérol et b) cholestérol

▪ **Les triglycérides et esters de stérols**

Les triglycérides sont des graisses, des esters d'acides gras et de glycérol et les esters de stérols sont des esters composés d'un acide gras et d'un stérol.

I.1.6. Les composés inorganiques

Les composés minéraux sont des composants qui se retrouvent dans les cendres (résidus obtenus après incinération de la matière organique). Bien que le pourcentage de matière inorganique soit faible, généralement moins de 1% de la totalité du bois (Rowell et al. 2005), elle est essentielle à la croissance de l'arbre et peut également avoir un rôle structural (surtout le calcium). Les principaux composants de la matière minérale du bois sont le calcium, le potassium et le magnésium suivis en quantité moindre par le fer, le manganèse et le sodium. D'autres éléments sont présents dans le bois à l'état de trace, parmi eux : l'aluminium, le cuivre...

I.2. Association entre les constituants du bois

Les parois cellulaires végétales sont donc constituées de microfibrilles de cellulose incluses dans une matrice de pectines, d'hémicelluloses et de lignine. Ces différentes macromolécules sont étroitement liées en un réseau dont la cohésion est assurée aussi bien par des liaisons faibles comme des liaisons de Van der Waals et des liaisons hydrogène que par des liaisons ioniques et covalentes. De ces interactions dépendent de nombreuses propriétés des parois.

I.2.1. Les liaisons covalentes

Il est généralement admis que la lignine est chimiquement liée aux polysaccharides du bois par des liaisons covalentes nommées complexes lignine-polysaccharides (LCC : Lignin-Carbohydrate Complexes). Divers types de liaison ont été proposés parmi lesquels quatre sont considérés comme majoritaires (Watanabe 2003) : les liaisons de type éther benzylique, ester benzylique, phényl glucosidique et acétal (Figure 12).

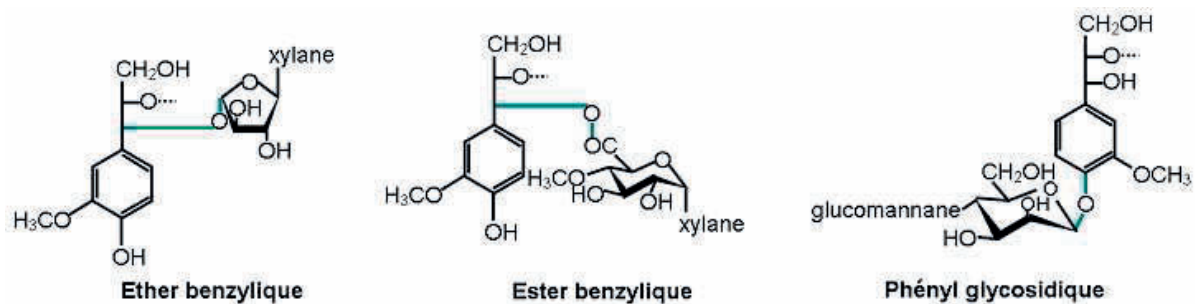


Figure 12 : Les principales liaisons entre la lignine et les polysaccharides

Les hémicelluloses sont les polysaccharides les plus fréquemment retrouvés dans les études sur les LCC (Alén 2000a).

- Les liaisons éthers sont formées chez les bois résineux entre le C α de la lignine et le C3 (ou C2) des unités L-arabinose des xylanes ou le C3 des unités D-galactose des glucomannanes. La lignine serait également associée aux polysaccharides pectiques (galactose et arabinose) par des liaisons éthers (Meshitsuka et al. 1983).
- Les esters existent entre le C α de la lignine et l'acide glucuronique des xylanes de bois feuillus et résineux.
- Les liaisons glycosidiques sont possibles par réaction des extrémités réductrices des hémicelluloses avec les groupements hydroxyles phénoliques des lignines (Merewether et al. 1972 ; Joseleau et Gancet 1981 ; Joseleau et Kesraoui 1986).

Des liaisons covalentes entre la lignine et la cellulose ont également été mises en évidence dans des bois de résineux (épicéa) et de feuillus (bouleau) (Jin et al. 2006).

I.2.2. Les liaisons non-covalentes

- les chaînes d'acide polygalacturonique des polymères pectiques peuvent s'associer par l'intermédiaire d'ions Ca²⁺, formant des structures dites en boîte à œufs (Rees et al. 1982).
- Des liaisons hydrophobes sont impliquées dans la cohésion de la lignine mais également entre la lignine et d'autres molécules hydrophobes comme les protéines.
- Les liaisons hydrogène permettent la stabilisation des microfibrilles de cellulose (liaisons intrachaînes) mais aussi l'association des microfibrilles entre elles (liaisons interchaînes). La cellulose peut également être liée aux hémicelluloses par ce type de liaison (Hayashi 1989 ; Valent et Albersheim 1974).

II. Procédés de fabrication des pâtes à papier

Le bois est la principale source de fibres vierges utilisées par l'industrie papetière. La fabrication du papier passe tout d'abord par la production des pâtes à papier. Ce procédé

consiste à séparer les fibres de bois les unes des autres. En fonction de leur utilisation, les pâtes obtenues peuvent dans un second temps être blanchies à l'aide de réactifs chimiques.

II.1. Les procédés de mise en pâte

La mise en pâte peut être effectuée par des procédés chimiques, mécaniques ou par une combinaison des deux procédés (Procédés chimico-mécaniques).

II.1.1. Les procédés chimiques

Dans les procédés chimiques, les fibres sont individualisées à l'aide de réactifs chimiques, par dissolution de la lignine présente dans la lamelle mitoyenne. Le rendement pondéral des pâtes obtenues par voie chimique est de l'ordre de 45 à 55% (Alén 2000a). Les procédés chimiques sont actuellement les procédés majoritaires de production de pâte à papier, correspondant à plus de 75% des pâtes produites dans le monde (RISI 2008). Il est possible de distinguer deux types de procédés, les procédés acides et les procédés alcalins.

II.1.1.a. Les procédés acides

Les procédés acides ou procédés au sulfite conduisent à des pâtes présentant une blancheur relativement élevée. Cependant les pâtes produites sont peu résistantes et ce type de procédé ne peut être appliqué à toutes les essences de bois. Ainsi, moins de 20% des pâtes chimiques sont produites par des procédés au sulfite. Elles sont utilisées pour des applications particulières, telles que la production de dérivés de cellulose.

II.1.1.b. Les procédés alcalins

Les procédés alcalins utilisent la soude et dans certains cas le sulfate comme espèces réactives. Le procédé kraft est le procédé alcalin le plus couramment employé. Il consiste à faire réagir des copeaux de bois en présence d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium, à haute température (généralement 150 à 170°C) et sous forte pression. La cuisson kraft a pour objectif d'éliminer la lignine à l'aide de réactifs chimiques, par conséquent 90% de la lignine est éliminée. La proportion de lignine passe ainsi de 30% à 4-5% pour les bois résineux. Le procédé kraft présente l'avantage de produire des pâtes à papier de bonne qualité en termes de résistance et d'être applicable à une grande variété de matières premières. Pour ces différentes raisons, le procédé kraft est actuellement le procédé majoritaire de production de pâtes à papier, et correspond à plus de 70% des pâtes produites dans le monde (RISI 2008).

II.1.2. Les procédés mécaniques

Les procédés de fabrication des pâtes mécaniques, aussi nommées pâtes à haut rendement, sont nombreux mais ils peuvent se classer en deux grandes catégories :

- les procédés mécaniques à partir de rondins, qui utilisent une meule abrasive pour transformer le bois en fibres. Ce procédé a lieu soit :
 - à température ambiante et à pression atmosphérique : pâte mécanique de meule (SGW, stoneground wood).
 - à température > 100°C et sous pression : pâte mécanique de meule sous pression (PGW, pressure groundwood).

- Les procédés mécaniques à partir de copeaux utilisant des raffineurs.
 - Sans traitement chimique du bois :
 - Pâte mécanique de raffineur (RMP) : les copeaux ne subissent pas de traitement thermique avant d'être transformés en fibres entre les disques du défibreur.
 - Pâte thermomécanique (TMP) : traitement thermique avant défibrage.
 - Avec traitement chimique du bois :
 - Pâte chimicomécanique de raffineur (CRMP) : les copeaux de bois sont imprégnés par des réactifs chimiques appropriés avant d'être défibrés à température ambiante.
 - Pâte chimicothermomécaniques (CTMP) : traitement chimique avec de l'hydroxyde de sodium et du sulfite de sodium et traitement thermique avant défibrage.

Les pâtes mécaniques sont actuellement produites majoritairement par le procédé thermomécanique.

Les procédés de mise en pâte mécanique présentent un rendement pondéral élevé, de l'ordre de 80 à 98%, car il préserve la majorité des constituants du bois (Alén 2000a). 20% de la production mondiale de pâte se fait grâce à ce type de procédé (RISI 2008). Les pâtes mécaniques (SGW, PGW et RMP) de résineux ou de feuillus sont principalement utilisées pour le remplissage du carton et pour les propriétés optiques (opacité) dans les papiers pour impression à courte durée de vie. Les pâtes TMP de résineux sont majoritairement utilisées pour la fabrication de papiers pour impression couchés ou non (supercalandré (SC), couché (LWC) et journal) en association avec des pâtes chimiques ou des pâtes désencrées. Les pâtes CTMP sont principalement employées pour fabriquer :

- Les papiers pour impression qui combinent résistance, opacité, main, rigidité et imprimabilité,
- Les produits fluff qui se caractérisent par une main, une capacité d'absorption et une blancheur importante,
- La ouate de cellulose qui conjugue une forte capacité d'absorption, une blancheur élevée,
- Les cartons plats qui doivent faire preuve d'une bonne rigidité, stabilité dimensionnelle, imprimabilité et doivent avoir une faible teneur en matières extractibles.

II.1.3. Les procédés mi-chimiques

Les procédés mi-chimiques utilisent une combinaison de procédés mécaniques et chimiques pour la fabrication des pâtes à papier. Dans ce type de procédé, les copeaux de bois sont préalablement imprégnés d'un réactif chimique, avant d'être soumis à un défibrage mécanique. Les pâtes à papier obtenues présentent ainsi des caractéristiques intermédiaires entre les pâtes mécaniques et les pâtes chimiques. Le rendement pondéral de ces procédés varie entre 65 à 85% (Alén 2000a). Ils représentent cependant moins de 4% des pâtes produites dans le monde (RISI 2008), et sont utilisés essentiellement pour la fabrication de papiers pour cartons ondulés.

II.2. Le blanchiment des pâtes à papier

Le blanchiment a pour objectif d'augmenter la blancheur des pâtes à papier en utilisant des réactifs chimiques. La couleur des pâtes à papier avant blanchiment est principalement due à la présence de lignine, et de ses dérivés produits au cours des procédés de mise en pâte. Au cours du blanchiment, la lignine est donc éliminée et/ou modifiée par voie chimique. Une blancheur élevée est nécessaire pour garantir le contraste suffisant des papiers d'impression ou d'écriture.

II.2.1. Blanchiment des pâtes chimiques

Le blanchiment des pâtes chimiques a pour objectif de décolorer et d'éliminer la lignine résiduelle par des réactions d'oxydation. Traditionnellement, l'oxydant le plus utilisé pour le blanchiment des pâtes chimiques était le chlore moléculaire, sous sa forme gazeuse. Ce composé présentait l'avantage d'être facile à produire et peu coûteux, et d'être très sélectif vis-à-vis de la lignine. Les pâtes à papier blanchies au chlore sont de très bonne qualité, la dégradation de la cellulose étant minime. Cependant, 5 à 10% du chlore utilisé lors de l'étape de blanchiment conduit à la formation de composés organochlorés (AOX), lors des réactions avec la lignine. Ces composés organochlorés, dont certains sont particulièrement toxiques, sont alors rejetés dans les effluents de blanchiment (Ali et Sreerkrishnan 2001).

Pour des raisons environnementales, le chlore élémentaire a ainsi été abandonné au profit d'autres oxydants à la fin des années 80.

Le dioxyde de chlore est actuellement l'oxydant majoritairement utilisé pour le blanchiment des pâtes kraft, en remplacement du chlore. Cela a réduit de façon conséquente la quantité d'AOX libérée dans les effluents de blanchiment et la sélectivité du dioxyde de chlore vis-à-vis de la lignine a permis de produire des pâtes de bonne qualité. Les stades de blanchiment au dioxyde de chlore sont généralement suivis d'un stade d'extraction alcaline permettant d'éliminer la lignine oxydée par solubilisation, en transformant certains groupes fonctionnels en leur forme ionisée.

Outre le dioxyde de chlore, les autres oxydants utilisés sont l'oxygène et certains dérivés peroxygénés tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est généralement utilisé en association avec un chélatant afin de complexer les ions métalliques présents dans la pâte et susceptibles de décomposer le peroxyde d'hydrogène. Cependant, l'utilisation de ces oxydants reste moins répandue que celle du dioxyde de chlore. En effet, ils sont généralement moins performants, et peuvent de plus conduire à une diminution des propriétés physiques des pâtes à papier (Sjöström 1993).

Le blanchiment des pâtes chimiques se fait en plusieurs étapes successives nommées stades, des étapes de lavages étant généralement effectuées entre chaque stade. Une délignification en plusieurs étapes est nécessaire car il n'est pas possible d'atteindre un niveau de blancheur suffisant en un seul stade.

Les procédés de blanchiment actuels sont classés en deux catégories en fonction des oxydants utilisés. Il est possible de distinguer les séquences de blanchiment sans chlore élémentaire (Elemental Chlorine Free, ECF), dans lesquelles le chlore élémentaire est remplacé par le dioxyde de chlore, et le blanchiment sans chlore (Totally Chlorine Free, TCF), utilisant uniquement l'oxygène et ses dérivés. Les séquences de blanchiment de type ECF sont largement majoritaires, et correspondent à 75% des séquences appliquées dans les procédés de blanchiment de pâtes chimiques (Pryke 2003). Les séquences de blanchiment ECF classiques comprennent généralement quatre à six stades, et sont de type DEDED, ODEDED ou ODED (Tableau III) (Gullichsen et Paulapuro 2000).

Tableau III : Les symboles des réactifs chimiques les plus couramment utilisés pour le blanchiment de pâtes chimiques

| Stade | Réactifs chimiques | Symbole |
|----------------------|-------------------------------|---------|
| Dioxyde de chlore | ClO ₂ | D |
| Oxygène | O ₂ | O |
| Ozone | O ₃ | Z |
| Peroxyde d'hydrogène | H ₂ O ₂ | P |
| Chélation | EDTA ou DTPA | Q |
| Extraction alcaline | NaOH | E |

II.2.2. Blanchiment des pâtes mécaniques

Comme, nous l'avons vu précédemment, les procédés mécaniques permettent de conserver dans la pâte à papier la majorité des constituants du bois sans modification chimique majeure. Ainsi, les pâtes mécaniques non blanchies contiennent autour de 30% de lignine. L'objectif du blanchiment des pâtes mécaniques n'est pas d'éliminer la lignine mais de la décolorer par modification chimique des composés chromophores. Ceci permet de garder l'avantage principal des pâtes mécaniques qui est leur rendement élevé. Il est possible de distinguer plusieurs voies pour blanchir les pâtes à haut rendement :

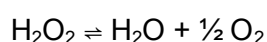
- Le blanchiment par oxydation à l'aide de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) noté P,
- Le blanchiment par réduction avec de l'hydrosulfite de sodium (Na₂S₂O₄), appelé aussi dithionite noté Y,
- Le blanchiment en plusieurs stades : PP, YP ou PY.

Le blanchiment des pâtes mécaniques à l'aide du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est le plus répandu dans l'industrie papetière car il permet d'obtenir le niveau de blancheur le plus élevé (autour de 80% ISO). C'est également celui, qui a été utilisé au cours de ce travail, c'est pourquoi il fait l'objet d'une étude approfondie.

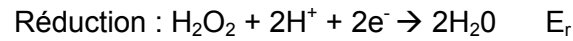
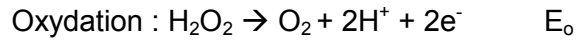
III. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes à haut rendement

III.1. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé instable susceptible de se dismuter en eau et en oxygène selon la réaction suivante :



Le peroxyde d'hydrogène peut être réducteur ou oxydant selon les réactions suivantes :



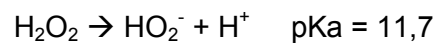
dont les potentiels redox à 25°C, qui sont fonction du pH de la solution, sont respectivement égaux à :

$$E_o = 1,77 - 0,029 \log [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,058 \text{ pH} + 0,029 \log p_{\text{O}_2}$$

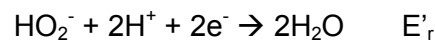
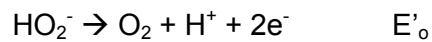
$$E_r = 0,69 + 0,029 \log [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,058 \text{ pH}$$

Le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'oxydant vis-à-vis des composés chromophoriques de la lignine. Cependant, son efficacité est limitée car il se décompose.

En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène s'ionise selon l'équilibre suivant :



où HO_2^- est l'anion perhydroxyle. Cet anion est lui aussi un agent oxydant ou réducteur. En outre, Il est possible de noter qu'il est plus oxydant que le peroxyde d'hydrogène. De plus, sa concentration est plus importante en milieu alcalin.



$$E'_o = 2,12 - 0,029 \log [\text{HO}_2^-] - 0,029 \text{ pH} + 0,029 \log p_{\text{O}_2}$$

$$E'_r = 0,35 + 0,029 \log [\text{HO}_2^-] - 0,087 \text{ pH}$$

III.2. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin

L'action blanchissante du peroxyde d'hydrogène est attribuée à l'ion perhydroxyle (Gellerstedt et Agnemo 1980). Cependant, bien que la dissociation du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse augmente avec la température, la concentration de l'ion perhydroxyle dépend essentiellement du pH de la solution (Andrews et Singh 1979) (Figure 13).

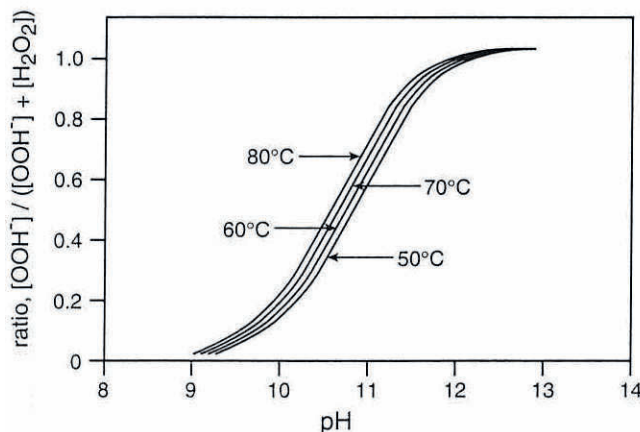
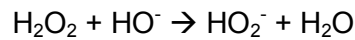


Figure 13 : Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène (Martin 1957)

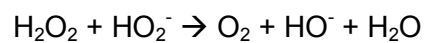
Le blanchiment est donc normalement réalisé dans des conditions alcalines où l'ion HOO^- est présent en quantité suffisante (Martin 1957). L'hydroxyde de sodium est utilisé comme principale source d'alcalinité.



Le blanchiment des pâtes mécaniques est généralement réalisé à un pH initial de 10,5 à 11. Ce pH diminue autour de 9,0 à 9,5 à la fin du blanchiment.

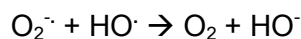
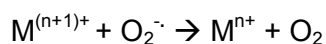
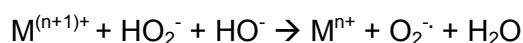
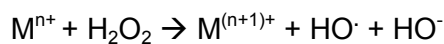
III.3. La décomposition du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est peu stable en milieu alcalin car la réaction de dismutation entre la forme protonée et la forme dissociée est favorisée (Colodette et al. 1988) :



C'est pourquoi, lors de la mise en œuvre d'un blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, il est important d'introduire le peroxyde d'hydrogène dans la pâte en dernier. L'alcalinité de la solution de blanchiment a une grande influence sur le résultat du blanchiment (Strunk 1987). L'alcalinité, apportée, est dépendante de la charge en peroxyde d'hydrogène et de la nature de la pâte.

Le peroxyde d'hydrogène est aussi susceptible de se décomposer en présence de certains métaux de transition tels que le fer, le manganèse et le cuivre (Abbot and Brown 1990a-b). Un mécanisme radicalaire catalysé par ces cations a été décrit pour expliquer cette réaction de décomposition (Haber et Weiss 1932):



Cependant, dans des études plus récente (Colodette et al. 1988 et 1989), il a été montré que la décomposition du peroxyde d'hydrogène était catalysée par ces métaux de transition sous forme insoluble (hydroxyde ou oxyde). Un mécanisme plus adéquat serait donc une réaction hétérogène catalysée à la surface des hydroxydes et/ou oxydes des métaux présents.

Colodette et Dence (1989) ont examiné en détail l'origine des métaux de transition et leur distribution dans la pâte thermomécanique. Le fer provient probablement de l'usure des disques de raffineurs au cours du défibrage et du raffinage. Dans le cas du cuivre, la source de contamination est très vraisemblablement l'eau du procédé. Par ailleurs, le manganèse proviendrait essentiellement du bois. Le manganèse serait le plus actif pour décomposer le

peroxyde d'hydrogène (Dick et Andrews 1965). Les métaux de transition peuvent aussi provenir des réactifs chimiques (Hobbs et Abbot 1992).

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par les métaux de transition donne lieu à la formation de composés électrophiles tels que l'oxygène, les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) et superoxydes ($\text{O}_2\cdot^-$) qui ont vraisemblablement un effet sur le blanchiment. L'oxygène pourrait être responsable de la formation de nouveaux chromophores par réaction d'oxydation (Bailey et Dence 1969 ; Kutney et Evans 1985). Par ailleurs, des études tendent à montrer que les radicaux pourraient contribuer au blanchiment de la pâte (Sjögren et al. 1989 ; Gierer et al. 1991).

III.4. La stabilisation du peroxyde d'hydrogène

L'influence des cations métalliques peut-être inhibée à l'aide de différents produits tels que :

- Les chélatants, principalement l'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA) ou moins fréquemment l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA),
- Les stabilisants, le silicate de sodium (Na_2SiO_3) et les sels de magnésium

Une fraction importante des ions métalliques peut être enlevée par chélation. La pâte est alors pré-traitée avec un agent de chélation pour complexer les cations métalliques (Qiu et al. 2003). Puis, les métaux de transition sont éliminés par pressage de la pâte avant blanchiment. De plus, une petite quantité de complexant est souvent ajoutée dans la liqueur de blanchiment.

D'autre part, les stabilisants comme le silicate de sodium permettent de désactiver les cations métalliques par adsorption et formation de complexes stables. Une partie du silicate réagirait avec le magnésium naturellement présent dans la pâte pour former une suspension colloïdale de silicate de magnésium sur laquelle les cations métalliques seraient absorbés (Andrews et Singh 1979). Le silicate de sodium a aussi pour effet de contribuer à l'alcalinité, de tamponner le pH de la liqueur de blanchiment (Fairbank et al. 1989), et joue le rôle d'agent mouillant. Le sel de magnésium le plus souvent employé, le sulfate de magnésium (MgSO_4), est généralement ajouté dans la liqueur de blanchiment afin de ralentir la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Sundbolm 1999).

Le sulfate de magnésium et le silicate de sodium sont très efficaces pour réduire l'activité catalytique des ions ferreux et manganèse sur la dismutation du peroxyde d'hydrogène, alors que le DTPA assure la stabilité des liqueurs de blanchiment en présence d'ions cuivriques et manganèse. C'est pourquoi, la combinaison de ces agents est plus efficace

pour limiter la décomposition du peroxyde d'hydrogène au cours du blanchiment (Colodette et al. 1989).

III.5. La chimie du blanchiment au peroxyde d'hydrogène

III.5.1. Les groupements chromophoriques de la lignine

L'élucidation des mécanismes du blanchiment par le peroxyde d'hydrogène est conditionnée par une bonne connaissance de la structure de la lignine, considérée comme la source principale de la coloration du bois et des pâtes (Hon et Glasser 1979 ; Loràs 1981). Les pâtes mécaniques non blanchies contiennent autour de 30% de lignine. La littérature montre que les chromophores de la lignine à l'origine de la coloration des pâtes mécaniques sont principalement de 3 types (Figure 14) :

- Les structures de type coniféraldéhyde : elles représentent 4% des unités phénylpropanes de la lignine native (Adler et Marton 1959). L'absorption maximum des coniféraldéhydes est localisée à 340 nm, cependant la bande d'absorption du pic s'étend dans la région du visible ce qui lui confère sa couleur. Imsgard et al. (1971) estime que 10 à 20% de l'absorption totale de la lumière à 457 nm sont dûs aux coniféraldéhydes.
- Les unités ortho- et para-quinoidiques : l'absorption maximum des p-quinones est localisée à 373 nm et celle des o-quinones est située à 420 nm. Selon Imsgard et al. (1971), la « milled wood lignin » d'épicéa (MWL qui est de la lignine extraite de copeaux de bois broyé par hydrolyse acide) contient 0,7% de structures de type o-quinones qui représentent 35-60% de l'absorption totale de la lumière à 457 nm.
- Les méthylène quinones,

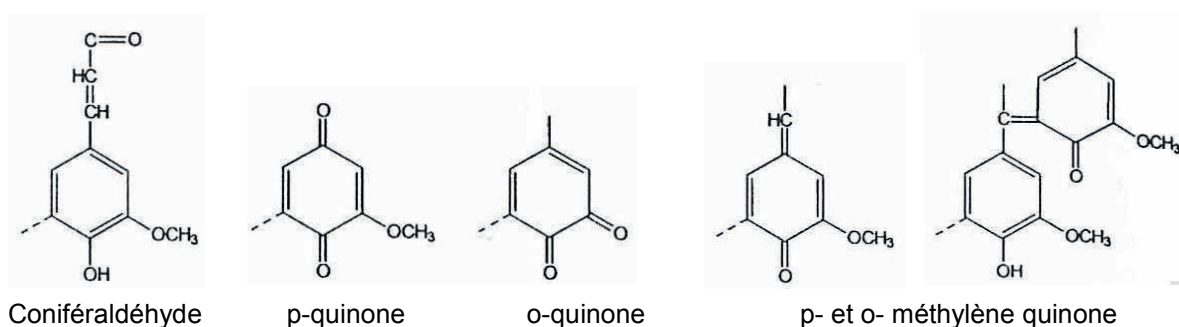


Figure 14 : Les principaux chromophores de la lignine

- Les complexes métaux-catéchol : la présence d'ions métalliques tels que le fer serait également responsable de la couleur des pâtes par catalyse et formation de complexes colorés. Ainsi les structures catéchols forment avec les ions ferriques des complexes rouges (λ max = 550-580 nm) (Figure 15).

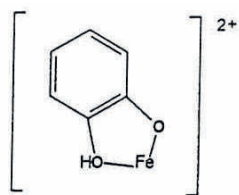


Figure 15 : Structure du complexe fer-catéchol

III.5.2. Les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Les réactions intervenant dans le blanchiment au peroxyde d'hydrogène ne sont pas connues avec certitude. La raison en est la complexité de la structure de la lignine et également l'existence de nombreuses espèces oxydantes en solution. Pour cette raison, la majorité des études a été dirigée vers des composés modèles de lignine et des lignines isolées. Les conditions de blanchiment, influant sur la stabilité du peroxyde d'hydrogène, vont bien sûr impacter sur le cours des réactions de blanchiment.

III.5.2.a. Les modifications structurales de la lignine

De nombreuses études (Reeves et Pearl 1965 ; Bailey et Dence 1969 ; Kempt et Dence 1975) ont montré que les unités phénoliques non étherifiées peuvent être converties par le peroxyde d'hydrogène en intermédiaires ortho et para-benzoquinones qui subissent ensuite une oxydation pour donner des fragments acides (Figure 16). Par contre, les unités phénoliques étherifiées seraient stables en présence de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

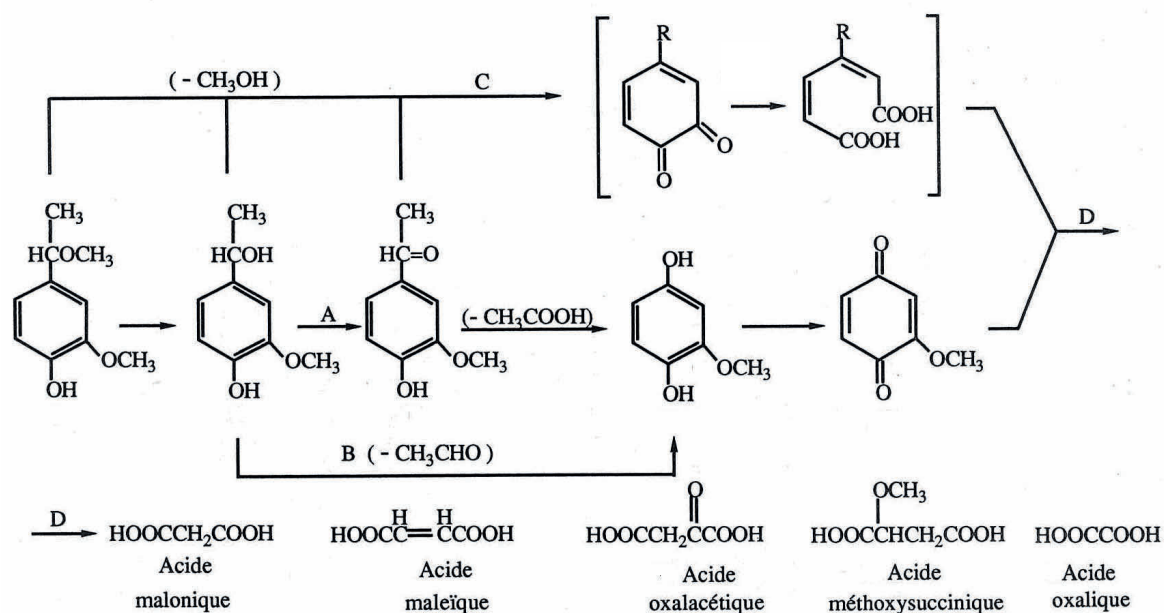


Figure 16 : Réaction de l'alcool α -méthylvanillique avec le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin (Bailey et Dence 1969)

Ainsi, dans des conditions simulant celles du blanchiment des pâtes mécaniques par le peroxyde d'hydrogène, les composés modèles de lignine pourraient être dégradés suivant deux voies principales (Figure 16):

- La déméthylation du noyau phénolique suivie de la conversion en structures o-quinones finalement oxydées en acides (Voie C),
- L'oxydation des groupes alcool benzylique situés sur la chaîne latérale ou structures α -aryle cétones qui subissent alors la réaction de Dakin pour conduire à des p-quinones finalement oxydées en acides (Voie A).

Il en résulte une augmentation substantielle du nombre de groupes carboxyles sur la lignine (Bailey et Dence 1969) (Figure 17).

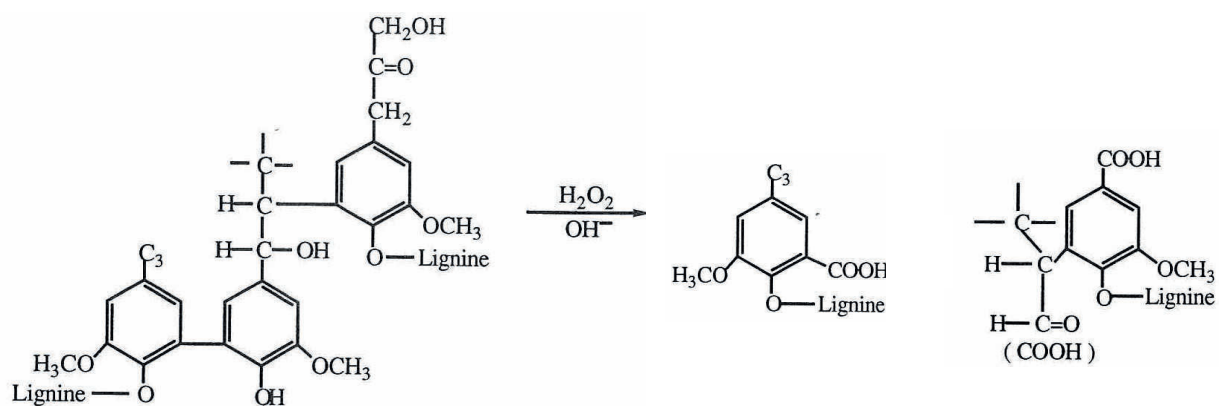


Figure 17 : Réaction du peroxyde d'hydrogène avec la lignine lors du blanchiment (Bailey et Dence 1969)

Récemment, il a été montré que des structures de type phénolique libre présentes dans la lignine, sont en fait pratiquement stables en présence de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin lorsque la décomposition homolytique de cet oxydant en radicaux est efficacement inhibée (Gierer et Imsgard 1977 ; Agnemo et Gellerstedt 1979 ; Omori et Dence 1981). Ainsi, les unités de lignine du type éther gaïacylglycérol- β -gaïacyle ne sont pas réactives avec le peroxyde d'hydrogène stabilisé par le DTPA et/ou le silicate de sodium (Omori et Dence 1981 ; Hosoya et al. 1979). Ces structures représentent approximativement 50% de la lignine de bois de résineux (Adler 1977).

Le blanchiment de la pâte dans des conditions de stabilisation du peroxyde d'hydrogène soigneusement contrôlées est néanmoins toujours accompagné d'une décomposition du peroxyde d'hydrogène, conduisant à une légère dégradation de la lignine (Gellerstedt et al. 1981). Les groupements phénoliques de la lignine semblent participer aux réactions radicalaires.

III.5.2.b. L'élimination des chromophores

▪ L'action de l'ion perhydroxyle

Le gain de blancheur, dû à l'action du peroxyde d'hydrogène sur la pâte mécanique est, attribué à l'élimination de groupements chromophores de la lignine. Des études réalisées sur des composés modèles montrent que les ions hydroperoxydes s'additionnent à des groupements carbonyles associés avec des doubles liaisons conjuguées au noyau et à des structures quinones, pour conduire à la formation de groupes carboxyles (Gierer 1986 ; Gierer 1990). Les mécanismes impliqués dans ces dégradations oxydatives ont été décrits avec précision par Gierer et Imsgard (1977), Hosoya et al. (1979) et Gellerstedt et al. (1980).

- **Action sur les coniféraldéhydes** : Une partie de la coloration de la lignine est due aux structures de type coniféraldéhyde initialement présentes dans la lignine (Adler 1977). Par contre, ces derniers contiennent des fonctions énone qui sont extrêmement réactives avec les anions perhydroxydes. Le mécanisme réactionnel d'oxydation des structures de type coniféraldéhydes est décrit dans la figure 18.

La chaîne latérale contenant une structure énone (1) est convertie en hydroperoxyde (2) puis en intermédiaire oxirane (3) conduisant à la rupture de la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}$ et ainsi à la formation d'un aldéhyde (4) lié au groupement aromatique et à un fragment d'acide carboxylique. Au cours de cette réaction d'élimination des structures de type coniféraldéhyde, il est possible d'observer la formation de structures de type vanilline (4).

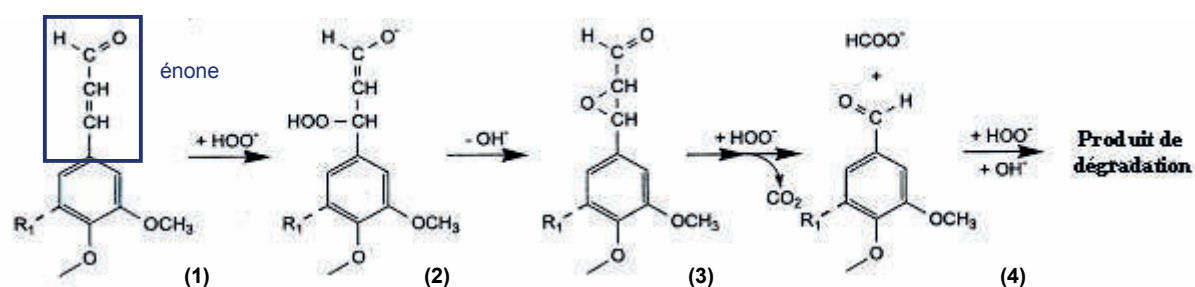


Figure 18 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures coniféraldéhydes (Gellerstedt et Agnemo 1980 ; Reeves et Pearl 1965)

- **Action sur les aryles- α -carbonyles** : Les unités aryl- α -carbonyles qui possèdent aussi une fonction énone en bout de chaîne et qui sont présentes initialement (Adler 1977) ou formées au cours du défilage (Lee et al. 1988 ; Lee et Sumimoto 1990) sont extrêmement réactives avec les anions perhydroxydes. Le mécanisme réactionnel de leur élimination est décrit dans la figure 19.

La structure énone (5) est convertie en hydroperoxyde (6) puis en intermédiaire oxirane (7) conduisant à la rupture de la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}$ et ainsi à la formation d'un acide carboxylique (8) liée au groupement aromatique et à un fragment d'acide carboxylique.

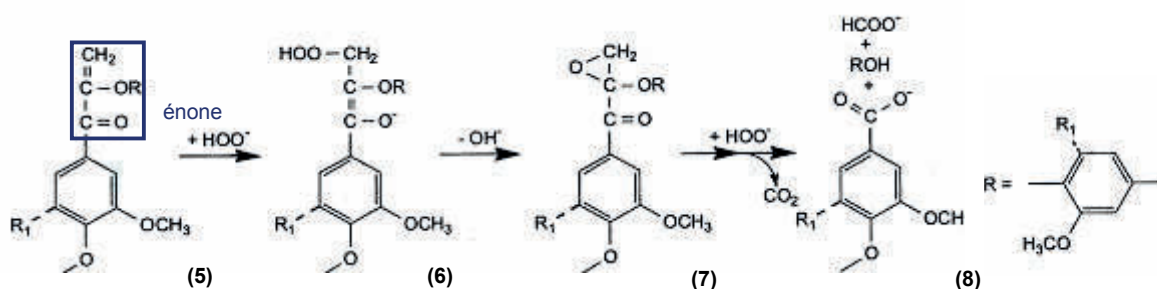


Figure 19 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures aryle- α -carbonyles (Gellerstedt et Agnemo 1980 ; Hosoya et Nakano 1980)

- **Action sur les quinones** : De même, les structures de type quinone présentes dans la lignine native (Pew et Connors 1971 ; Imsgard et al. 1971) mais aussi vraisemblablement créées lors du défilage du bois (Gellerstedt et al. 1981) réagissent avec le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, comme indiqué dans les figures 20 et 21.

Les o-quinones : Par addition de l'anion hydroperoxyde sur les structures o-quinone (9), des hydroperoxydes sont formés (10,13), conduisant à la formation d'intermédiaires dioxétane (11) ou oxirane (14) suivie par le clivage des cycles aromatiques donnant des diacides carboxyliques (12,15) qui peuvent se dégrader en fragments carboxyliques.

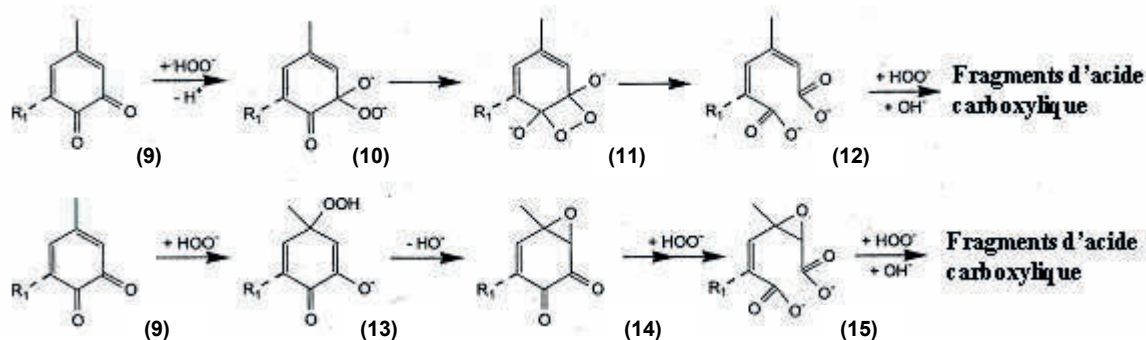


Figure 20 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures o-quinones (Gierer 1986)

Les p-quinones : l'addition de l'ion hydroperoxyde sur des structures p-quinone qui possèdent un groupement méthoxyle (16) donne via un hydroperoxyde (17), un dioxétane (18) qui se rompt après déméthoxylation pour donner un diacide carboxylique (19) qui peut se dégrader en fragments carboxyliques.

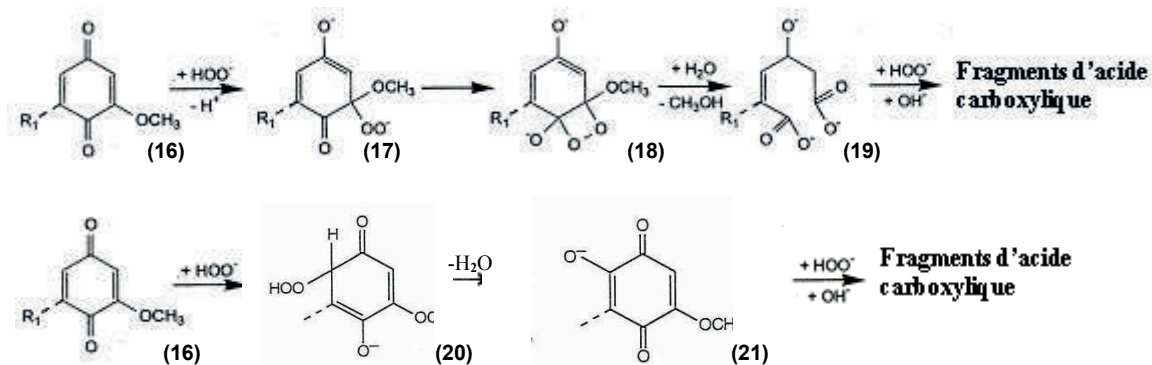


Figure 21 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures p-quinones (Gierer 1986)

Les méthylènes quinones : l'hydroperoxyde (23) formé après l'addition de l'ion perhydroxyle sur l'aryllalkane (22) (structures de type méthylène quinone) mène à un oxirane (24). Une nouvelle attaque nucléophile rompt la liaison entre l'atome C α et le cycle aromatique, formant ainsi un groupe aldéhyde et un p-quinone (12) (Figure 22).

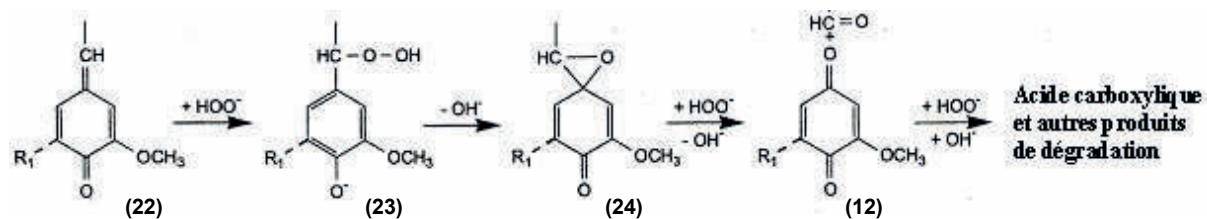


Figure 22 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures p-méthylène quinone (Gierer 1986)

Les stilbènes quinones : l'addition de l'ion perhydroxyle sur les unités stilbènes quinones (26), qui peuvent être considérées comme des structures de type diméthylène quinone, et le réarrangement en un dioxétane (27) donne finalement lieu à la formation d'aldéhydes aromatiques (12) (Figure 23).

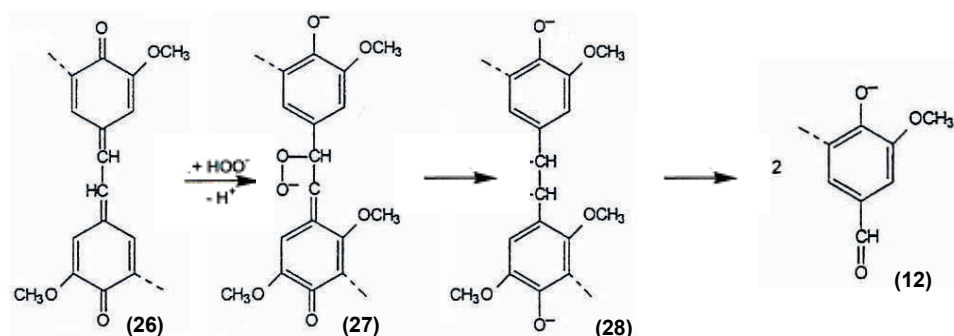


Figure 23 : Réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin avec les structures stilbène quinone (Gierer 1986)

▪ **L'action des ions hydroxyles**

L'ion perhydroxyle est un nucléophile fort, dépassant la réactivité nucléophile de l'ion hydroxyle d'environ 200 fois (Koubek et al. 1963). Cependant, l'ion hydroxyle agit également sur les quinones. Il permet d'éliminer les structures de type quinone selon les deux mécanismes décrits dans la figure 24.

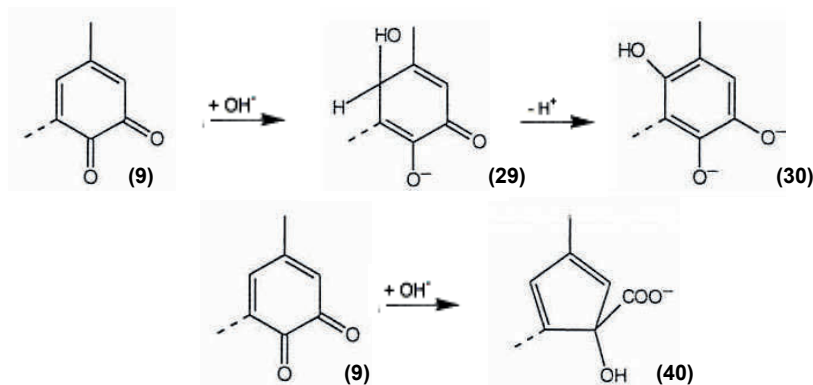


Figure 24 : Elimination des o-quinones avec les ions hydroxyles (Gierer 1986)

L'addition de l'ion hydroxyle, sur les structures de type o-quinone (9) forme un hydroxycatéchol (30). De plus, l'attaque de l'ion hydroxyle sur le groupe carbonyle des structures o-quinoidiques produit une contraction du cycle aromatique et un réarrangement de la structure de type acide benzylique (40).

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène permet donc, l'élimination de nombreux chromophores présents dans la pâte par un ensemble de réactions complexes. En complément, des réactions secondaires peuvent également avoir lieu et former de nouveaux chromophores.

III.5.2.c. La formation de nouveaux chromophores

La décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène ou autres espèces oxydantes conduit à des réactions secondaires de brunissement de la pâte et de dégradation de la lignine (Gierer et Imsgard 1977).

▪ **Création de nouvelles quinones**

Ainsi, lors de la réaction de Dakin, les structures de type phénylpropanol et phénylpropanone (41) réagissent avec l'ion perhydroxyle pour former un hydroperoxyde (42) qui se réarrange en ester (43) et qui se rompt par la suite pour donner un aldéhyde et un phénolate (44). Les structures de type méthoxy-hydroquinone (44) sont des leucochromophores, c'est-à-dire des composés non colorés, correspondant aux structures quinoïdiques. Ils sont alors susceptibles d'être oxydés par l'oxygène moléculaire ou le radical hydroxyle pour former des

quinones (16) (Figure 25). Dans le cas de figure où les structures de type p-hydroxyphénacyle (41) sont caractérisées par une extrémité R=H (hydrogène), il s'agit alors d'unités de type vanilline. Par conséquent, la vanilline, formée lors de l'oxydation des structures de type coniféraldéhyde, est dégradée en p-quinones.

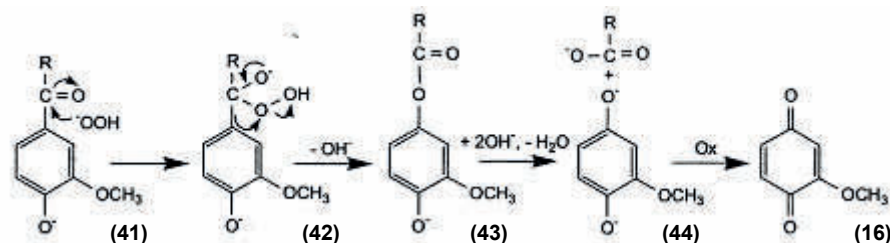


Figure 25 : Réaction de Dakin (Reeves et Pearl 1965 ; Gellerstedt et Agnemo 1980)

Au cours de la réaction apparentée de Dakin (Figure 26), les groupements de type alcool p-hydroxybenzyle (47) sont convertis en chromophores p-quinoidiques (16) par les espèces réactives de l'oxygène formées au cours du blanchiment (O_2 , HO^\cdot et $O_2^{\cdot-}$).

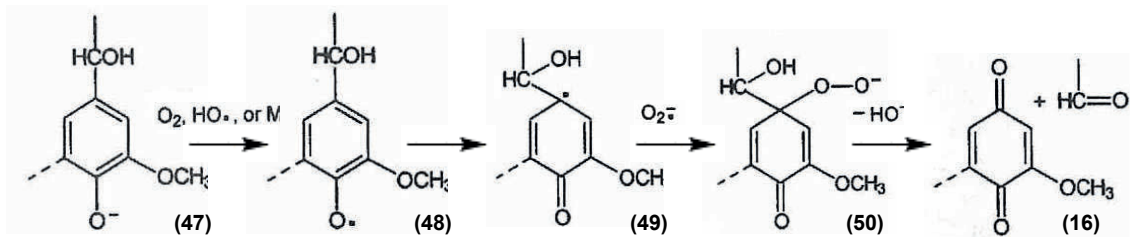


Figure 26 : Réaction apparentée de Dakin (Gierer et al. 1977)

Dans une série de réactions analogues, les unités catéchol (45) peuvent être oxydées pour former des structures de type o-quinone (9) (Figure 27).

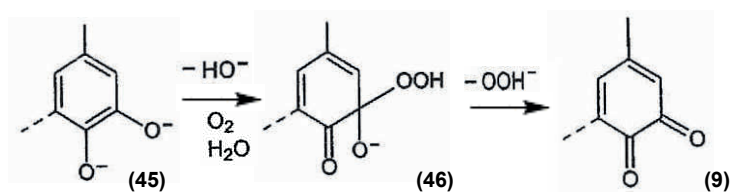


Figure 27 : Formation de chromophores o-quinoidique avec des espèces électrophiles

La formation d'un nouveau système chromophorique par une réaction catalysée par l'ion hydroxyle est illustrée dans la figure 28. Les unités de type 1,2 diarylpropane (β -1) (53) forment des structures de type stilbènes (54) en milieu alcalin. Ces leucochromophores peuvent ensuite être oxydés par l'oxygène moléculaire ou le radical hydroxyle en unités stilbène quinone (26). Par la suite, ces structures chromophoriques peuvent être détruites selon la réaction décrite dans la figure 23.

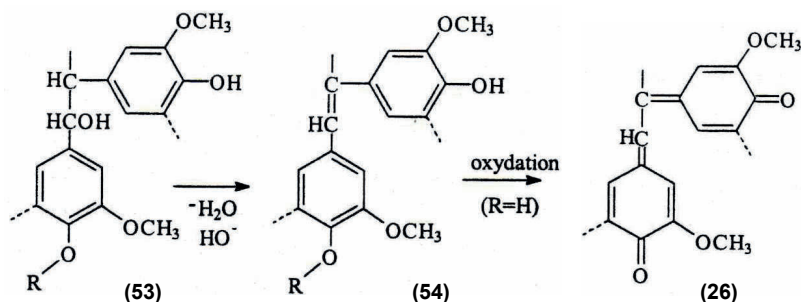


Figure 28 : Formation de structures de type stilbène quinone avec les ions hydroxydes (Gellerstedt et Agnemo 1980 ; Nonni and Dence 1988)

Les structures de type hydroxycatéchol (30) formés par action de l'ion hydroxyle sur les quinones au cours de la réaction décrites dans la Figure 24 sont transformées en hydroxyquinones (55) par l'oxygène moléculaire et le radical hydroxyle (Figure 29). De nombreux chercheurs qui ont examiné le blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques (Abbot 1995), ont montré que les ions hydroperoxydes sont réactifs vis à vis des structures hydroxyquinones. Il a été démontré que ces structures sont généralement décomposées en acides organiques tels que les acides oxalique et acétique et en dioxyde de carbone. Cependant, il est à noter que plusieurs chercheurs ont indiqué que les hydroquinones réagissent lentement avec le peroxyde d'hydrogène (Leary et Giampaolo 1997) et que cette réaction est fortement dépendante de l'alcalinité du milieu réactionnel (Gellerstedt et al. 1980).

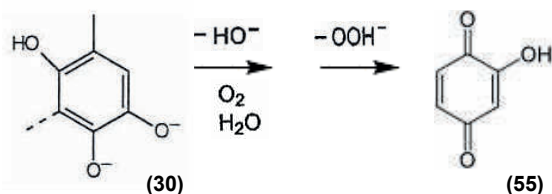


Figure 29 : Formation de structures de type hydroxyquinone (Gierer 1986)

Les structures chromophoriques formées au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sont principalement des o- et p-quinones. Bien que, en général, ces structures quinoïdiques soient rapidement dégradées par l'ion perhydroxyle en fragments non colorés, certaines structures telles que les biphényles (a, b, c), les β -5 (d) et les diaryl éthers (e) liées à un groupe méthoxy-p-quinone, représentées dans la figure 31, sont non réactives vis-à-vis des ions HO_2^- .

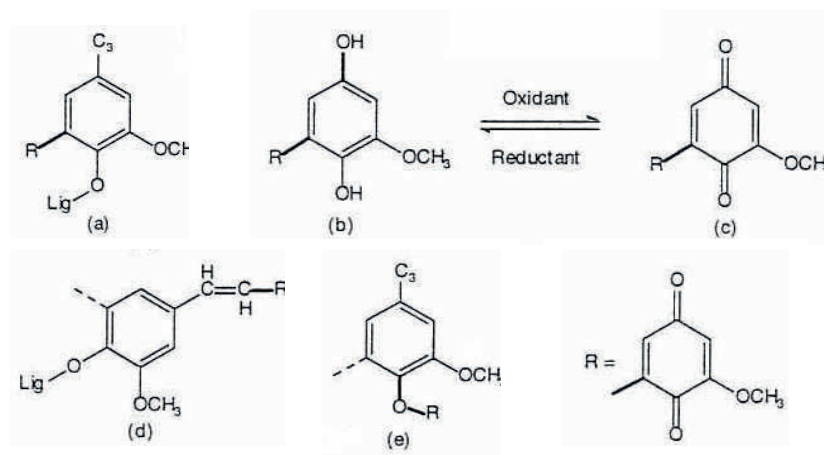


Figure 30 : Les structures résistantes à la dégradation par les ions hydroperoxyde (Hosoya et al. 1976)

▪ **Apparition de nouvelles unités de type énone**

Les unités 1,3 cétole en fin de chaîne (51) (Figure 31) sont converties en énone (5) en présence de HO^- . Ces nouvelles unités aryle- α -carbonyles qui possèdent une fonction énone en fin de chaîne sont susceptibles d'être éliminées par la réaction décrite dans la figure 19.

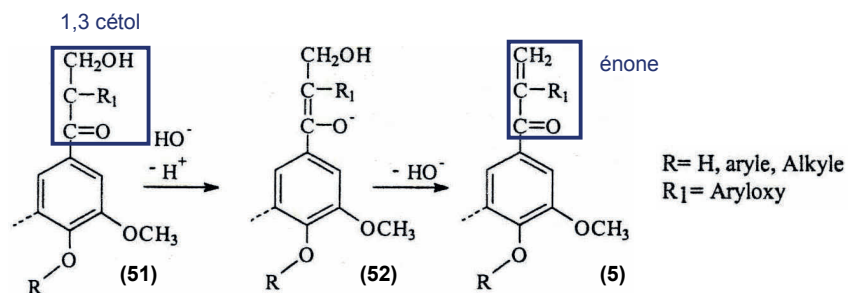


Figure 31 : Formation de structures de type énone avec les ions hydroxydes (Omori et Dence 1981)

En résumé, le seuil de blancheur atteint lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène est le résultat de plusieurs réactions compétitives ou successives qui peuvent avoir individuellement une influence favorable ou défavorable sur la couleur ultime de la pâte. Dans les conditions habituellement utilisées dans l'industrie, seuls les noyaux phénoliques non estérifiés, les groupements quinones et les chaînes latérales portant des carbonyles sont susceptibles d'être attaqués par le peroxyde d'hydrogène (Bailey et Dence 1969 ; Reeves et Pearl 1965). La proportion relativement faible de ces groupements et la présence de liaisons inter-unitaires carbone-carbone dans la molécule de lignine réduisent la portée de ces modifications. La structure macromoléculaire de la lignine ne serait donc que peu perturbée, ce qui permettrait de préserver le rendement en pâte.

III.5.2.d. L'action du peroxyde d'hydrogène sur les polysaccharides en milieu alcalin

L'action du peroxyde d'hydrogène sur les polysaccharides de pâte mécanique n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études car ces derniers ont peu d'effet sur la blancheur finale de la pâte mécanique. En revanche, il a été montré que les ions hydroxyles et les espèces radicalaires de type radical hydroxyle, formées lors de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par les métaux de transition pendant le blanchiment, dégradent les polysaccharides.

▪ La dégradation de la cellulose

Les réactions de dégradation de la cellulose peuvent être classées en deux catégories :

- La réaction de peeling qui élimine successivement les unités terminales de la cellulose,
- La rupture aléatoire des liaisons glycosidiques le long de la chaîne de cellulose.

- La réaction de peeling en milieu alcalin

La réaction de peeling des chaînes de cellulose est initiée à partir des unités terminales réductrices hémiacétales (Figure 32).

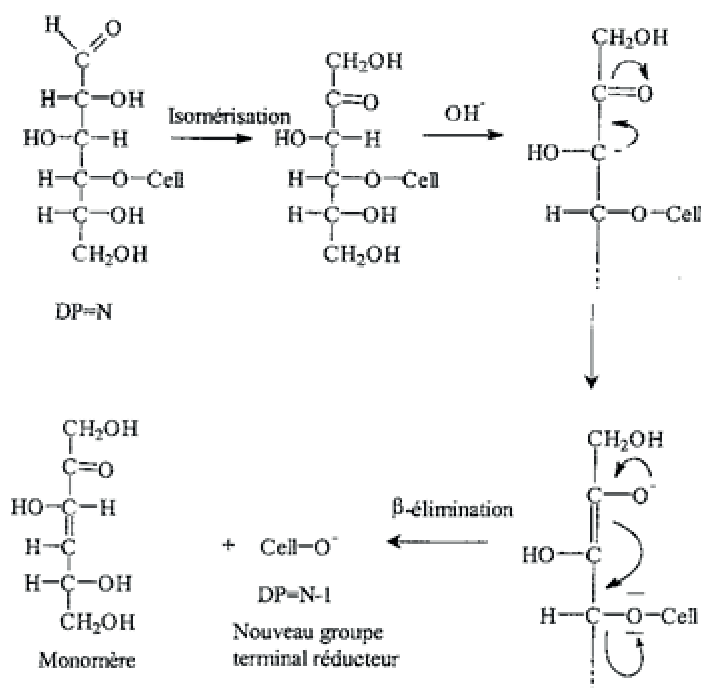


Figure 32 : Réaction de peeling de la cellulose en milieu alcalin

Après ionisation du groupe terminal réducteur aldose en cétose, la base HO^- arrache le proton situé en α du groupe carbonyle. Une β -élimination fait décroître le degré de polymérisation (DP) de la chaîne de cellulose d'une unité, et alors un nouveau groupe

réducteur de DP égal à N-1 est libéré ainsi qu'un monomère. Le nouveau groupement terminal réducteur est soumis au même type de réaction, donc la réaction de peeling peut théoriquement dépolymériser totalement la chaîne de cellulose. En réalité, la réaction de peeling se répète en moyenne une cinquantaine de fois avant qu'une réaction concurrente ne stabilise les polysaccharides (Holmbom et al. 1991).

Cette réaction concurrente débute par l'élimination du groupe hydroxyle en C3. Puis, l'unité terminale en position β du groupe aldéhyde est convertie en acide saccharinique. Le groupe réducteur n'existant plus, la réaction de peeling n'a plus lieu (Figure 33).

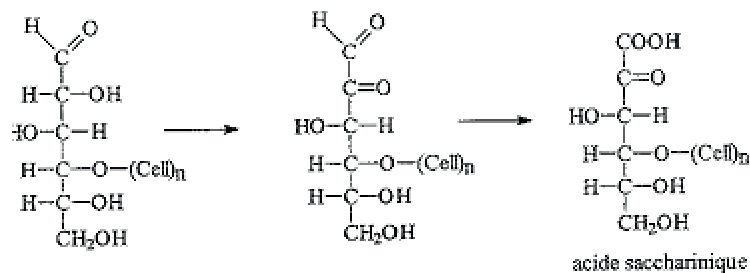


Figure 33 : Stabilisation d'un groupement terminal réducteur de la cellulose

- La rupture aléatoire des liaisons glycosidiques

Les polysaccharides sont attaqués, à température modérée, par des agents oxydants forts tel que le radical hydroxyle. Il attaque la cellulose au niveau des carbones positionnés en C2, C3 et C6. Il s'ensuit la formation d'un groupe carbonyle sur le cycle de la cellulose puis une β -élimination en milieu alcalin (Alén 2000b) (Figure 34).

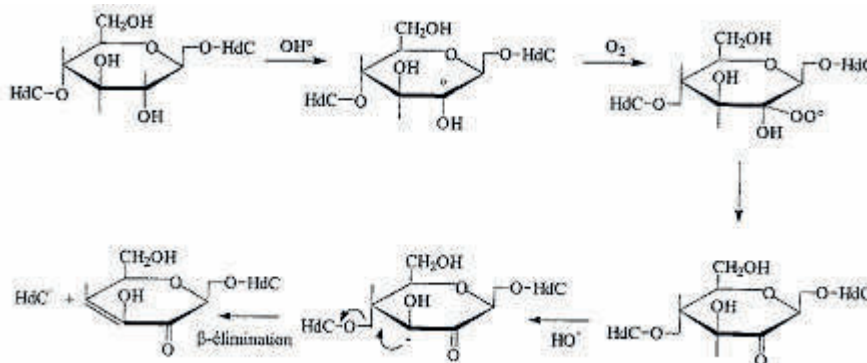


Figure 34 : Dépolymérisation de la cellulose par le radical hydroxyle

▪ La dégradation des hémicelluloses

Lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin, les pectines, c'est-à-dire les acides galacturoniques, subissent un clivage des liaisons méthyle ester, ce qui donne lieu à la formation de méthanol (Hafrén 1999; Sjöström and Allen 1999). De plus, une grande partie des galactoglucomannanes solubilisés lors du blanchiment sont réadsorbés sur la fibre à

cause de l'hydrolyse alcaline des groupements acétyle formant ainsi de l'acide acétique (Holmbom et al. 2005).

III.5.3. La réversion de blancheur des pâtes mécaniques

L'inconvénient majeur des pâtes à haut rendement blanchies est le jaunissement au cours du temps qui limite l'utilisation de ces pâtes dans des papiers à haute valeur ajoutée. Ce phénomène de réversion de blancheur peut avoir deux causes différentes :

- Le jaunissement thermique qui est provoqué par une exposition à haute température mais aussi à l'humidité,
- La réversion de blancheur photochimique qui a lieu lors de l'exposition aux radiations ultraviolettes de la lumière naturelle.

Heitner et Schmidt (1991) ont chiffré l'importance relative de ces deux mécanismes. La réversion thermique conduit à des pertes de blancheur de 2 à 5 points selon la température et l'humidité, alors que le photo-jaunissement des papiers à base de pâte mécanique peut causer des réductions de blancheur pouvant dépasser 30% ISO après exposition répétée à la lumière du jour.

De nombreuses études sur le photo-jaunissement des pâtes mécaniques ont suggéré que la lignine était le principal responsable de la réversion de blancheur (Kringstad 1969 ; Leary 1968). En effet, la réversion de blancheur peut être attribuée à la formation de quinones, qui sont formées par un intermédiaire clé : le radical phénoxy. De plus, le photo-jaunissement implique aussi un certain nombre de réactions photochimiques et d'oxydation qui mettent en jeu l'oxygène singulet (Brunow et Sivonen 1975 ; Gellerstedt et Petterson 1977 ; Gierer et Lin 1972 ; Kringstad et Lin 1970).

En tenant compte des contraintes liées à chaque papeterie, il est possible d'optimiser les différents paramètres de blanchiment pour améliorer la blancheur et la qualité des effluents. Ainsi, afin de favoriser l'élimination des chromophores et d'obtenir la blancheur la plus élevée et la plus stable, l'impact des différents paramètres de blanchiment doit être connu.

III.6. Optimisation du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques

III.6.1. Nature de l'essence de bois

La blancheur des pâtes à haut rendement écruées et leur aptitude au blanchiment varient en fonction de l'essence de bois du fait de la variation de la composition chimique des fibres et

de leurs caractéristiques morphologiques. Le tableau IV montre la différence de blancheur de pâtes de meule produites à partir de diverses essences de bois.

Tableau IV : Blancheur de pâtes de meule écrues produites à partir de différentes essences de bois (Allison 1983 ; Rapson et al. 1965)

| Nom | Essence de bois | Blancheur (% ISO) |
|-------------------------|------------------------------|-------------------|
| EUROPE | | |
| Epicéa de Norvège | <i>Picea abies</i> | 65 |
| Pin sylvestre | <i>Pinus silvestris</i> | 65 |
| Tremble | <i>Populus tremula</i> | 70 |
| OUEST DU CANADA | | |
| Pruche de l'ouest | <i>Tsuga heterophylla</i> | 48 |
| Epicéa | <i>Picea sitchensis</i> | 56 |
| Sapin | <i>Abies amabilis</i> | 50 |
| Peuplier | <i>Populus triocharpa</i> | 60 |
| EST DU CANADA | | |
| Epicéa | <i>Picea glauca</i> | 61 |
| Sapin | <i>Abies balsamea</i> | 60 |
| Pin | <i>Pinus banksiana</i> | 55 |
| Peuplier | <i>Populus grandidentata</i> | 48 |
| NOUVELLE ZELANDE | | |
| Pin de Monterey | <i>Pinus radiata</i> | 63 |

III.6.2. Procédé de mise en pâte

La blancheur des pâtes mécaniques écrues dépend aussi du procédé de mise en pâte. Le tableau V présente la blancheur des pâtes mécaniques ou chimicomécaniques produites à partir d'épicéa de Norvège.

Tableau V : Blancheur de pâtes écrues produites avec de l'épicéa de Norvège (*Picea Abies*) avec différents procédés mécaniques ou chimicomécaniques de mise en pâte (Paulapuro et al. 1983)

| Type de pâte | Symbole | Blancheur (% ISO) |
|---------------------------------------|---------|-------------------|
| Pâte mécanique de meule | SGW | 60-65 |
| Pâte mécanique de meule sous pression | PGW | 60-63 |
| Pâte mécanique de raffineur | RMP | 60-62 |
| Pâte thermomécanique | TMP | 57-60 |
| Pâte chimicothermomécanique | CTMP | 60-67 |
| Pâte chimicomécanique | CMP | 45-55 |

La différence de blancheur entre ces divers types de pâtes est due aux facteurs suivants :

- Les hautes températures utilisées dans certains procédés de mise en pâte (PGW et TMP) donnent lieu notamment à des réactions de condensation qui augmentent la quantité de structures chromophoriques,

- La production de pâte à partir de copeaux qui peut contenir une plus grande quantité d'écorce que les pâtes de meule produites à partir de rondins,
- Le prétraitement chimique appliqué dans le cas de pâtes CTMP qui peuvent avoir aussi bien un effet de blanchiment (sulfite de sodium) ou de brunissement (hydroxyde de sodium) de la lignine.

Généralement, plus la blancheur initiale d'une pâte écrue est élevée, plus la blancheur de la pâte blanchie est importante et ce lorsque la même quantité d'agent chimique est appliquée.

III.6.3. Prétraitement de la pâte avant blanchiment

Le prétraitement des pâtes mécaniques a pour objectif de complexer et d'éliminer les métaux de transition présents dans la pâte avant l'étape de blanchiment. L'agent complexant le plus couramment utilisé est le DTPA. Son efficacité est importante surtout vis-à-vis du manganèse. Le prétraitement est généralement réalisé à faible consistance (3 à 10%) à une température d'environ 60 à 70°C pendant moins d'une heure avec une charge en DTPA de 0,1 à 0,4% par rapport à la masse de pâte sèche (en considérant le pourcentage de substance active dans le DTPA).

La figure 35 montre l'effet bénéfique du prétraitement au DTPA. Quand la concentration en DTPA est comprise entre 0,1% et 0,4%, le gain de blancheur augmente et la consommation en H_2O_2 diminue. Au delà, ces deux valeurs restent stables. Une concentration en DTPA de 0,4% est optimale pour la pâte testée.

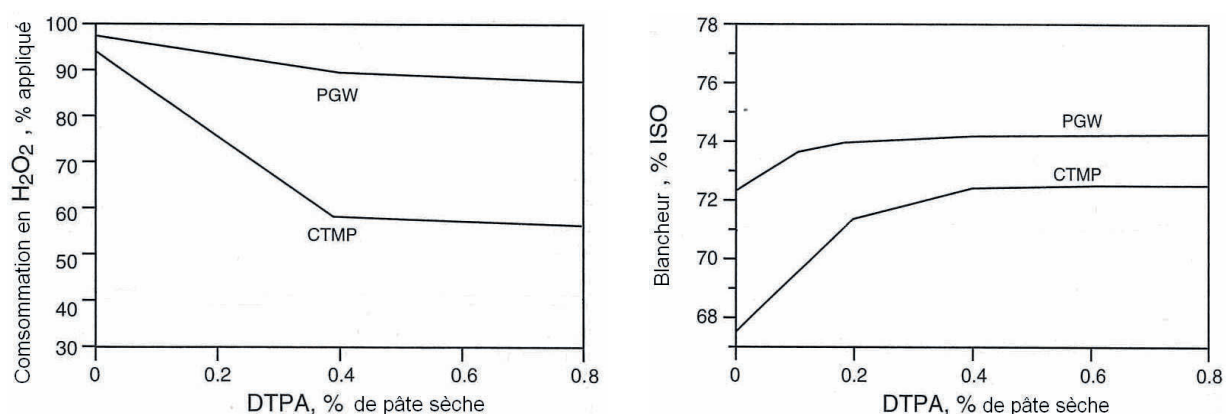


Figure 35 : Effet d'un prétraitement au DTPA sur le développement de la blancheur et la consommation en H_2O_2 lors du blanchiment (Presley et Hill 1996). Conditions : a) Pâte CTMP d'épicéa : 3% H_2O_2 , 1,5% NaOH, 15% de consistance, 2% Na_2SiO_3 , 60°C et 120 min ; b) Pâte PGW d'épicéa : 2% H_2O_2 , 2,5 % NaOH, 3% Na_2SiO_3 , 15% de consistance, 60°C et 120 min

III.6.4. La charge en peroxyde d'hydrogène

Le gain de blancheur lors du blanchiment au H_2O_2 des pâtes mécaniques est directement lié à la quantité de H_2O_2 appliquée. La figure 36 reflète bien qu'une augmentation de la charge en H_2O_2 accroît la blancheur. Cependant, au delà d'une certaine blancheur, l'augmentation de la quantité de H_2O_2 ne permet plus de gain significatif de blancheur.

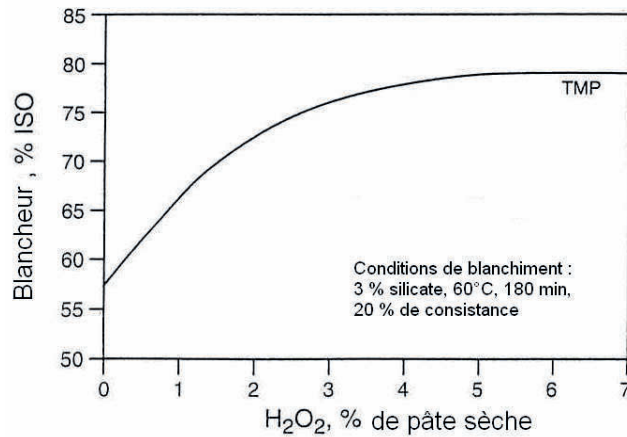


Figure 36 : Effet de la charge en H_2O_2 sur le gain de blancheur d'une pâte TMP d'épicéa (Presley et Hill 1996)

III.6.5. L'alcalinité

Holladay et Solari (1963) ont montré que, pour un taux de H_2O_2 donné, la blancheur passe par un maximum lorsque l'alcalinité augmente. En 2006, Suess a démontré que pour un blanchiment avec 4% de H_2O_2 , la blancheur était maximale pour une charge en NaOH égale à 1,8% (Figure 37).

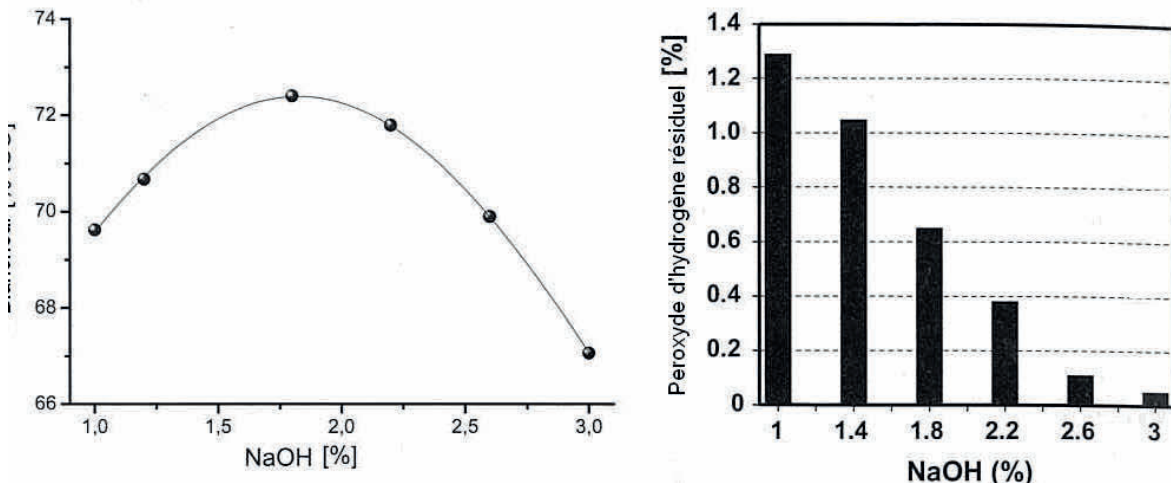


Figure 37 : Impact de la variation de la charge de NaOH sur la blancheur et sur le peroxyde d'hydrogène résiduel (Suess 2006). Conditions : Pâte TMP de résineux, 4% H_2O_2 , 2% Na_2SiO_3 , 25% de consistance, 70°C et 3h

La plupart des auteurs préconisent un pH initial compris entre 10,5 et 11,0 (Andrews et Singh 1979). Des valeurs plus élevées favorisent des réactions de décomposition du H_2O_2 qui entraînent des phénomènes de réversion de blancheur. Ce processus est principalement dû à l'excès de NaOH (Gierer et Imsgard 1977). L'oxygène formé lors de la décomposition peut aussi être à l'origine de ce brunissement en créant des nouvelles molécules colorées (Andrews et Singh 1979).

La concentration en NaOH introduite doit être ajustée en fonction du taux de H_2O_2 . Sundholm (1999) a montré que la charge en NaOH est proportionnelle à la teneur en H_2O_2 (Figure 38).

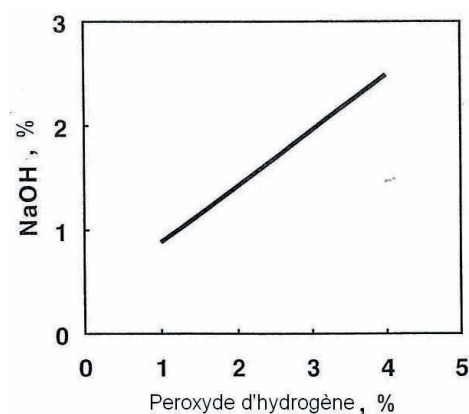


Figure 38 : Evolution de la charge de NaOH en fonction de celle du H_2O_2 (Sundholm 1999)

Cependant, le ratio $H_2O_2 / NaOH$ peut varier selon le type de pâte, l'essence de bois et les conditions de blanchiment. Chaque procédé de blanchiment doit faire l'objet d'une optimisation spécifique.

Il est important de noter qu'une faible partie de l'alcalinité est également apportée par le Na_2SiO_3 . Une solution de Na_2SiO_3 à 41°Bé (degré Baumé) est conventionnellement employée, ce qui correspond à approximativement 11,5% de NaOH (en poids) et contribue à l'alcalinité de la manière suivante : $\% \text{ alcalinité totale} = \% \text{ NaOH} + 0,115\% \text{ Na}_2\text{SiO}_3$.

III.6.6. Les additifs

Les premières études sur le blanchiment au H_2O_2 des pâtes mécaniques montrent que, le Na_2SiO_3 était employé comme additif car il permettait d'augmenter de manière significative le gain de blancheur. La figure 39 montre l'effet bénéfique de l'utilisation conjointe d'une étape de chélation et d'un stabilisant au cours du blanchiment sur l'efficacité de blanchiment. Cependant, le Na_2SiO_3 a un certain nombre d'inconvénients majeurs. Il est susceptible de précipiter et ainsi de former des dépôts dans les circuits d'eau et également d'augmenter la demande cationique de la pâte lors de la formation du papier. C'est pourquoi, de nos jours,

la charge de Na_2SiO_3 est généralement inférieure à 3% par rapport à la masse de pâte sèche.

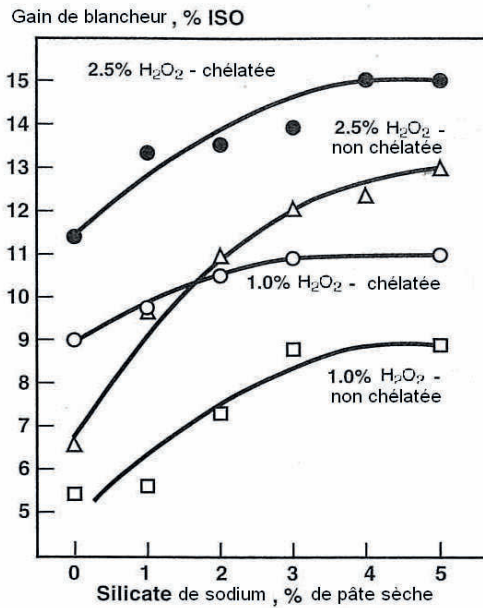


Figure 39 : Effet de la charge de Na_2SiO_3 sur la blancheur lors du blanchiment au H_2O_2 d'une pâte mécanique non-chélatée ou chélatée (Ali et al. 1986)

III.6.7. La consistance en pâte

Les premières expériences de blanchiment sur de la pâte mécanique ont été réalisées à une siccité de la pâte relativement faible : 3 à 7% (Andrews et Singh 1979). Par la suite, il a été montré que l'augmentation de la consistance de la pâte permet d'améliorer l'efficacité de blanchiment (Moldenius 1982) en accélérant les réactions de blanchiment (Gravelin 1966 ; Soteland 1993). Une des explications est l'augmentation de la concentration des réactifs de blanchiment, notamment le H_2O_2 , dans la phase aqueuse et une meilleure accessibilité aux composés chromophoriques présents dans les fibres. De plus, la diminution des impuretés, c'est-à-dire les métaux de transition apportés par l'eau, peut aussi jouer un rôle important. En 2006, Suess a montré que dans les conditions définies dans la figure 40, le fait d'augmenter la consistance de 5 à 20% permettait de gagner 8% ISO de blancheur.

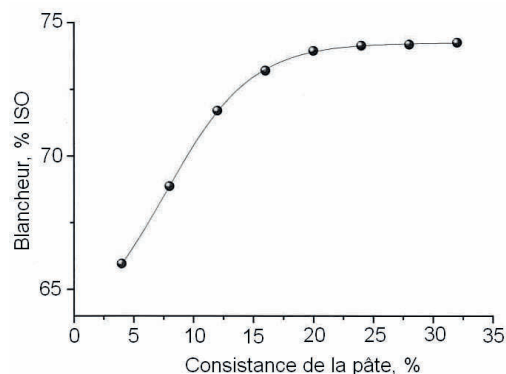


Figure 40 : Impact de la consistance sur le blanchiment des pâtes mécaniques (Suess 2006). Conditions : 1,5% H_2O_2 , % NaOH ajusté, 3% Na_2SiO_3 , 70°C et 2h

L'augmentation de la consistance présente un certain nombre d'avantages tels que le gain de blancheur, l'économie de produits chimiques et la diminution du temps de réaction (Ali et al. 1986). Depuis les années 80, la nécessité de blanchir à de plus hauts niveaux de blancheur a permis de développer du blanchiment au H_2O_2 à haute consistance : 30 à 40% (Bräuer et al. 1995). Cette technologie nécessite des équipements spécifiques tels que des épaisseurs de pâte afin de l'amener à haute consistance et des mixeurs adaptés pour obtenir un mélange homogène lors de l'introduction de la liqueur de blanchiment.

III.6.8. La température et le temps de réaction

Une augmentation de la température permet d'accélérer toutes les réactions mises en jeu au cours du blanchiment au H_2O_2 (Dence et Omori 1986). Cela signifie, donc que la réaction de blanchiment est plus rapide, mais également la décomposition du H_2O_2 ainsi que les réactions de formation de nouveaux chromophores. Par conséquent, la charge d'alcali doit être optimisée afin d'obtenir la blancheur maximale.

La température et le temps de réaction sont étroitement liés. Par conséquent, une augmentation de la température permet de diminuer le temps de rétention et vice versa. La combinaison entre la température et le temps de réaction doit être choisie de telle manière qu'il reste un résiduel de H_2O_2 à la fin du blanchiment, soit entre 15 et 30% de la charge initialement introduite. Cela permet, d'éviter les réactions entre l'alcali et la pâte qui induisent un jaunissement de la pâte (Dietz et al. 2008).

III.6.9. Le nombre de stades de blanchiment

Des séquences de blanchiment avec un traitement oxydant au H_2O_2 (P) et un autre réducteur avec de l'hydrosulfite de sodium (Y) : PY ou YP peuvent alors être réalisées sur des pâtes CTMP. L'objectif étant de gagner quelques % ISO de blancheur supplémentaires afin de compenser le brunissement qui a lieu suite à l'imprégnation des copeaux avec de l'hydroxyde de sodium avant la mise en pâte (Rapson et al. 1965). Il est aussi possible d'obtenir des niveaux de blancheur supérieurs à 80% ISO pour des pâtes CTMP en utilisant le H_2O_2 dans les deux stades de blanchiment (PP). Cependant, l'équipement pour réaliser un blanchiment en deux stades avec du H_2O_2 demande beaucoup d'investissements. Dans ce cas, une forte charge de H_2O_2 est appliquée dans le deuxième stade de blanchiment ; ce qui conduit à un résiduel de H_2O_2 important à la fin de la réaction et ce malgré un temps de rétention moyen. Alors, le H_2O_2 restant dans la liqueur de ce principal stade de blanchiment est recyclé dans le premier stade et est réactivé avec de l'hydroxyde de sodium.

Suess (2006) a montré que pour un niveau de blancheur donné (blancheur > 80% ISO), le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades avec recyclage du H₂O₂ dans le premier stade de blanchiment permet de réaliser une économie potentielle par rapport à un blanchiment en un stade au H₂O₂ (Figure 41). Notamment, cela permet de consommer moins de produits chimiques (Lachenal et al. 1989).

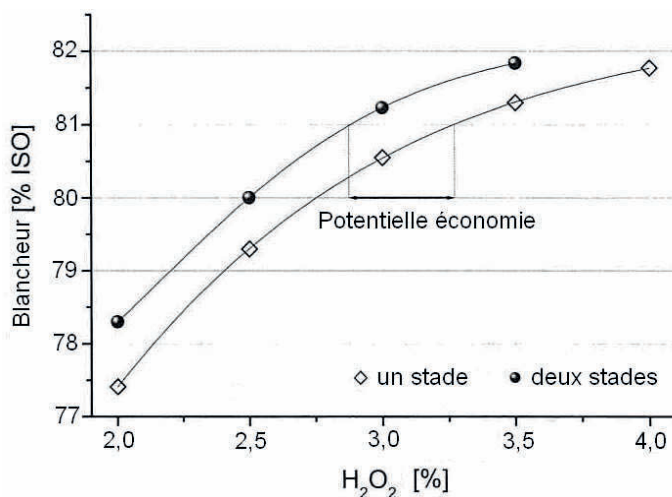


Figure 41 : Impact d'un blanchiment au H₂O₂ d'une pâte TMP d'épicéa réalisé en un stade ou deux stades (Suess 2006). Conditions : Recyclage du H₂O₂ résiduel à l'issue du stade P2 dans la liqueur du stade P1

III.7. Propriétés physiques des pâtes mécaniques

III.7.1. Développement des propriétés physiques lors de la mise en pâte

Les pâtes mécaniques et chimicomécaniques ne reçoivent pas ou peu de traitement chimique lors de leur mise en pâte, donc leur composition chimique est similaire à celle de la matière première (Rendement > 80%) (Tableau VI). Par conséquent, contrairement aux pâtes chimiques, les pâtes mécaniques contiennent une quantité importante de lignine ; ce qui confère plus de rigidité aux fibres. En comparaison avec les pâtes délignifiées, les fibres dans les pâtes mécaniques ne sont pas écrasées ni conformées entre elles. De ce fait, les pâtes mécaniques sont caractérisées par un faible degré de liaisons inter fibres comparativement aux pâtes chimiques. Le tableau VI montre aussi que les pâtes mécaniques présentent un coefficient de diffusion de la lumière plus élevé que les pâtes chimiques ; ce qui s'explique par un nombre plus faible de liaisons inter fibres. Cette diminution du nombre de liaisons a également pour conséquence la réduction des propriétés de résistance à la rupture.

Tableau VI : Les propriétés physiques des pâtes mécaniques par rapport aux pâtes chimiques (Blechsmidt et Heinemann 2006)

| Type de pâte | | pâte mécanique | | | CMP | Pâte semi-chimique | | | Pâte chimique |
|--------------------------|--------------------|----------------|-----|------|-----|--------------------|----|----|---------------|
| | | SGW | TMP | CTMP | | 80 | 70 | 60 | |
| Rendement | % | 97 | 95 | 90 | | 80 | 70 | 60 | 40 |
| Indice de rupture | Nm/g | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | | 100 |
| coefficient de diffusion | m ² /kg | 65 | 60 | 50 | 40 | | | | 30 |

III.7.2. Développement des propriétés physiques lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin permet d'améliorer considérablement la résistance mécanique des pâtes à haut rendement (Korpela 2002). Katz et al. (1981) ont montré que la charge d'alcali est le facteur clé pour développer les propriétés de résistance des pâtes mécaniques. Moldenius (1984) a démontré que celles-ci augmentent lorsque le blanchiment est réalisé avec de fortes concentrations d'alcali et de H₂O₂. Le développement des propriétés de résistance des pâtes mécaniques lors du blanchiment au H₂O₂ peut s'expliquer à travers trois mécanismes :

- La solubilisation de constituants de la fibre, tels que la lignine, causant une perte de la cohésion intrinsèque de la structure et ainsi une augmentation de la flexibilité de la fibre (Pan 2004)
- L'élimination de substances hydrophobes, telles que la lignine et les composés extractibles qui rendent la fibre plus hydrophile, engendrant une tendance au gonflement et une augmentation du potentiel de liaison des fibres (Holmbom et al. 1991)
- L'introduction de groupements de type acide carboxylique, permettant également de rendre les fibres moins hydrophobes (Katz et al. 1981)

III.8. Qualité des effluents de blanchiment

En 2006, Suess a démontré que la pollution générée dans les effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes à haut rendement était directement proportionnelle à la charge d'hydroxyde de sodium appliquée (Figure 42).

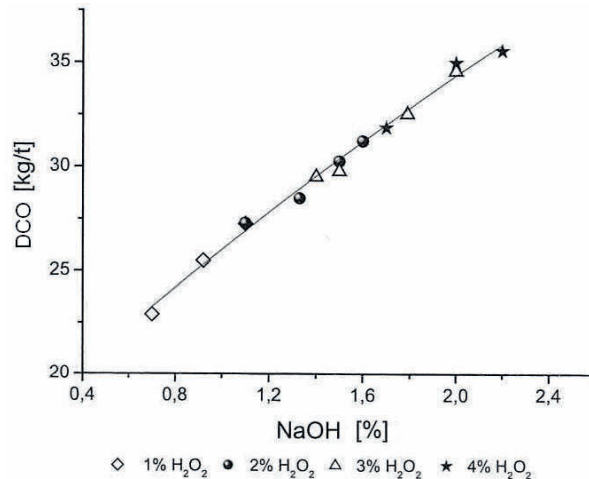


Figure 42 : Impact de la charge de NaOH sur la DCO lors d'un blanchiment au H₂O₂ (Suess 2006)

En effet, l'utilisation de l'hydroxyde de sodium est responsable de la solubilisation de matières dissoutes et colloïdales (DCS) dans les effluents. Ces dernières peuvent avoir un impact sur la machine à papier et le traitement des effluents.

III.8.1. Composition des substances dissoutes et colloïdales

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est responsable de la solubilisation de DCS telles que des polysaccharides, du méthanol, des acides de faible masse moléculaire, de l'acide acétique, de composés extractibles lipophiliques et hydrophiliques, de la lignine, des produits issus de la lignine et aussi des composés inorganiques (Thornton 1993 ; Holmbom et al. 1991 ; Thornton et al. 1993) (Tableau VII).

Tableau VII : Substances dissoutes et colloïdales relarguées lors de la mise en pâte et lors du blanchiment d'une pâte TMP d'épicéa (Holmbom et al. 1991 ; Thornton et al. 1993)

| Groupes de composés (kg.t ⁻¹ de pâte sèche) | TMP écrue | TMP blanchie (H ₂ O ₂) |
|--|-----------|---|
| Hémicelluloses | 18 | 8 |
| Galactoglucomannane | 16 | 4 |
| Autres hémicelluloses | 2 | 5 |
| Pectines (Acide galacturonique) | 2 | 4 |
| Lignanes | 2 | 1 |
| Substances de type lignine | 7 | 11 |
| Composés extractibles lipophiles | 5 | 4 |
| Acide acétique | 1 | 20 |
| Acide formique | 0.1 | 4 |
| Composés inorganiques | <1 | 5 |

Condition : 3% NaOH

Les pectines et les arabinoglucuronoxylanes sont les polysaccharides majoritairement relargués dans les effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (Thornton et al. 1994).

Les pectines sont des macromolécules composées essentiellement d'acide galacturonique. Ces polymères sont insolubles dans l'eau du fait de leur arrangement inter-moléculaire dû aux groupements carboxyliques présents sur la molécule. Cependant, un traitement alcalin, comme le blanchiment au peroxyde d'hydrogène, favorise la solubilisation des pectines en ionisant les groupements acides (Sundberg et al. 1998). De plus, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène est responsable de la décomposition des pectines et donne lieu à la libération d'acides de faible masse moléculaire dans les effluents (Isbell et al. 1974). De même, le clivage de la liaison méthyl ester des acides galacturoniques forme du méthanol (Pranovich et al. 2003). La génération de méthanol dans les effluents peut aussi avoir lieu au cours de la réaction d'élimination des p-quinones, et plus particulièrement lors de la deméthoxylation du dioxétane (18) pour former le diacide carboxylique (19) (Figure 21). Finalement, le méthanol peut être produit lors de la réaction de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène et l'acide peracétique (Bailey et Dence 1969). Ce dernier est généré lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques (Kang et Ni 2007). Les O-acétyl-galactomannanes dissous lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sont en partie réadsorbés à la surface de la fibre lors de l'hydrolyse alcaline des groupes acétyles conduisant à la formation d'acide acétique dans les effluents (Pranovich et al. 2003).

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène libère également des composés extractibles lipophiliques dans la phase aqueuse. Le pH alcalin favorise la dispersion des acides résiniques et des acides gras sous forme colloïdale (Ekman and Holmbom 1989). Parmi les composés extractibles hydrophiles, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène dissout principalement des lignanes (Lorås 1980) mais aussi une petite proportion de stilbènes et de flavonoides.

Par ailleurs, la lignine dissoute lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est oxydée et changée d'un point de vue structural. De plus, elle est caractérisée par un poids moléculaire plus faible que la MWL (Pranovich et al. 1994).

Une petite quantité d'acide formique, qui est en partie responsable de la DCO dans un effluent de blanchiment, est générée lors de l'élimination des structures chromophoriques possédant une fonction énone en bout de chaîne (Figures 18 et 19) (Gierer 1986). Lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques, de l'acide oxalique est également libéré dans les effluents suite à la réaction entre les quinones et l'anion perhydroxyle (Figures 20 et 21) (Bailey et Dence 1969). De plus, les effluents contiennent des résidus de produits chimiques issus du blanchiment tels que le chélatant, le silicate sous forme anionique, etc.

III.8.2. L'impact des substances dissoutes et colloïdales sur le fonctionnement de la machine à papier

Les acides pectiniques, formés lors de la déméthylation des acides galacturoniques, constituent la majeure partie de la demande cationique dans les effluents. Par conséquent, le fonctionnement en circuit fermé induit la formation de complexes avec les polymères cationiques lors de l'ajout des agents de rétention et de collage sur la suspension fibreuse et ainsi réduisent leur efficacité (Reid et Ricard 2000).

Les composés extractibles lipophiliques sont, quant à eux, à l'origine de la formation de dépôts à différents niveaux de la machine à papier. Ces dépôts sont responsables de "casses machine" et par conséquent réduisent la production de papier (Holmbom et Sundberg 2003). La fermeture des circuits d'eau concentre ces substances et a tendance à accentuer ces problèmes. De plus, ils se déposent sur le papier et ainsi affectent sa blancheur et sa résistance (Lindström et al. 1977). Linhart et al. (1987) a montré que les composés extractibles lipophiliques interfèrent également lors de l'addition des polymères cationiques.

L'oxalate généré au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en réagissant avec le calcium naturellement présent dans la pâte forment de l'oxalate de calcium insoluble qui occasionne des problèmes de précipitation.

Le silicate qui se trouve dans les effluents de blanchiment engendre aussi bien des problèmes de déposition dans les machines à papier qu'une augmentation de la demande cationique des effluents.

III.8.3. La toxicité des substances dissoutes et colloïdales

Plusieurs études ont démontré que les acides résiniques et les acides gras insaturés sont toxiques pour les organismes aquatiques (Easty et al. 1978).

Les chélatants présents dans les effluents à l'issue du blanchiment au peroxyde d'hydrogène sont toxiques à faibles doses pour les algues et les bactéries et sont aussi suspectés d'être cancérigènes (Lee et al. 1996). De plus, les agents complexants, qui sont des composés très stables, remobilisent les métaux lourds dans l'environnement (Manahan 1991). A long terme, étant donné que ce sont des composés à base d'azote, ils sont susceptibles de se décomposer par voie photochimique et ainsi d'augmenter la charge nutritive participant à l'eutrophisation du milieu aquatique.

III.8.4. L'impact environnemental des effluents de blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le paramètre standard pour quantifier la charge polluante dans un effluent, c'est-à-dire les substances dissoutes et colloïdales, est la demande chimique en oxygène (DCO). Ce paramètre permet d'apprécier la concentration en matières organiques (et minérales) dans une eau au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Cette mesure est principalement utilisée car elle requiert un temps d'analyse relativement court. Il existe d'autres paramètres pour apprécier la pollution générée dans un effluent tels que la demande biologique en oxygène (DBO) qui permet de quantifier la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique par voie biologique, le carbone organique total (COT), ...

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques est à l'origine de 5-15 kg DBO.t⁻¹ et 15-40 kg DCO.t⁻¹ dans les effluents (Franzén et Jantunen 1993). Le tableau VIII représente la pollution générée lors de la mise en pâte thermomécanique et la fabrication de pâte TMP blanchie, c'est-à-dire la mise en pâte et le blanchiment au peroxyde d'hydrogène.

Tableau VIII : Les charges polluantes des effluents issus de la fabrication de pâtes thermomécaniques (Hynninen 1998)

| Type d'effluent | Effluent (cm ³ .t ⁻¹) | MES (kg.t ⁻¹) | DBO ₅ (kg.t ⁻¹) | DCO (kg.t ⁻¹) |
|---|--|---------------------------|--|---------------------------|
| TMP écrue | 6-15 | 10-30 | 15-25 | 40-80 |
| TMP blanchie (H ₂ O ₂) | 6-15 | 10-30 | 20-40 | 60-100 |

Depuis quelques années, la législation en vigueur pour l'industrie papetière est devenue de plus en plus sévère en ce qui concerne les rejets polluants dans l'environnement. Ces contraintes environnementales affectent directement les usines de production de pâtes et de papiers, qui possèdent généralement, leur propre station de traitement des eaux usées.

IV. Le traitement des effluents papetiers

Les principales étapes du traitement des eaux usées générées par l'industrie papetière sont représentées dans la figure 43.

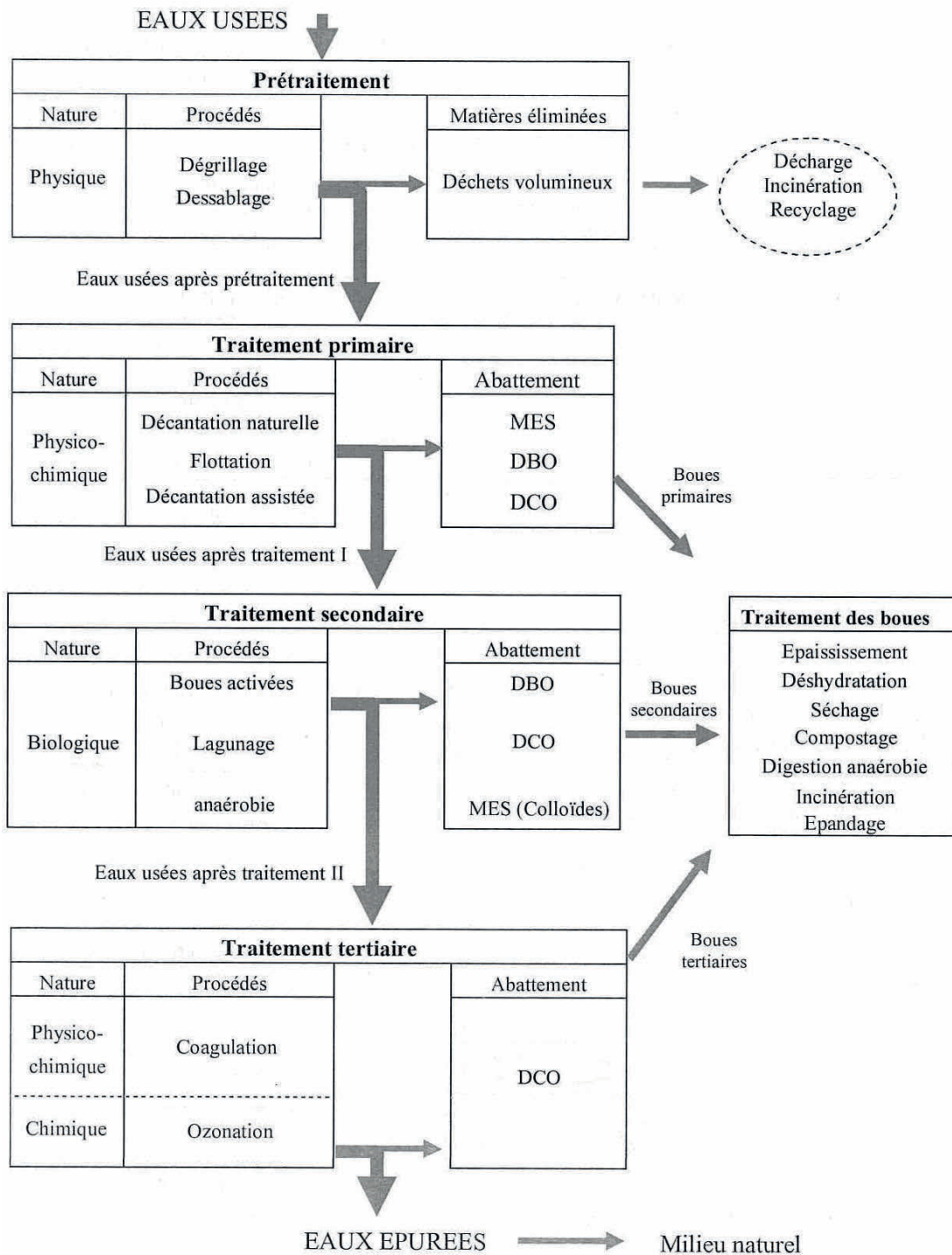


Figure 43 : Les étapes d'une filière de traitements des eaux usées (Hadj-Sadok 1999)

IV.1. Le prétraitement

Le prétraitement a pour objectif l'extraction des matières les plus grossières et des éléments susceptibles de gêner les étapes ultérieures du traitement. Il comprend :

- Le dégrillage : pour retenir les déchets volumineux à l'aide d'une succession de grilles de plus en plus fines.
- Le dessablage : pour prévenir les dépôts dans les canalisations, protéger les organes mécaniques (pompes) contre l'abrasion et éviter de perturber les autres étapes de traitement.

IV.2. Le traitement primaire

Le traitement primaire s'effectue par voie physico-chimique avec pour but d'extraire le maximum de matières en suspension et de matières organiques facilement décantables. Il existe trois voies de traitements possibles :

- La décantation (processus physique) : le principe de séparation solide-liquide est la pesanteur, les matières en suspension (MES) ou colloïdales tendent à se séparer du liquide par sédimentation,
- La flottation (processus physique) : par opposition à la décantation, la flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique réelle ou apparente (flottation assistée) est inférieure à celle du liquide qui les contient,
- La décantation associée à l'utilisation d'un coagulant-floculant (voie physico-chimique) : le principe est ici de favoriser l'agrégation des molécules en suspension grâce aux techniques de coagulation et de floculation de façon à augmenter la sédimentation grâce à l'obtention de floccs plus gros.

Durant la phase de traitement primaire, une quantité importante de la pollution totale est éliminée : abattement des matières en suspension pouvant atteindre 90% et de la DBO de l'ordre de 35% (Cardot 1999). La DCO peut également être réduite durant cette phase de traitement. Les matières solides extraites représentent ce qui est appelé les boues primaires.

IV.3. Le traitement secondaire

Le traitement secondaire a pour objectif principal l'élimination des composés solubles d'origine organique. Parallèlement, la floculation de la biomasse permet de piéger les matières en suspension restant à l'issue du traitement primaire.

Le principe de ce traitement est de mettre en contact la matière organique contenue dans les eaux usées avec une population bactérienne. Celle-ci assimile alors la matière organique pour son propre développement.

Les dispositifs les plus courants dans les stations d'épuration reliées à la fabrication de pâte et papier sont :

- Le lagunage : Concentration faible en organismes épurateurs, coûts de construction et de fonctionnement faibles, rendement élevé et fonctionnement relativement stable,
- Le procédé à boues activées en milieu aérobie : rendement élevé, fonctionnement relativement stable mais risque de développement de bactéries filamenteuses. Le processus d'épuration par boues activées est le plus répandu (60% des unités de dépollution en France (Cardot 1999)). Son développement est dû à ses excellentes performances de dépollution (rendement supérieur à 95%),
- La méthanisation en milieu anaérobie : Coût de construction important, coût de fonctionnement très réduit, rendement plus faible, très sensible aux inhibitions, formation de biogaz et mauvaise décantabilité.

IV.4. Le traitement tertiaire

La législation sur les seuils de rejets en milieu naturel relative au domaine papetier se durcissant régulièrement, de nombreuses études sont menées afin de proposer des traitements tertiaires permettant d'éliminer la matière organique non biodégradable lors du traitement secondaire. Ces composés sont généralement éliminés par ozonation, coagulation / floculation, etc. Leur rendement est en général très satisfaisant puisque ces procédés permettent d'abattre de 75% à 95% de la DCO restante après le traitement secondaire.

IV.5. L'efficacité du traitement d'un effluent papetier

Le traitement des effluents papetiers s'effectue classiquement par la méthode suivante : un traitement physico-chimique suivi d'un traitement secondaire biologique. Le traitement primaire est généralement réalisé par sédimentation ou flottation. Il permet la suppression de plus de 80% des MES mais n'a que peu d'action sur la matière organique dissoute ou colloïdale (environ 35% d'élimination de la DBO). Le traitement par boues activées est le procédé le plus couramment employé pour la phase de traitement secondaire. Le traitement secondaire biologique permet d'éliminer la majorité des composés organiques biodégradables, c'est-à-dire jusqu'à 90% de la DCO et 99% de la DBO (Thompson et al. 2001).

Il a été démontré que les acides résiniques et les acides gras ne sont pas éliminés lors d'un traitement primaire par floculation, cependant une diminution d'au moins 50% est observée après le traitement biologique de ces composés (Rigol et al. 2003).

Les chélatants utilisés lors du blanchiment au H₂O₂, tels que le DTPA et l'EDTA, ne sont pas biodégradables dans les installations de traitement biologique (Schwarzenbach et al. 1993).

IV.6. La législation relative aux rejets de l'industrie papetière

Le tableau IX présente les valeurs d'émission spécifiques pour les installations de production de pâte à usage papetier issues de la dernière circulaire en vigueur du 16 Mai 2007 relative à l'actualisation des arrêtés préfectoraux autorisant l'exploitation des installations visées par les rubriques 2430 "Préparation de la pâte à papier" et 2440 "Fabrication de papier, carton" de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement. Ces valeurs diffèrent entre les installations nouvelles et existantes. Elles tiennent compte d'un abattement des polluants par un système de traitement des effluents et sont à appliquer en sortie de la station de traitement avant rejet dans le milieu naturel.

Tableau IX : Les valeurs d'émission spécifiques pour les installations de production de pâte à usage papetier (Circulaire du 16.05.2007)

| CATEGORIES DE PATES A USAGE PAPETIER | INSTALLATIONS NOUVELLES | | | INSTALLATIONS EXISTANTES | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | MES (kg.t ⁻¹)* | DBO5 (kg.t ⁻¹) | DCO (kg.t ⁻¹) | MES (kg.t ⁻¹) | DBO5 (kg.t ⁻¹) | DCO (kg.t ⁻¹) |
| Mécanique écrue | 0,4 | 0,4 | 1,5 | 0,7 | 0,7 | 2,0 |
| Mécanique blanchie | 0,4 | 0,4 | 3,0 | 0,7 | 0,7 | 3,5 |
| TMP écrue | 0,4 | 0,4 | 4,5 | 0,7 | 0,7 | 5,3 |
| TMP blanchie | 0,4 | 0,4 | 4,8 | 0,7 | 0,7 | 6,0 |
| CTMP écrue | 0,6 | 1,0 | 12,0 | 0,9 | 2,0 | 15,0 |
| CTMP blanchie | 0,6 | 1,0 | 16,0 | 0,9 | 2,5 | 18,0 |

* kg.t⁻¹ de papier produit

Ces valeurs d'émission spécifiques permettent de définir un flux massique autorisé annuel, mensuel ou journalier en fonction de la catégorie du produit fabriqué par l'installation (Pâte mécanique écrue, pâte mécanique blanchie, TMP écrue, etc) et de la production maximale autorisée.

Au cours du procédé de fabrication des pâtes mécaniques, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est la principale étape qui libère de la matière organique polluante dans les effluents du procédé. De plus, une fraction de cette matière organique n'est pas biodégradable lors du traitement de ces eaux usées. La substitution de l'hydroxyde de sodium par d'autres sources d'alcalinité a donc été envisagée, et s'est révélée particulièrement prometteuse.

V. Les sources alternatives d'alcalinité

Depuis les années 80, de nombreux travaux ont été entrepris pour substituer l'hydroxyde de sodium par des sources alternatives d'alcali lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes à haut rendement. Cette démarche a pour but de réduire la pollution générée dans les effluents et ainsi de se mettre en conformité vis-à-vis de la législation qui devient de plus en plus stricte en matière de rejet de polluants dans l'environnement. De plus, il est essentiel de diminuer la dissolution de matière au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène car le fonctionnement des usines de plus en plus en circuits fermés engendre l'augmentation de la concentration de ces substances dissoutes et colloïdales qui induisent des problèmes sur les machines à papier. Le développement de procédés de blanchiment au peroxyde d'hydrogène en utilisant d'autres sources d'alcali a aussi pour objectif de réduire les coûts en produits chimiques face à l'augmentation croissante du prix de l'hydroxyde de sodium. En effet, la fabrication de l'hydroxyde de sodium est étroitement liée à la production de chlore et les contraintes environnementales ayant fait décliner l'utilisation de ce dernier, la disponibilité de l'hydroxyde de sodium diminue ce qui induit l'augmentation de son prix.

Actuellement, la principale source alternative d'alcali à l'hydroxyde de sodium est l'hydroxyde de magnésium. Mais, il y en a beaucoup d'autres comme l'hydroxyde de calcium, le carbonate de magnésium, etc.

V.1. Les sources potentielles d'alcali alternatif

V.1.1. Le carbonate de sodium et l'hydrogénocarbonate de sodium

Plusieurs chercheurs ont étudié la substitution de NaOH par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) (Hafner et al. 1990 ; Suess et Nimmerfroh 1991) ou l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) (Raven et al. 1991).

Dionne et al. (1993) ont démontré qu'il était possible d'atteindre la même blancheur lorsque 67% de la charge en NaOH était substituée par du Na_2CO_3 au cours du blanchiment d'une pâte SGW d'épicéa. Dans ces conditions, l'utilisation du Na_2CO_3 réduirait la DCO de 22%. Cependant, malgré le fait que le carbonate ait l'avantage d'apporter un effet tampon (Suess et al. 2001) et ainsi de limiter l'épuisement du H_2O_2 , celui-ci est susceptible de former l'anion peroxocarbonate qui est instable et qui se décompose rapidement en réagissant avec H_2O_2 (Suess et Janik 2007).

Nyström et al. 1993 ont, quant à eux, montré que le remplacement total de NaOH par NaHCO₃ en conservant la même charge de Na₂SiO₃, permettait d'augmenter la blancheur de 1% ISO de la pâte SGW d'épicéa et de préserver la résistance mécanique du papier.

V.1.2. L'hydroxyde de calcium et l'oxyde de calcium

De même, plusieurs études ont été réalisées concernant l'utilisation de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) et de l'oxyde de calcium (CaO) comme sources d'alcali lors du blanchiment au H₂O₂ (Tamper et al. 2007).

Sewing (2008) a observé que l'utilisation de Ca(OH)₂ permettait d'atteindre une blancheur identique à celle résultant d'un blanchiment conventionnel et ce en diminuant de moitié la charge de l'alcali. Cependant, il a aussi affirmé que la pureté du Ca(OH)₂ jouait un rôle important dans l'efficacité du blanchiment. Laleg et al. (2001) a prouvé que la substitution du NaOH par la même charge de Ca(OH)₂ au cours du blanchiment au H₂O₂ d'une pâte TMP permettait de diminuer la demande cationique de l'effluent d'au moins 25%. De plus, Dietz et al. (2008) ont montré que la DCO pouvait être réduite de 50% lorsque la charge de NaOH était substituée par moitié moins de Ca(OH)₂ pour blanchir une pâte SGW d'épicéa. Malheureusement, Nyström et al. (1993) ont démontré que l'utilisation du Ca(OH)₂ au cours du blanchiment induisait une diminution de la résistance de la pâte SGW blanchie d'épicéa.

En ce qui concerne le CaO, Soteland et al. (1988) ont établi que cette source d'alcali présentant une faible solubilité et alcalinité permettait de réduire de 2% la perte de rendement en comparaison du NaOH, ce qui correspond à une diminution de la DCO de 50% pour une même blancheur de la pâte PGW d'épicéa. Malheureusement, ce composé est impliqué dans une réaction secondaire qui entraîne la décomposition du H₂O₂. En effet, le CaO peut réagir avec le H₂O₂ pour former du dioxyde de calcium (CaO₂), qui en milieu alcalin et à haut température se décompose en Ca(OH)₂ et en oxygène. Le Ca(OH)₂ peut alors réagir avec le H₂O₂ pour produire du CaO₂ (Vromen et al. 1993). Il est important de mentionner que les composés à base de calcium sont susceptibles d'induire des problèmes de précipitation dus à la formation de sels insolubles tels que des carbonates, des sulfates et des oxalates.

V.1.3. L'oxyde de magnésium

Un grand nombre de travaux a été réalisé sur la substitution de NaOH par l'oxyde de magnésium (MgO) au cours du blanchiment des pâtes à haut rendement (Mahagaonkar et Abbot 1995 ; Mattans et Soteland 1987 ; Pykäläinen et al. 1993 ; Soteland et Omholt 1998 ; Vincent et al. 1997 ; Vromen et Crowe 1993).

Le MgO est caractérisé par une faible alcalinité et solubilité qui lui confère un effet tampon (Wong et al. 2006). Griffiths et abbot (1994) ont démontré que l'efficacité de blanchiment était étroitement liée à la pureté et la taille des particules du MgO. En 1993, Vromen et al. ont montré qu'il était possible d'atteindre la même blancheur cible en substituant le NaOH par une plus faible charge de MgO lors du blanchiment de pâte TMP de pin de Monterey. Cependant, il est nécessaire d'augmenter le temps de rétention et/ou la température. Tamper et al. (2007) ont, quant à eux, observé que le blanchiment de PGW d'épicéa qui fait entrer en jeu le MgO, nécessitait l'apport de Na_2SiO_3 pour atteindre une blancheur maximale potentielle. Wong et al. (2006) a établi qu'à même blancheur, l'utilisation de MgO permettait de réduire de 50% la DCO et la DBO et de diminuer de 2/3 la demande cationique. De plus, pour une blancheur donnée et avec une charge identique, ils ont mesuré que la main pouvait être améliorée dans la pâte blanchie en utilisant le MgO (2,47 versus 2,33 cm^3 / g) mais affectait l'indice de rupture (42,3 versus 50,7 N.m / g) en comparaison avec ceux de la pâte issue du blanchiment conventionnel.

V.1.4. Le carbonate de magnésium

La substitution de NaOH par le carbonate de magnésium (MgCO_3), qui est peu soluble (0,22 g.L^{-1} à 25°C) (Handbook) en comparaison du NaOH, lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes mécaniques a été étudiée par Depew et al. en 1999. Ces chercheurs ont démontré que l'utilisation du MgCO_3 permettait d'obtenir la même blancheur sur des pâtes mécaniques de peuplier, d'érable et de résineux qu'un blanchiment à un pH élevé en présence de NaOH et de Na_2SiO_3 précédé par un stade de chélation. Ils ont validé le fait que l'utilisation de MgCO_3 au cours du blanchiment permettait de fonctionner à des températures plus élevées car il n'y avait pas de réactions de brunissement induites par l'alcalinité. De plus, ils ont tiré la conclusion qu'un blanchiment à pH neutre n'avait pas de seuil de blancheur car les réactions secondaires de jaunissement n'ont lieu qu'en milieu alcalin. Finalement, ils ont entrepris des recherches pour confirmer que l'usage de fortes charges de carbonate au cours du blanchiment, induisaient une quasi-totale rétention des carbonates dans le papier. A ce jour, seuls Burnet et al. 2010 ont réalisé des études complémentaires sur l'utilisation de MgCO_3 lors du blanchiment au H_2O_2 de pâte recyclée.

V.1.5. Synthèse sur ces sources alternatives d'alcalinité

Les sources alternatives d'alcali ont pour principal avantage une amélioration de la qualité des effluents alors que les inconvénients sont liés à chaque composé (Tableau X).

Tableau X : Les avantages et inconvénients majeurs des sources d'alcali précédemment citées

| Alcali | Avantages majeurs | Inconvénients majeurs |
|--------------------------|---|--|
| Na_2CO_3 | <ul style="list-style-type: none"> - Réduction de la DCO générée dans les effluents - Obtention potentielle de la même blancheur que lors d'un procédé conventionnel à base de NaOH | <ul style="list-style-type: none"> - Formation de l'anion peroxocarbonate susceptible de décomposer une grande quantité de H_2O_2 |
| NaHCO_3 | - Idem | <ul style="list-style-type: none"> - Alcalinité trop faible pour atteindre systématiquement la blancheur souhaitée |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | - Idem | <ul style="list-style-type: none"> - Réaction entre le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le H_2O_2 pour former du CaO_2 qui engendre une consommation importante de H_2O_2 - Précipitation de sels insolubles de calcium - Dégradation des propriétés de résistance à la rupture |
| CaO | - Idem | <ul style="list-style-type: none"> - Décomposition de H_2O_2 au contact de CaO - Problème de précipitation des carbonates, sulfates et oxalate de calcium |
| MgO | - Idem | <ul style="list-style-type: none"> - Impossibilité de réduire la charge de Na_2SiO_3 dans certains cas |
| MgCO_3 | <ul style="list-style-type: none"> - Idem - Diminution potentielle de la charge de Na_2SiO_3 | - Non définis |

L'utilisation de ces sources alternatives d'alcali reste mineure comparée à celle de l'hydroxyde de sodium. Ce dernier a fait l'objet de nombreux travaux visant à étudier l'impact sur les conditions de blanchiment ainsi que la qualité du papier et des effluents.

V.2. Principal alcali alternatif : l'hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) est la source alternative d'alcali qui a été la plus étudiée (Dietz et al. 2008 ; Laleg et al. 2001 ; Ni et He 2010 ; Pykalainen et al. 1993 ; Suess et al. 2001 ; Tamper et al. 2007). Le NaOH et le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ présentent un certain nombre de différences quant à leur réactivité. Le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est pratiquement insoluble ($6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à 25°C) (Handbook) tandis que le NaOH est caractérisé par une solubilité égale à 111 g.L^{-1} à 25°C . Par conséquent, les mécanismes de réaction mis en jeu au cours du blanchiment au H_2O_2 seront probablement différents.

V.2.1. Impact de la pureté et de la granulométrie de l'hydroxyde de magnésium

Plusieurs études ont mis en évidence l'importance de la pureté du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le gain de blancheur finale obtenue. Wong et al. (2006) a observé que dans les mêmes conditions de

blanchiment au H_2O_2 d'une pâte TMP de sapin, l'utilisation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de qualité industrielle induisait une blancheur inférieure à celui réalisé avec ce même produit chimique mais de qualité analytique. Tels que Li et al. (2005) l'ont démontré, l'utilisation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de qualité industrielle induit une consommation plus importante de H_2O_2 (Figure 44), à cause de la décomposition de celui-ci par les impuretés de type fer, manganèse, etc, contenues dans la source d'alcali.

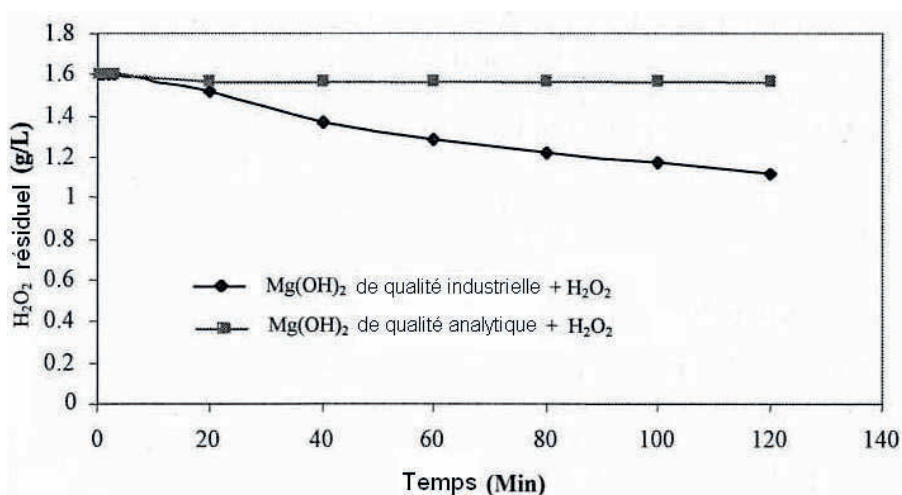


Figure 44 : La décomposition du H_2O_2 en présence de différentes qualités de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Li et al. 2005). Conditions : 1 g.L^{-1} de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ de H_2O_2 à 60°C

Etant donné que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est quasiment insoluble dans l'eau, la granulométrie est un facteur qui joue un rôle non négligeable lors du blanchiment. Selon Suess et al. (2001), il est essentiel d'utiliser des particules de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aussi fines que possible afin d'avoir la plus grande surface spécifique, et ainsi augmenter la réactivité et libérer plus d'alcalinité.

V.2.2. Impact des conditions de blanchiment

V.2.2.a. Augmentation du temps de réaction et de la température

He et Ni (2008) ont montré que l'augmentation du temps de réaction et/ou de la température d'un blanchiment au H_2O_2 avec du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ d'une pâte CTMP d'eucalyptus permettait d'accroître la blancheur (Figure 45a). Ce phénomène peut en partie s'expliquer par le fait que le procédé de blanchiment avec du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ engendre un résiduel de H_2O_2 plus important. En ce qui concerne, le procédé à base de NaOH , il est bien connu qu'une augmentation du temps de rétention et/ou de la température peut avoir un effet néfaste sur la blancheur (Figure 45b) à cause des réactions de brunissement de la pâte mises en jeu en milieu alcalin lorsque H_2O_2 est épuisé. Ces observations ont également été mises en évidence précédemment par d'autres chercheurs (Nyström et al. 1993 ; Petrie et al. 2005).

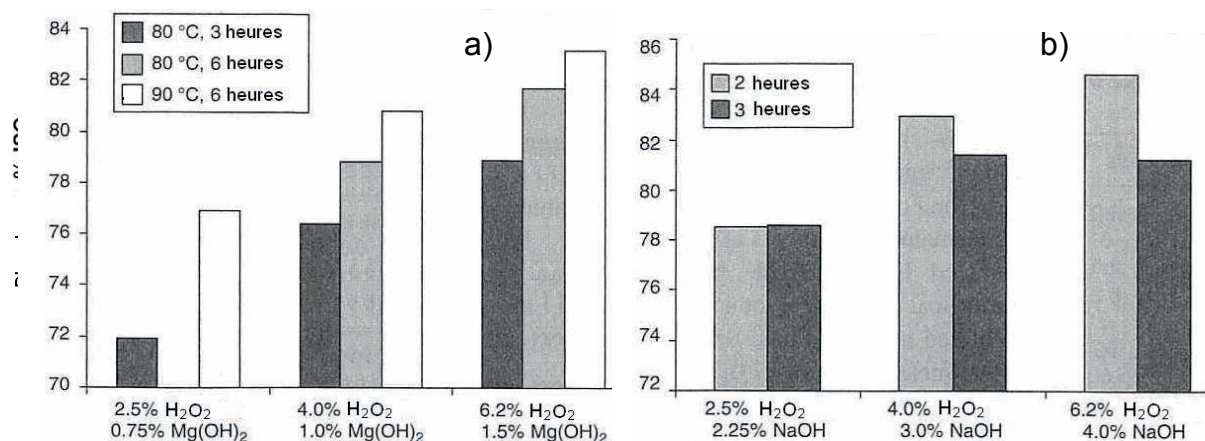


Figure 45 : Effet du temps de réaction et de la température sur la blancheur d'une pâte CTMP d'eucalyptus (He et Ni 2008). Conditions : 2,6% de Na₂SiO₃, 0,13% MgSO₄, 30% de consistance et 80°C ; a) Procédé à base de NaOH ; b) Procédé à base de Mg(OH)₂

V.2.2.b. Diminution de la charge d'alcali (Mg(OH)₂ vs NaOH)

Leduc et al. (2010) ont montré qu'il était possible d'obtenir le même gain de blancheur sur une pâte CTMP de tremble en substituant 3% de NaOH par moitié moins de Mg(OH)₂ soit 1,5% et en diminuant la charge de Na₂SiO₃ (3% contre 2%). En effet, Mg(OH)₂ est moins soluble que NaOH ; ce qui limite la génération d'ions hydroxydes et ainsi les réactions de brunissement de la pâte. De plus, cela induit une libération progressive de l'alcalinité, permettant de tamponner le milieu réactionnel à un pH basique modéré (Knecht 2007), et ainsi limiter les réactions de décomposition du H₂O₂ par les métaux de transition et les réactions de dégradation des ions perhydroxydes. Par conséquent, l'utilisation du Mg(OH)₂ au cours du blanchiment au H₂O₂ limiterait les réactions secondaires ce qui permettrait de réduire considérablement la charge d'alcali.

V.2.2.c. Réduction de la charge de silicate de sodium

Li et al. (2005) ont montré que le Na₂SiO₃ était bien plus efficace pour diminuer la décomposition du H₂O₂ lors du procédé de blanchiment avec Mg(OH)₂ que dans le procédé conventionnel (Figure 46). Pour une concentration en Na₂SiO₃ égale à 1,5 g.L⁻¹, ils ont mis en évidence qu'il n'y avait quasiment pas de décomposition de H₂O₂ lors de la mise en œuvre du procédé à base de Mg(OH)₂. Au contraire, le procédé avec du NaOH, nécessitait beaucoup plus de Na₂SiO₃ pour présenter une stabilisation satisfaisante dans les mêmes conditions. Cette différence peut-être attribuée au fait que le Mg(OH)₂ est moins soluble que le NaOH.

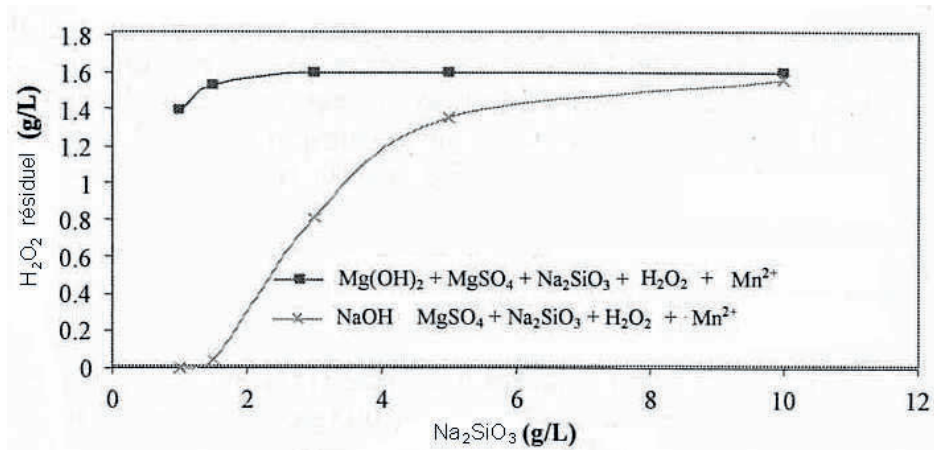


Figure 46 : La stabilisation du H₂O₂ avec du Na₂SiO₃ dans les procédés de blanchiment à base de NaOH ou de Mg(OH)₂ d'une pâte TMP (Li et al. 2005). Conditions : 1,6 g.L⁻¹ de H₂O₂, 1 g.L⁻¹ NaOH, 1 g.L⁻¹ Mg(OH)₂, 0,5 g.L⁻¹ MgSO₄, 3 ppm de Mn³⁺, 60°C, 1h30 et 4% de consistance

En 2009, Hietanen a, quant à lui, montré qu'il était possible d'obtenir la même blancheur sur une pâte PGW d'épicéa de Norvège, en substituant 2,1% de NaOH par 1% de Mg(OH)₂ et en diminuant de moitié la charge de Na₂SiO₃ (1% versus 0,5%). La possibilité de diminuer la charge de Na₂SiO₃ dans le procédé de blanchiment à base de Mg(OH)₂ permet à la fois de réduire la formation de substances anioniques dans les effluents mais également de minimiser les problèmes de dépôts.

V.2.3. Ralentissement de la cinétique de blanchiment

L'alcalinité est l'un des principaux facteurs qui gouverne la cinétique de blanchiment au H₂O₂ des pâtes mécaniques, car il est généralement admis que l'espèce active est l'ion perhydroxyle qui est formé par la réaction du H₂O₂ avec l'alcali. Cette dissociation du H₂O₂ en anion perhydroxyle augmente avec le pH du système. Par conséquent, la substitution du NaOH par Mg(OH)₂, diminue la formation d'anion HO₂⁻ et donc le taux de blanchiment. En 2008, Wang et al. ont développé un modèle cinétique, pour le blanchiment au H₂O₂ avec Mg(OH)₂ de pâte TMP d'épicéa, basé sur le taux d'élimination des chromophores à travers l'analyse de la diminution du coefficient d'absorption à 457 nm. Dans ce cas, le taux d'élimination des chromophores a été décrit par l'équation de cinétique suivante :

$$-\frac{\partial C_k}{\partial t} = k[H_2O_2]^{1,3}[OH^-]^{0,14}(C_k - C_{kf})^{2,7}$$

$$k = 2,25 \cdot 10^6 e^{-(E_a/RT)}$$

$$E_a = 61,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[H₂O₂] = Concentration en peroxyde d'hydrogène (mol.L⁻¹)

[OH⁻] = Concentration en ion hydroxyle (mol.L⁻¹)

C_k = coefficient d'absorption à 457 nm ($m^2.kg^{-1}$)

C_{kf} = C_k à 457 nm pour une blancheur maximum estimée à 79,6% ISO ($3,04 m^2.kg^{-1}$)

t = temps (min)

$C_k - C_{kf}$ = Mesure des chromophores réactifs disponibles dans la pâte ($m^2.kg^{-1}$)

L'introduction de C_{kf} permettait de prendre en considération le fait que tous les groupements chromophoriques ne pouvaient pas être éliminés au cours du stade de blanchiment au H_2O_2 . L'énergie d'activation d'Arrhenius valait alors $61.8 kJ.mol^{-1}$. En comparaison, He et al. (2008) ont montré que la cinétique du blanchiment au H_2O_2 en présence de NaOH pouvait être décrite par le modèle suivant :

$$-\frac{\partial k_a}{\partial t} = k' [H_2O_2]^{0,3} [OH^-]^{1,2} k_a^{2,2}$$

$$k' = 6,67.10^6 e^{-(E_a/RT)}$$

$$E_a = 25,9 kJ.mol^{-1}$$

k_a = Coefficient d'absorption de la pâte au temps t du blanchiment.

En comparaison avec le procédé à base de NaOH, le blanchiment au H_2O_2 avec du $Mg(OH)_2$ présente une constante plus faible et une énergie d'activation plus élevée, indiquant que ce dernier a un taux de blanchiment plus lent et qu'il est aussi plus dépendant de la température. Dans l'équation cinétique qui s'applique à un modèle de blanchiment à base de $Mg(OH)_2$, l'ordre de la réaction vis-à-vis du H_2O_2 est plus élevé et inversement pour l'ordre de la réaction relatif à l'alcalinité, que l'équation qui modélise le procédé conventionnel. Par conséquent, cela suggère que le taux de blanchiment en présence de $Mg(OH)_2$ est plus affecté par la concentration en H_2O_2 mais moins sensible au changement de pH dans le système.

V.2.4. La blancheur

V.2.4.a. Impact de la substitution totale de la source d'alcali conventionnelle par l'hydroxyde de magnésium

En 2002, Gibson et al. ont observé qu'il était possible d'augmenter le gain de blancheur de 1% ISO sur une pâte TMP constituée d'épicéa et de sapin, en substituant 1,6% du NaOH et 3% de Na_2SiO_3 par 1,0% de $Mg(OH)_2$ (70,4 *versus* 71,4% ISO). Cependant, dans la même étude, ils ont montré qu'il était impossible d'atteindre la blancheur cible sur une pâte TMP avec des proportions différentes en épicéa et sapin dans les mêmes conditions, et ce quelle que soit la charge en $Mg(OH)_2$. De leur côté, en remplaçant directement la totalité de la charge de NaOH par le $Mg(OH)_2$ lors du blanchiment au H_2O_2 d'une pâte CTMP d'érable, Zhang et al. (2004) ont obtenu les résultats qui sont présentés dans le tableau XI.

Tableau XI : Comparaison de la blancheur d'une pâte CTMP d'érable lors des procédés de blanchiment au H₂O₂ à base de NaOH ou de Mg(OH)₂. (Zhang et al. 2004)

| Stade | P1 | | P2 | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| | H ₂ O ₂ / NaOH | H ₂ O ₂ / Mg(OH) ₂ | H ₂ O ₂ / NaOH | H ₂ O ₂ / Mg(OH) ₂ |
| NaOH (% / pâte sèche) | 2 | / | 2,2 | / |
| Mg(OH) ₂ (%) | / | 2 | / | 3 |
| Na ₂ SiO ₃ (%) | 1,2 | 1,2 | 1,4 | 1,4 |
| MgSO ₄ (%) | 0,08 | / | 0,11 | / |
| Résultats | | | | |
| Blancheur (% ISO) | 69,2 | 69,3 | 79,1 | 77,4 |

Conditions de P1 : 2% H₂O₂, 17% de consistance, 80°C et 2h30 ; P2 : 4% H₂O₂, 17% de consistance, 80°C et 2h30

Après le premier stade de blanchiment, la blancheur de la pâte était quasiment identique quelle que soit la source d'alcali. Cependant à l'issue du second stade, la blancheur de la pâte traitée par le procédé H₂O₂ / Mg(OH)₂ présentait 2% ISO de moins qu'après un blanchiment à base de NaOH (77,4 *versus* 79,1% ISO). Dans ce cas, la substitution totale ne permet pas d'atteindre le même niveau de blancheur, par conséquent un remplacement partiel de NaOH par Mg(OH)₂ a été envisagé.

V.2.4.b. Impact de la substitution partielle

En ce qui concerne le stade P1, la substitution partielle de NaOH par du Mg(OH)₂ permet d'augmenter la blancheur souhaitée : 69,2% ISO pour la pâte blanchie avec NaOH seul (Tableau XI) contre 71,9% ISO lors de l'utilisation d'un mélange de NaOH et Mg(OH)₂. Ce résultat indique que pour un blanchiment en un stade au peroxyde d'hydrogène avec une blancheur cible moyenne, un mélange de NaOH et Mg(OH)₂ est avantageux en terme d'efficacité de blanchiment en comparaison d'un système conventionnel. D'après le tableau XII, à la fin du stade de blanchiment P2, la blancheur est la plus élevée avec une substitution de 25% du rapport molaire.

Tableau XII : Impact de la substitution partielle du NaOH par le Mg(OH)₂ sur la blancheur d'une pâte CTMP d'érable. (Zhang et al. 2004)

| Stade | P1 | P2 |
|--|-------------|-------------|
| Ratio molaire Mg(OH) ₂ : NaOH | 0,75 : 0,25 | 0,25 : 0,75 |
| NaOH (% / pâte sèche) | 0,55 | 1,5 |
| Mg(OH) ₂ (%) | 1,18 | 0,36 |
| MgSO ₄ (%) | / | / |
| Résultats | | |
| Blancheur (% ISO) | 71,9 | 79,9 |

Conditions de P1 et P2 : Même conditions que celles décrites dans le tableau XI

V.2.5. Diminution de la décomposition du peroxyde d'hydrogène

Kong et al. (2009) ont démontré que lorsque le ratio de substitution du NaOH par le Mg(OH)₂ augmentait, la consommation de H₂O₂ diminuait. Ils ont observé que dans les mêmes conditions de blanchiment d'une pâte CTMP de tremble, lorsque 75% de NaOH étaient remplacés par du Mg(OH)₂, le H₂O₂ résiduel était 10% plus élevé que dans les conditions standards. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le Mg(OH)₂ est moins soluble dans l'eau ; ce qui limite ainsi l'alcalinité du milieu réactionnel. Par conséquent, la décomposition du H₂O₂ par les métaux de transition est réduite ainsi que la réaction avec les anions perhydroxyles pour former de l'oxygène. De plus, Abbot et Brown (1990a-b), ont prouvé que le magnésium permettait de stabiliser le H₂O₂ en présence de métaux de transition.

V.2.6. Impact sur la qualité des effluents

V.2.6.a. Abatement de la charge polluante dans les effluents

Tableau XIII : Les caractéristiques d'un effluent de blanchiment au H₂O₂ d'une pâte TMP (He et al. 2004)

| NaOH | Mg(OH) ₂ | H ₂ O ₂ (%) | pH final | Turbidité (NTU) | Conductivité (µs.cm-1) | MES (%) |
|------|---------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------|---------------------------|------------|
| / | 1 | 1 | 8,0 | 15,7 | / | 3,73 |
| / | 1,2 | 2 | 7,9 | 10,7 | 2750 | 4,2 |
| / | 1,4 | 3 | 8,0 | 8,4 | / | 4,5 |
| 1,3 | / | 1 | 8,1 | 80,9 | / | 5,47 |
| 1,8 | / | 2 | 8,1 | 103 | 4210 | 6,36 |
| 2,4 | / | 3 | 8,1 | 164 | / | 7,21 |

Conditions : 0,1% de DTPA dans le procédé à base de Mg(OH)₂ et 2,5% de Na₂SiO₃ dans celui à base de NaOH, 10% de consistance, 70°C et 5h

Plusieurs études ont montré que la substitution de NaOH par Mg(OH)₂ entraînait une augmentation du rendement en pâte (Gibson et al. 2002 ; Kong et al. 2009 ; Leduc et al. 2010). He et al. (2004) ont aussi observé que les pertes de rendement à l'issue du blanchiment conventionnel étaient fonction des conditions de blanchiment, celles-ci s'amplifiant significativement lorsque la charge en alcali augmentait (Figure 47). Cependant, le rendement en pâte blanchie à la fin du procédé à base de Mg(OH)₂ était moins affecté par une hausse en produits chimiques.

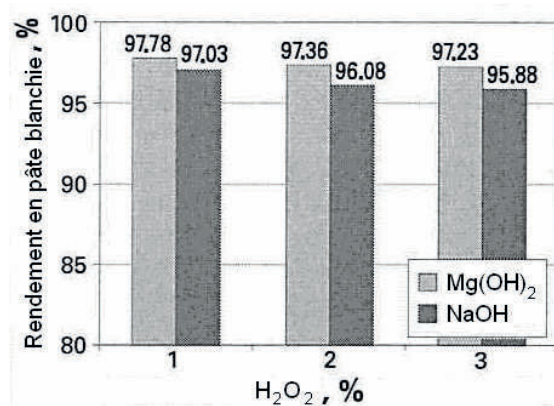


Figure 47 : Comparaison des rendements de blanchiment d'un pâte TMP des procédés à base de NaOH et de Mg(OH)₂ (He et al. 2004). Conditions : Voir tableau XIII

Hu et al. (2006) ont montré que la DCO diminuait radicalement lors de l'augmentation de la substitution du NaOH par le Mg(OH)₂ au cours du blanchiment au H₂O₂ d'une pâte TMP constituée de pin et d'épicéa (Figure 48). Ils ont observé que lorsque le NaOH était totalement remplacé par le Mg(OH)₂, la DCO baissait de 72,2 kg O₂.t⁻¹ à 46,7 kg O₂.t⁻¹, soit une réduction d'environ 35%.

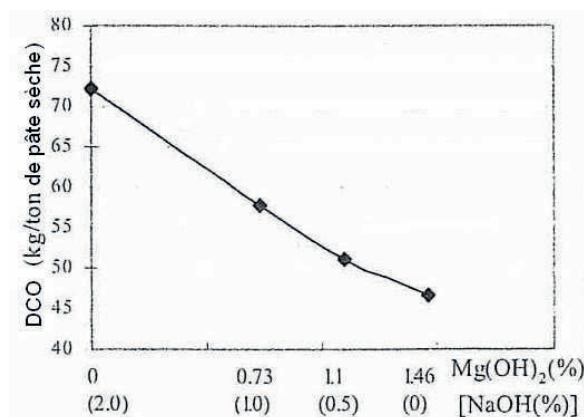


Figure 48 : Impact du degré de substitution de NaOH par le Mg(OH)₂ sur la DCO des effluents de blanchiment d'une pâte de pin et d'épicéa. (Hu et al. 2006). Conditions : 4% H₂O₂, 1,5% Na₂SiO₃, 0,1% DTPA lorsque de l'utilisation de Mg(OH)₂, 2h30, 70°C et 30% de consistance

En 2009, Hietanen a noté que pour une même blancheur (79% ISO), le procédé de blanchiment à base de Mg(OH)₂ d'une pâte PGW d'épicéa de Norvège générait 450 mg C.L⁻¹ de COT alors que le procédé à base de NaOH libérait 875 mg C.L⁻¹ dans les effluents de blanchiment (Figure 49). De plus, il a constaté que le blanchiment au H₂O₂ avec du Mg(OH)₂ impliquait une diminution de 25% de la DCO et de 45% de la DBO en comparaison avec le procédé conventionnel.

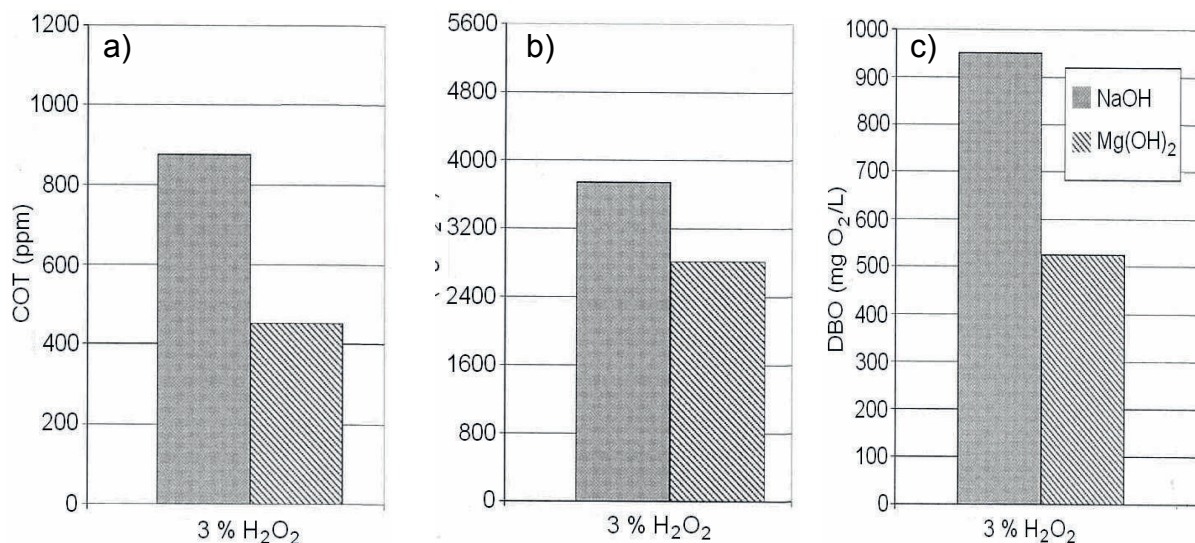


Figure 49 : L'effet de la substitution totale de NaOH par du Mg(OH)₂ sur a) le COT, b) la DCO et c) la DBO des effluents de blanchiment d'une pâte PGW d'épicéa de Norvège (Hietanen 2009). Conditions : 3% de H₂O₂, 2,1% NaOH + 1% Na₂SiO₃ ou 1% Mg(OH)₂ + 0,5% Na₂SiO₃, 3h, 60°C, 25% de consistance

V.2.6.b. Diminution de la génération de substances anioniques

Plusieurs études ont montré que l'utilisation de Mg(OH)₂ au lieu de NaOH lors du blanchiment au H₂O₂ permet de diminuer la libération de substances anioniques dans les effluents (He et al. 2006a). Hu et Zhang (2009) ont mesuré que dans les mêmes conditions de blanchiment d'une pâte TMP d'épicéa et de pin, une charge de 2% de NaOH génèrait une demande cationique égale à 38 µeq/g de pâte sèche et que 1,46% de Mg(OH)₂ était responsable de 16 µeq/g de pâte sèche, soit une diminution de 57% de substances anioniques dissoutes. Hu et Zhang (2009) ont aussi observé que le blanchiment alternatif cité ci-dessus (1,46% Mg(OH)₂) donnait lieu à une diminution de conductivité de l'effluent supérieure à 30% par rapport au procédé conventionnel mentionné précédemment (2% NaOH). De plus, la quantité de substances anioniques générée dans les effluents au cours d'un procédé de blanchiment à base de Mg(OH)₂ ne change pas lorsque la charge en produits chimiques augmente ; ce qui n'est pas le cas pour le procédé à base de NaOH (He et al. 2006a). La faible formation de substances anioniques lors du procédé à base de Mg(OH)₂ est due à sa « faible » alcalinité qui induit une diminution de la dissolution d'hémicelluloses anioniques, d'acides pectiniques, de lignine oxydée, d'acides gras et résiniques (Kong et al. 2009). Néanmoins, cela peut aussi s'expliquer par la présence de l'ion Mg²⁺. Cet ion peut se lier avec les acides galacturoniques, la lignine oxydée et les acides résiniques ; ce qui neutralisait leurs charges et ainsi causait leurs redépôts sur les fibres (He et al. 2006a).

V.2.6.c. Réduction de la formation d'oxalate

Yu et al. (2006) ont démontré que la quantité d'oxalate formée au cours d'un blanchiment au H_2O_2 d'une pâte CTMP d'érable était directement proportionnelle au gain de blancheur et que cette relation était aussi bien valable pour le procédé à base de NaOH que celui qui met en jeu le $Mg(OH)_2$. Ils ont observé que pour une blancheur donnée, le blanchiment au H_2O_2 à base de NaOH et le procédé à base de $Mg(OH)_2$ formaient la même quantité d'oxalate. Cette similitude concernant la formation d'oxalate entre les deux procédés de blanchiment permet de conclure que le mécanisme réactionnel est inchangé, quelle que soit la source d'alcalis. Lors du blanchiment au H_2O_2 avec du $Mg(OH)_2$, l'oxalate est formé plus lentement mais de manière constante, tandis que dans le cas du procédé à base de NaOH, l'oxalate est généré rapidement durant la phase initiale du blanchiment, puis diminue brutalement (Yu et al. 2006). Cette différence de vitesse de formation des oxalates entre les deux procédés s'explique par la plus faible solubilité du $Mg(OH)_2$, qui induit une production faible mais constante des ions perhydroxyles déterminants pour la cinétique de formation des oxalates. Les résultats de Yu et al. (2004) montrent que lors de la substitution partielle du NaOH par le $Mg(OH)_2$, la précipitation d'oxalates était négligeable. Ce phénomène s'explique par le fait que les ions oxalate réagissent préférentiellement avec le magnésium que le calcium dans les conditions de blanchiment au H_2O_2 (Ulmgren et Rådeström 1999), et que l'oxalate de magnésium (MgC_2O_4) à une solubilité élevée (Produit de solubilité : $Ks_{MgC_2O_4 \cdot 2H_2O} = 4,83 \cdot 10^{-6}$ tandis que $Ks_{CaC_2O_4 \cdot H_2O} = 2,34 \cdot 10^{-9}$ à 25°C) (Handbook). Ainsi, la majorité de l'oxalate formé au cours du procédé à base de $Mg(OH)_2$ est sous forme d'oxalate de magnésium soluble, ce qui diminue les risques de précipitation dans le procédé.

V.2.7. Impact sur la qualité du papier

V.2.7.a. Réduction potentielle des propriétés physiques

Li et al. 2005 ont montré que pour une blancheur donnée (70% ISO), la substitution de NaOH par du $Mg(OH)_2$ au cours du blanchiment au H_2O_2 d'une pâte TMP n'avait pas d'effet négatif sur les propriétés de résistances mécaniques (Tableau XIV).

Tableau XIV : Propriétés de résistances mécaniques de pâtes TMP blanchies par le procédé à base de NaOH ou $Mg(OH)_2$ (Li et al. 2005)

| Paramètres | NaOH | $Mg(OH)_2$ |
|---|------|------------|
| Indice de rupture ($N \cdot m \cdot g^{-1}$) | 32,9 | 32,6 |
| Indice de déchirement ($mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$) | 7,41 | 7,34 |
| Indice d'éclatement ($kPa \cdot m^2 \cdot g^{-1}$) | 1,77 | 1,72 |
| Main ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | 2,52 | 2,58 |

Conditions : 2% H_2O_2 , 1,6% NaOH et 3% Na_2SiO_3 ou 1,6% $Mg(OH)_2$ et 0,1% DTPA, 10% de consistance, 70°C et 5h

De même, He et al. (2004) ont aussi constaté que pour une blancheur égale 70% ISO, une pâte TMP blanchie en présence de $Mg(OH)_2$ présentait la même force de liaison, et par conséquent la même résistance physique que le papier blanchi de manière conventionnelle, soit 155 *versus* 159 $J.m^2$ dans les conditions suivantes : 2% de H_2O_2 , 1,8% NaOH avec 2,5% Na_2SiO_3 ou 1,2% $Mg(OH)_2$ avec 0,1% DTPA.

En 2004, Zhang et al. ont, quant à eux, constaté que dans les conditions de blanchiment en deux stades en substituant 75% de NaOH par $Mg(OH)_2$ dans le premier stade et 25% dans le second tel que décrit dans le tableau XII pour atteindre la même blancheur cible que lors du blanchiment P1-P2 conventionnel (Tableau XI), l'indice de rupture diminuait de 22% (11,1 *versus* 14,1 $Nm.g^{-1}$) et la main augmentait de 10% (3,30 *versus* 3,05 $cm^3.g^{-1}$).

Ces deux précédentes études présentent des résultats contradictoires, quant à l'impact du remplacement de l'hydroxyde de sodium par le $Mg(OH)_2$ sur les propriétés physiques du papier après blanchiment. En 2006, He et al. (2006b) ont mis en évidence que ce phénomène était fonction de la charge d'alcali. Pour de faibles charges d'alcali (< 2%), la longueur de rupture et la main de la pâte CTMP d'érable blanchie ne différaient pas, quelle que soit la source d'alcali employée au cours du blanchiment (Figure 50). Cependant, ils ont montré que la résistance à la traction augmentait de façon spectaculaire durant le blanchiment à base de NaOH, avec l'accroissement de la charge en alcali. Ils ont aussi confirmé que le procédé de blanchiment à base de $Mg(OH)_2$ améliorait la longueur de rupture, mais pas autant que celui en présence de NaOH. Parallèlement, ils ont mis en avant le fait que l'utilisation de $Mg(OH)_2$ au cours du blanchiment au H_2O_2 à un effet négligeable sur la main contrairement au procédé conventionnel.

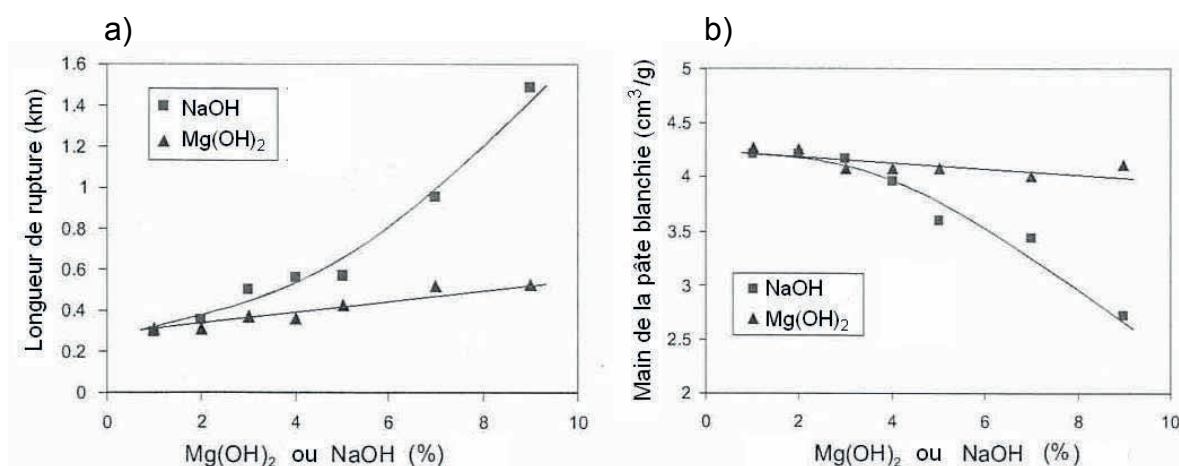


Figure 50 : a) La longueur de rupture et b) la main d'une pâte CTMP d'érable après blanchiment au H_2O_2 à différentes charges de NaOH ou $Mg(OH)_2$. (He et al. 2006b). Conditions : 10% de H_2O_2 / pâte sèche, 70°C, 5h et 17% de consistance

V.2.7.b. Amélioration des propriétés optiques

He et al. (2006b) ont mis en évidence que le blanchiment à base de $Mg(OH)_2$ d'une pâte TMP donnait lieu à un coefficient de diffusion de la lumière plus élevé et plus stable en fonction de la charge alcaline que celui correspondant à une pâte blanchie de façon conventionnel (Tableau XV).

Tableau XV : Comparaison du coefficient de diffusion des procédés de blanchiment au H_2O_2 à base de NaOH ou $Mg(OH)_2$ d'une pâte TMP d'épicéa à différentes charges d'alcali (He et al. 2006b)

| Paramètres | Blanc | Procédé H_2O_2 / NaOH | | | | | Procédé H_2O_2 / $Mg(OH)_2$ | | | | |
|--|-------|-------------------------|------|------|------|------|-------------------------------|------|------|------|------|
| Charge d'alcali (%) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Coefficient de diffusion ($m^2.kg^{-1}$) | 57,6 | 58,8 | 57,9 | 55,0 | 50,1 | 47,8 | 60,0 | 60,0 | 59,3 | 59,4 | 58,6 |

Conditions : 4% de H_2O_2 , 2,5% Na_2SiO_3 , 70°C, 5h et 10% de consistance

Hu et Zhang (2009) a démontré que quels que soient les taux de substitution de NaOH par le $Mg(OH)_2$ au cours du blanchiment au H_2O_2 d'une pâte TMP constituée de pin et d'épicéa, l'opacité augmentait significativement. Ils ont mesuré que le blanchiment mis en œuvre avec un mélange de 0,5% de NaOH et 1,1% de $Mg(OH)_2$ améliorait de 3% l'opacité en comparaison d'un blanchiment avec 2% de NaOH (Figure 51).

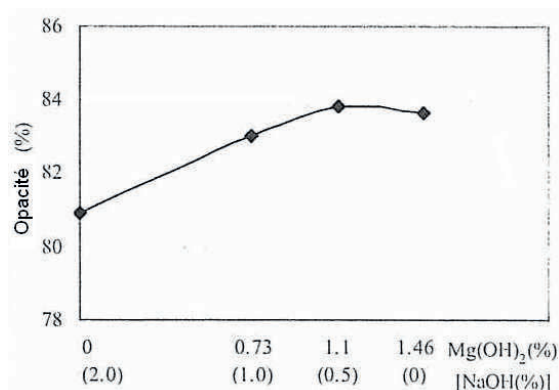


Figure 51 : L'effet du degré de substitution de NaOH par du $Mg(OH)_2$ sur l'opacité de la pâte blanchie constituée de pin et d'épicéa (Hu et Zhang 2009). Conditions : 4% de H_2O_2 , 1,5% Na_2SiO_3 , 0,1% DTPA lorsque de l'utilisation de $Mg(OH)_2$, 2h30, 70°C et 30% de consistance

Les résultats encourageants en terme de qualité des effluents et de propriétés optiques ont permis d'envisager une utilisation du $Mg(OH)_2$ à plus grande échelle.

V.2.8. Les applications à l'échelle industrielle

La première application industrielle du $Mg(OH)_2$ au cours du blanchiment au H_2O_2 a eu lieu dans une usine de production de pâte TMP, Irving Paper, dans l'est du Canada en 2002 (Li

et al. 2005). Dans le cas du procédé de blanchiment conventionnel à Irving Paper, le H_2O_2 était additionné via la pompe moyenne consistance, alors que le NaOH et le Na_2SiO_3 étaient ajoutés au niveau du mixeur. Lors des premiers essais pour la réalisation du blanchiment à base de $Mg(OH)_2$, la suspension de celle-ci était introduite par la pompe moyenne consistance et H_2O_2 par le mixeur (Figure 52). Dans le procédé à base de $Mg(OH)_2$, le réservoir à Na_2SiO_3 était converti pour stocker le $Mg(OH)_2$. De plus, un système de recirculation avait été installée dans le reservoir de $Mg(OH)_2$ pour assurer une agitation suffisante de cette suspension.

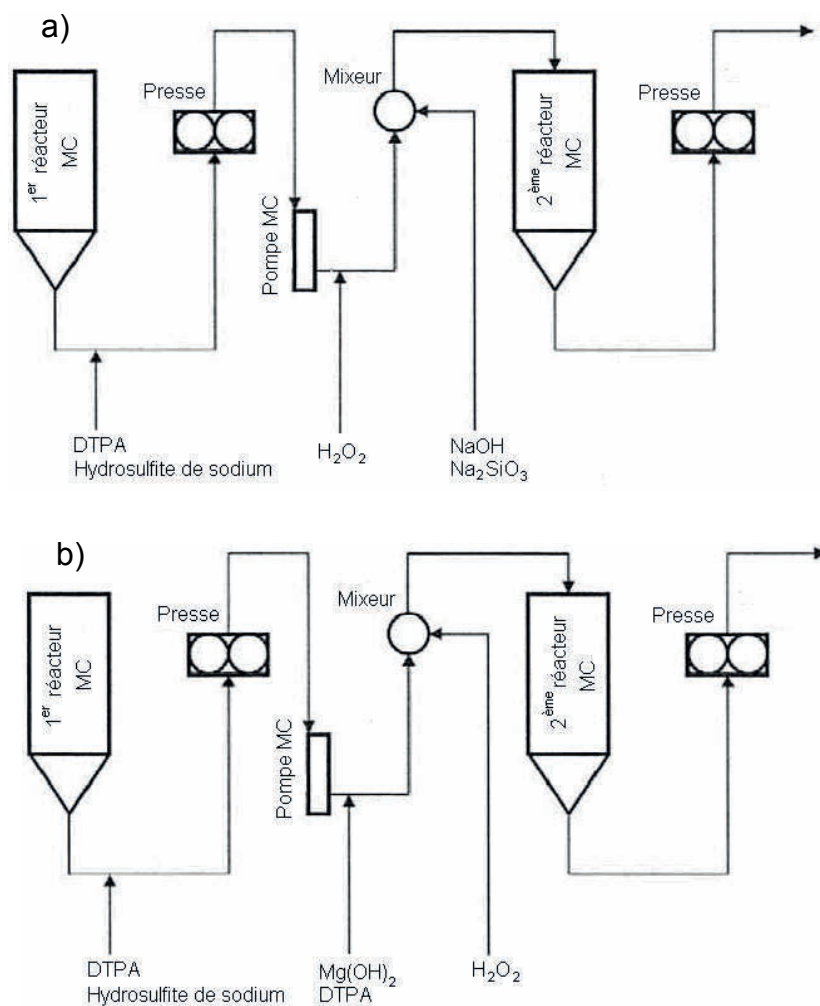


Figure 52 : Le procédé industriel de blanchiment au H_2O_2 a) à base de NaOH, b) à base de $Mg(OH)_2$ (Li et al. 2005). Conditions : 1,55% H_2O_2 , 1% NaOH + 3% Na_2SiO_3 , 1% $Mg(OH)_2$ + DTPA et 60°C

Cet essai de blanchiment à base de $Mg(OH)_2$ a permis à Li et al. (2005) de confirmer qu'il était possible à l'échelle industrielle de :

- Diminuer de 20 à 30% la demande cationique de la pâte blanchie,
- Réduire la DCO des effluents d'environ 40%,

- Maintenir les propriétés physiques et optiques en comparaison avec le papier blanchi de manière conventionnelle.

V.3. Conclusion

En conclusion, l'impact du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin dépend de l'essence de bois, de la méthode de mise en pâte et des conditions de blanchiment, etc. Les propriétés physiques et optiques de la pâte blanchie, les caractéristiques de l'effluent sont fonction des conditions de blanchiment appliquées et ne sont pas transposables à une autre pâte à haut rendement. C'est pourquoi chaque application doit faire l'objet d'une étude spécifique visant à optimiser les conditions de blanchiment.

MATERIELS ET METHODES

I. Matériels

I.1. Matières premières

I.1.1. Pâte thermomécanique (TMP)

La pâte thermomécanique (TMP) utilisée au cours de cette étude, est constituée de 100% d'épicéa provenant de la région nord de la France (Usine de Stracel UPM, Strasbourg). Il s'agit d'une pâte écrue caractérisée par une blancheur initiale de 58% ISO et d'une siccité égale à 35%. De plus, cette pâte est pré-traitée industriellement par 0,1% d'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA à 40%) / g de pâte sèche.

I.1.2. Pâte chimicothermomécanique (CTMP)

Une pâte chimicothermomécanique (CTMP) composée uniquement d'érable a été fournie par l'usine de Tembec (Matane, Canada). Cette pâte écrue présente une blancheur égale à 55% ISO et une siccité de 15%.

II. Méthodes

II.1. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène

II.1.1. Essai laboratoire

II.1.1.a. Etape de chélation

Une chélation (Q) est toujours réalisée avant une étape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P). Elle a pour objectif d'éliminer les métaux de transition (fer, manganèse et cuivre) présents dans la pâte qui sont susceptibles de décomposer le peroxyde d'hydrogène au cours de l'étape de blanchiment.

Ce stade de chélation a été réalisé que sur la pâte CTMP d'érable car la pâte TMP d'épicéa a déjà subi ce pré-traitement en usine. La chélation a été réalisée sur l'équivalent de 100 g de pâte sèche qui est introduit dans un mélangeur kitchenaid auquel sont additionnés du DTPA avec de l'eau déminéralisée (Tableau I). L'ensemble est homogénéisé environ une minute. La pâte ainsi traitée est transférée dans un sac en polyéthylène hermétiquement fermé avant d'être placé dans un bain-marie à 60°C pendant 30 minutes. Après réaction, la pâte est centrifugée afin d'éliminer les cations métalliques chélatés. Il est important de noter que l'effluent est recyclé trois fois lors de la centrifugation afin de colmater les éléments fins

sur le matelas fibreux. Une fraction de l'effluent est prélevée et conservée au frais pour être analysée ultérieurement.

Tableau I. Conditions de chélation de la pâte CTMP d'érable

| Q | |
|---|-----|
| DTPA (solution à 40% en masse) (% / pâte sèche) | 0,4 |
| consistance (%) | 10 |
| Température (°C) | 60 |
| Temps de réaction (min) | 30 |

II.1.1.b. Etape de blanchiment au peroxyde d'hydrogène

Le blanchiment des pâtes mécaniques a pour but d'éliminer les groupements chromophoriques de la lignine à l'aide de peroxyde d'hydrogène en milieu basique. Le protocole varie légèrement selon le type de pâte.

▪ TMP

L'équivalent de 100 g de pâte sèche pré-traitée par une étape de chélation est introduit dans un mixeur de type Erweka AR 402 auquel sont introduits un mélange de DTPA, de silicate de sodium et d'alcalis ainsi qu'un volume d'eau déminéralisée nécessaire pour être à la bonne consistance. Le peroxyde d'hydrogène est ensuite ajouté sur la pâte et le tout est mélangé environ une minute afin de répartir uniformément les réactifs chimiques. La pâte ainsi traitée est transférée dans un sac en polyéthylène hermétiquement fermé avant d'être placé dans un bain-marie à 85°C pendant 110 min. A la fin de la réaction, la pâte est pressée et lavée sur un verre fritté n°2 afin d'éliminer les produits chimiques résiduels. La liqueur de blanchiment et le gâteau de pâte sont conservés à 8°C ou congelés afin de déterminer leurs caractéristiques.

Les tableaux II et III décrivent respectivement les conditions de blanchiment conventionnel et alternatif de la pâte TMP d'épicéa.

Tableau II. Conditions du blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène de la pâte TMP d'épicéa

| P | |
|--|-----|
| H ₂ O ₂ (%) | 4,1 |
| NaOH (%) | 2,2 |
| DTPA (%) | 0,1 |
| Na ₂ SiO ₃ (solution considérée à 100% en masse) (%) | 0,7 |
| Consistance (%) | 30 |
| Température (°C) | 85 |
| Temps de réaction (min) | 110 |

Tableau III. Conditions des blanchiments alternatifs au peroxyde d'hydrogène de la pâte TMP d'épicéa à base de $Mg(OH)_2$ ou $MgCO_3$

| P | $Mg(OH)_2$ | $MgCO_3$ |
|-------------------------|------------|----------|
| H_2O_2 (%) | 4,1 | 4,1 |
| NaOH (%) | 1,0 | 1,0 |
| $Mg(OH)_2$ (%) | 0,75 | / |
| $MgCO_3$ (%) | / | 0,75 |
| DTPA (%) | 0,1 | 0,1 |
| Na_2SiO_3 (%) | 0,75 | 0,75 |
| Consistance (%) | 30 | 30 |
| Température (°C) | 85 | 85 |
| Temps de réaction (min) | 110 | 110 |

▪ **CTMP**

Le blanchiment de la pâte CTMP est réalisé en deux stades au peroxyde d'hydrogène noté P_1P_2 (Tableaux IV et V). La mise en œuvre de ces deux stades de blanchiment P_1P_2 est identique à celle décrite précédemment dans le cas du blanchiment de la pâte TMP. Cependant, à la fin de chacun des stades P_1P_2 , la pâte est centrifugée. Lors de la centrifugation, l'effluent est recyclé trois fois afin de colmater les éléments fins sur le matelas fibreux, puis une fraction de l'effluent est prélevée lors du dernier recyclage. Ces effluents sont conservés à 8°C ou congelés pour de futures analyses. A l'issue du stade P_2 , la pâte est lavée sur un bûchner n°2 afin d'éliminer les produits chimiques résiduels. Le gâteau de pâte ainsi formé est conservé à 8°C ou congelé afin de déterminer les caractéristiques de la pâte blanchie.

Tableau IV. Conditions de blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène de la pâte CTMP d'érable a) stade P_1 , b) stade P_2

| a) | P_1 | |
|----|-------------------------|-----|
| | H_2O_2 (%) | 2,2 |
| | NaOH (%) | 1,5 |
| | Na_2SiO_3 (%) | 1 |
| | Consistance (%) | 14 |
| | Température (°C) | 70 |
| | Temps de réaction (min) | 120 |

| b) | P_2 | |
|----|-------------------------|-----|
| | H_2O_2 (%) | 3,4 |
| | NaOH (%) | 1,7 |
| | Na_2SiO_3 (%) | 1,6 |
| | Consistance (%) | 20 |
| | Température (°C) | 70 |
| | Temps de réaction (min) | 120 |

Tableau V. Conditions des blanchiments alternatifs au peroxyde d'hydrogène de la pâte CTMP d'érable à base de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ ou $Ca(OH)_2$. a) stade P_1 , b) stade P_2

| a) | P_1 | $Mg(OH)_2$ | $MgCO_3$ | $Ca(OH)_2$ |
|----|-------------------------|------------|----------|------------|
| | H_2O_2 (%) | 2,2 | 2,7 | 2,2 |
| | $Mg(OH)_2$ (%) | 1,0 | / | / |
| | $MgCO_3$ (%) | / | 1,8 | / |
| | $Ca(OH)_2$ (%) | / | / | 1,5 |
| | Na_2SiO_3 (%) | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | Consistance (%) | 14 | 14 | 14 |
| | Température (°C) | 70 | 70 | 70 |
| | Temps de réaction (min) | 120 | 120 | 120 |

| b) | P_2 | $Mg(OH)_2$ | $MgCO_3$ | $Ca(OH)_2$ |
|----|-------------------------|------------|----------|------------|
| | H_2O_2 (%) | 3,4 | 4,4 | 3,4 |
| | $Mg(OH)_2$ (%) | 0,8 | / | / |
| | $MgCO_3$ (%) | / | 2,2 | / |
| | $Ca(OH)_2$ (%) | / | / | 1,7 |
| | Na_2SiO_3 (%) | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| | Consistance (%) | 20 | 20 | 20 |
| | Température (°C) | 70 | 70 | 70 |
| | Temps de réaction (min) | 120 | 120 | 120 |

II.1.2. Essai pilote

Le blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène de la pâte TMP d'épicéa (Tableau II) ainsi que les blanchiments optimisés à base de sources alternatives d'alcali (Tableau III) ont été réalisés à l'échelle semi-industrielle sur le pilote de blanchiment du Centre Technique du Papier (Figure 1). Dans le cadre de cette étude, les blanchiments ont été mis en œuvre sur l'équivalent de 50 kg de pâte sèche. La consistance des blanchiments a été quant à elle fixée à 20% pour éviter d'éventuels problèmes d'obstruction du pilote lorsque la pâte est acheminée dans le réacteur.

Initialement, la pâte écrue est stockée dans une cuve spécialement dédiée à cet effet, puis elle est convoyée vers la presse à double toile afin d'augmenter la consistance de la pâte avant l'étape de chélation ou de blanchiment. Les produits chimiques sont ensuite additionnés à la pâte dans le même ordre qu'à l'échelle du laboratoire. La pâte ainsi traitée est mélangée, déchetée puis introduite dans le réacteur. A la fin du temps de réaction, la pâte est diluée directement dans le réacteur afin de faciliter son extraction. Finalement, elle est renvoyée vers la presse à double toile afin d'éliminer les produits chimiques résiduels et augmenter sa consistance.

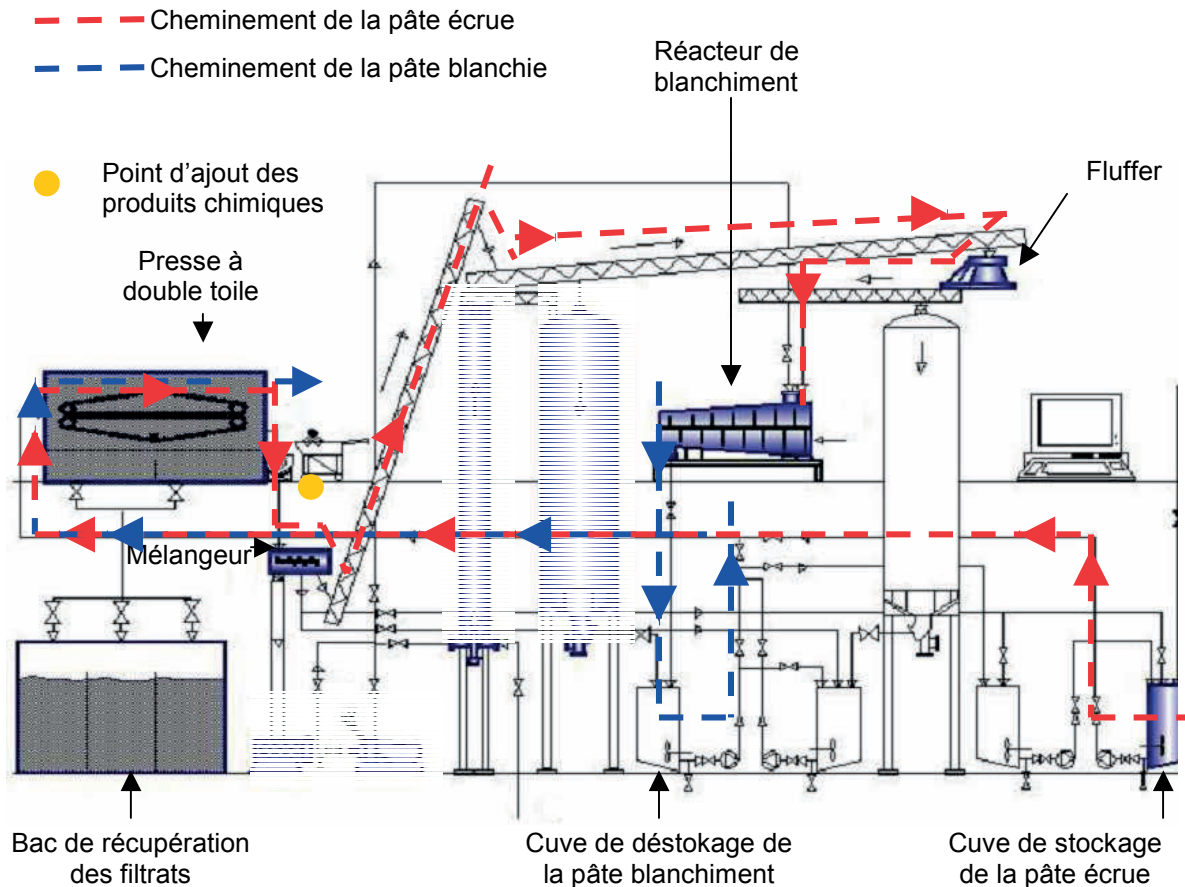


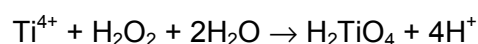
Figure 1 : Schéma du pilote de blanchiment du Centre Technique du Papier

II.2. Caractérisation des effluents de blanchiment

L'ensemble des analyses de caractérisation des effluents de chélation ou de blanchiment, a été réalisé sur les échantillons après filtration sur des filtres en fibres de verre de porosité 1,6 μm (GF/A, Whatman).

II.2.1. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel par colorimétrie

Le peroxyde d'hydrogène résiduel dans les effluents de blanchiment est dosé selon la méthode colorimétrique au chlorure de titane (IV) (TiCl_4) (Eisenberg 1943). Cette méthode repose sur la formation d'un complexe jaune résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions Ti^{4+} en milieu acide selon la réaction :



La formation du complexe de couleur jaune est immédiate et ce composé reste stable au moins 6 heures. Le dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel est effectué par spectrométrie à 410 nm et s'applique à des concentrations comprises entre 10^{-4} - 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Pour cette

analyse, l'absorbance des effluents de blanchiment à cette longueur d'onde a été systématiquement soustraite à la valeur obtenue lors du dosage

II.2.2. COT et CT

Le carbone organique total (COT) des effluents de blanchiment a été mesuré à l'aide du dispositif Shimadzu VCSN selon la norme ISO 8245 : 1999 ⁽¹⁾. Le principe de fonctionnement est basé sur l'oxydation du carbone organique total en CO₂ par combustion dans un four catalytique (Catalyseur : Platine) à haute température (680°C). Le dioxyde de carbone est quantifié directement par passage dans une cellule infrarouge. Au préalable, le carbone minéral (HCO₃⁻ et CO₃²⁻) est éliminé par acidification et par dégazage. Ce dispositif permet aussi de mesurer le carbone total (CT) qui englobe le carbone organique et minéral.

II.2.3. Analyse de la dégradabilité des effluents

II.2.3.a. Elimination du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène résiduel dans les effluents de blanchiment interfère dans la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la DCO récalcitrante (R-DCO) en réagissant avec le bichromate et dans la demande biologique en oxygène (DBO₅) et la R-DCO en produisant de l'oxygène au cours de sa décomposition. Pour s'affranchir de cette interférence, le peroxyde d'hydrogène est détruit par ajout de sulfite de sodium en quantité stœchiométrique. Un contrôle à partir de bandelettes semi-quantitatives Quantofix 25 (gamme 0,5-2,5 mg.L⁻¹) permet de vérifier que tout le peroxyde d'hydrogène a été éliminé.

II.2.3.b. DCO

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques et minérales dans une eau au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Elle est mesurée selon la norme ISO 15705 : 2002 ⁽²⁾ basée sur la méthode à petite échelle en tube fermé. Des tubes prêts à l'emploi spectroquant ® Merck de la gamme 300-3500 mg O₂.L⁻¹ ont été utilisés dans cette étude pour mesurer la DCO des effluents dilués au dixième suite à la l'élimination du peroxyde d'hydrogène. Les tubes ont été chauffés à 148°C pendant 2 heures dans un bloc chauffant CR 2200 WTW. Puis, les valeurs de DCO en mg O₂.L⁻¹ ont été lues directement par lecture sur un spectrophotomètre Photolab S12 WTW.

II.2.3.c. DBO₅

La DBO₅ est mesurée selon la norme ISO 5815-1 : 2003 ⁽³⁾ qui met en jeu la méthode par dilution et l'ensemencement avec apport d'allyl thio-urée. Elle représente la quantité d'oxygène consommée (mg O₂.L⁻¹) à 20°C et à l'obscurité pendant un temps donné, soit 5

jours dans cette étude, pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans un effluent. La quantité d'oxygène dans l'effluent a été mesurée à l'aide d'un compteur multi-paramètres portatif HQ30d et une sonde LDO101-01 (électrode de mesure de l'oxygène dissous par luminescence) Hach Lange.

II.2.3.d. DCO récalcitrante

L'analyse de la DCO récalcitrante (R-DCO) est un test de biodégradabilité qui consiste à mesurer l'évolution de la DCO d'un effluent à l'issue d'un traitement secondaire avec des boues activées en milieu aérobie. Ce test se déroule sur 24 heures, pour permettre d'atteindre un niveau de DCO minimum et stable correspondant à l'assimilation de la matière organique biodégradable (Bertaud et al. 2008).

Dans ce test, les boues activées proviennent du bassin d'aération des traitements secondaires de la station d'épuration de la papeterie Cascades à La Rochette (Savoie). Cette usine fabrique principalement des pâtes mécaniques, du papier et du carton et permet d'avoir des microorganismes adaptés à des effluents de même nature. Après prélèvement, les boues sont aérées pendant 24h afin qu'elles se stabilisent en phase endogène.

La concentration massique en matière en suspension (MES) des boues activées est déterminée en utilisant des filtres en fibres de verre de porosité 1,2 μm (GF/C, Whatman) selon la norme ISO 11923 : 1997 ⁽⁴⁾ et ajustée à 6 g.L^{-1} par dilution ou par centrifugation pour les concentrer.

Le test de biodégradabilité est réalisé sur 50 mL d'effluent exempt de peroxyde d'hydrogène et dont la DCO a été ramenée à 1000 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ auquel sont additionnés 50 mL de boues activées de concentration massique égale à 6 g.L^{-1} . Après mélange, la concentration massique des MES dans le volume réactionnel et la DCO de l'effluent à tester sont respectivement égales à 3 g.L^{-1} et 500 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$.

Le mélange est mis sous aération à l'aide d'un système de bullage et sous agitation sur une table d'agitation orbitale pour éviter la décantation des boues activées. Au bout de 24 heures, un minimum de 2 mL sont prélevés à l'aide d'une seringue stérile de 20 mL B-D®, plastipak® (Becton Dickinson) ou équivalente et filtrés à travers un filtre seringue jetable non stérile à membrane en acétate de cellulose (SFCA) de diamètre 25 mm et de porosité de 0,45 μm (Nalgène). La DCO est mesurée sur le filtrat à l'aide d'un tube de la gamme 50 - 500 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ spectroquant® (Merck). Un contrôle intermédiaire de la DCO au bout de 3 et 20 heures permet d'évaluer la cinétique de biodégradation de la matière organique. La DCO récalcitrante est déterminée au bout de 24h.

En parallèle un témoin négatif est réalisé avec de l'eau déminéralisée et permet d'étudier le comportement et l'évolution de la DCO des boues activées seules. Un témoin positif réalisé à partir d'une solution d'acétate de sodium à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ totalement biodégradable, permet d'évaluer le bon fonctionnement des boues activées.

La DCO récalcitrante en $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ est calculée selon la relation suivante :

$$R\text{-DCO}_{24} = \text{DCO}_i [(DCO_{24} - \text{DCO}_{24B})/\text{DCO}_0]$$

DCO_i = Demande chimique en oxygène initiale de l'effluent non dilué en $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$

DCO_{24} = DCO de l'effluent en présence de boues activées après 24 heures de traitement secondaire en milieu aérobie ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

DCO_{24B} = DCO du témoin négatif après 24 heures de traitement secondaire en milieu aérobie ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

DCO_0 = DCO de l'effluent en présence de boues activées avant biodégradation ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

II.2.3.e. Suivi de la respiration des boues activées

Le dispositif Strathtox® (Strathkelvin Instruments) permet de suivre la respiration des boues activées au cours de la biodégradation des effluents lors de l'analyse de la R-DCO.

Au cours de cette étude, le témoin négatif constitué de 50% de boues activées et de 50% d'eau est en phase endogène, c'est-à-dire que les bactéries sont privées de nutriments et ne disposent plus de l'énergie nécessaire à leur croissance. Cependant, la consommation d'énergie se poursuit afin d'assurer leur survie en puisant dans leur propre réserve cellulaire. C'est alors que le taux de respiration exprimé en $\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ est minimum. Lorsque les boues activées en phase endogène sont alimentées, en ajoutant une concentration suffisamment forte en nutriments, ce qui est le cas d'un mélange boues activées + effluents, alors le taux de respiration augmente fortement. La biodégradation sera ultime au bout d'un temps T lorsque la respiration atteindra le niveau de celle du témoin négatif.

L'éventuelle toxicité des effluents inhibera la respiration des boues activées, ce qui entraînera une réduction connexe du taux de biodégradation en comparaison avec le témoin positif constitué de boues activées + acétate de sodium (Non toxique et 100% biodégradable).

II.2.4. Dosage des matières extractibles du bois par chromatographie gazeuse

Les composés extractibles ont été quantifiés par chromatographie gazeuse avec une détection par ionisation de flamme (GC/FID). 10mL d'effluent filtrés sur des membranes en

fibres de verre de 1,5 μm (Millex AP20, Millipore) sont extraits avec 3 x 2 mL de méthyl terbutyl éther (MTBE) en présence de 4 étalons internes à 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ chacun dans le MTBE :

- L'acide hénéicosanoïque pour la quantification des acides gras et des acides résiniques,
- Le bétulinol pour l'analyse quantitative des stérols et des lignanes,
- Le cholestéryl heptadécanoate pour doser les stéryl esters,
- Le 1,3-dipalmitoyl-2-oleyl-glycérol pour les triglycérides.

L'extrait est ensuite concentré par évaporation à sec sous un flux d'azote avant d'être silylé en présence de 40 μL de pyridine, 160 μL de Bis(triméthylsilyl)trifluoro acétamide (BSTFA) et 40 μL de Triméthylchlorosilane (TMCS) pendant 1 heure à 70°C.

L'analyse a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (GC : HP 6890) équipée d'un injecteur de type « On column » (80°C (0,5 min) - 200°C/min - 340°C (18 min)), d'une colonne capillaire de type HP1 (L : 5 m, ϕ_{int} : 0,53 mm) et d'un détecteur FID (340°C). L'élution est réalisée à partir d'hélium (Q_{colonne} = 4 mL/min) avec une programmation de température du four : 100°C (1,5 min) - 12°C/min - 340°C (5 min). La quantification des extractibles a été réalisée à l'aide des standards silylés initialement à une concentration égale à 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans du MTBE :

- L'acide stéarique pour la quantification des acides gras
- L'acide iso-pimarique pour les acides résiniques,
- Le stigmastérol dans le cas des stérols,
- Le matairésinol pour l'analyse quantitative des lignanes,
- Le cholesteryl oléate pour doser les stéryl esters,
- La trioléine pour les triglycérides.

II.2.5. Analyse quantitative de la lignine par spectroscopie ultraviolette

L'analyse quantitative de la lignine dissoute dans un effluent a été réalisée par spectrométrie ultraviolette (UV) à 280 nm à l'aide du dispositif Jasco V-630. Les échantillons doivent être préalablement extraits au MTBE afin d'éliminer les lignanes qui ont une structure proche de celle de la lignine et qui sont donc susceptibles d'induire des interférences spectroscopiques. Une solution de « milled wood lignin » (MWL) solubilisée dans un mélange constitué de 80% en volume de méthanol et 20% d'une solution d'hydroxyde de sodium à pH = 9 est utilisée pour la calibration.

II.2.6. Dosage des carbohydrates par chromatographie ionique

L'analyse des carbohydrates dans un effluent est réalisée par chromatographie ionique (CI) après une hydrolyse acide. Cette méthode est basée sur le protocole développé par Seaman et al. (1954) et adapté aux effluents liquides par l'institut technologique Forêt, Cellulose, Bois-construction Ameublement (FCBA) (norme TAPPI T249 om-85).

L'hydrolyse est réalisée sur 20 mL de l'échantillon à analyser en présence de 720 μL d'acide sulfurique à 12 mol.L^{-1} (72% en masse) pendant 1 heure à 121°C dans un autoclave (Pression = 2,05 bar).

Après l'hydrolyse acide, l'échantillon est passé sur une cartouche d'extraction en phase solide (SPE) chromofix® PS- H^+ (Macherey-nagel) afin d'éliminer les ions Na^+ , HCO_3^- potentiellement présents dans l'effluent et pouvant interférer dans l'analyse par CI.

L'analyse a été réalisée sur un dispositif Dionex DX500 équipé d'un passeur d'échantillon AS50 ($V_{\text{inj}} = 20 \mu\text{L}$), d'un module four AS50 (30°C), d'une pompe à gradient GP50 ($Q = 1 \text{ mL/min}$) et d'un détecteur par ampérométrie pulsée (ED50 à gradient de potentiel appliquée). Les carbohydrates ont été séparés sur un ensemble précolonne (4x50 mm) - colonne CarboPac PA10 (4x250 mm) et ont été élués par un gradient d'éluion à partir d'eau ultra pure (A) et d'une solution de NaOH à 150 mmol.L^{-1} (B) (A : 97%, B : 3% (0 à 28 min) ; A : 10%, B : 90% (28 à 34 min) et A : 97%, B : 3% (34 à 45 min)). La quantification a été réalisée en présence d'un étalon interne, le fucose à 10 mg.L^{-1} à l'aide de standards de glucose, galactose, xylose, mannose et d'arabinose à 25 mg.L^{-1} .

II.2.7. Spectre UV-visible

Les spectres UV-visible des effluents de blanchiment ont été mesurés entre 200 nm et 400 nm à l'aide du spectrophotomètre Jasco V-630.

II.2.8. Fluorescence

Les analyses de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence Varian Cary Eclipse de Agilent constitué d'une lampe au xénon comme source d'excitation. Les spectres d'émission ont été recueillis entre 280 nm et 500 nm pour des longueurs d'onde d'excitation entre 250 nm et 350 nm avec une incrémentation de 10 nm. Les matrices d'excitation-émission ont par la suite été reconstituées à l'aide du logiciel Surfer 8.0.20.0 par obtenir les spectres de fluorescence en 3D.

II.2.9. HPSEC/UVA - fluorescence - COD

II.2.9.a. Préparation de l'échantillon

Avant l'analyse chromatographique, les échantillons ont été neutralisés ($\text{pH} = 6-7,5$), le peroxyde a été éliminé et le COT a été ajusté à une valeur inférieure ou égale à 100 mg C.L^{-1} . Enfin, les échantillons ont été filtrés sur des filtres en fibres de nylon de porosité égale à $0,22 \mu\text{m}$.

II.2.9.b. Description du dispositif HPSEC/UVA-fluorescence-COD

Le dispositif de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) employé pour réaliser des analyses de chromatographie à exclusion stérique (SEC) est un Shimadzu LC20A équipé d'une pompe LC-20AD, d'un passeur automatique SIL-20A et d'un module four de la colonne CTO-20AC. La colonne employée est une TSK-GEL G3000SW avec 10 μ m de résine Toyopearl® SW (longueur : 30 cm, diamètre interne : 7,5 mm). Cette colonne est associée à une colonne de garde TSK-GEL SW de longueur égale à 7,5 cm et de même diamètre interne que la colonne principale. Les colonnes sont stabilisées à une température de 30°C.

La phase mobile pour les analyses HPSEC est préparée avec un tampon phosphate en utilisant une solution à 24 mmol.L⁻¹ de NaH₂PO₄, une autre solution de Na₂HPO₄ à 16 mmol.L⁻¹ et du Na₂SO₄ à 25 mmol.L⁻¹ pour obtenir un pH égal à 6,8 et une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹. L'éluant est automatiquement dégazé en utilisant une unité Shimadzu DGU-20A. Le débit est fixé à 0,8 mL/min et les volumes d'injection sont de 50, 100 ou 200 μ L selon la concentration de l'échantillon.

Les chromatogrammes d'absorption ultraviolette (UVA) sont obtenus grâce à un détecteur à barrette de diodes Shimadzu SPD-M20A. Tous les spectres ont été enregistrés entre 200 et 600 nm.

Chaque échantillon a été injecté en duplicata afin d'obtenir deux chromatogrammes de fluorescence à l'aide du détecteur Shimadzu RF-10AXL. La première analyse chromatographique donne lieu à une détection du couple de fluorescence suivante : 280 nm (excitation) - 330 nm (émission). Le duplicata fait appel à la détection du couple 330 nm (excitation) - 440 nm (émission).

Un détecteur de carbone organique dissous (COD) basé sur l'oxydation UV/persulfate des matières organiques est mis en ligne à la sortie du détecteur de fluorescence. L'éluant sortant du détecteur de fluorescence à un débit de 0,6 mL/min est dans un premier temps acidifié avec de l'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ à un débit de 1 mL/min afin de transformer le carbone inorganique en dioxyde de carbone (CO₂). Le CO₂ formé est ensuite éliminé par dégazage sous argon. Les composés organiques sont ensuite oxydés avec du persulfate de potassium à 40 g.L⁻¹ à un débit de 0,3 mL/min en présence de lumière UV. Le dioxyde de carbone formé lors de l'oxydation de la matière organique est dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium à 1,67 mol.L⁻¹ soit 420 μ S.cm⁻¹ à un débit de 2,5 mL/min pour former des ions hydrogénocarbonates (HCO₃⁻). Le détecteur de conductivité Shimadzu CDD-10AVP est employé pour quantifier ces ions HCO₃⁻. La cellule de conductivité est thermostatée dans

le module four de la colonne à 30°C. Une solution d'hydrogénophthalate de potassium avec de l'acide sulfurique à 5 mmol.L⁻¹ est utilisée comme standard de quantification de la détection du carbone organique. Une courbe de calibration est employée pour quantifier le carbone organique jusqu'à une concentration de 50 mg C.L⁻¹ avec une incertitude de 1,5 mg C.L⁻¹ et une limite de détection de 1,7 mg C.L⁻¹ (intervalle de confiance : 95%). Chaque échantillon est injecté deux fois, ce qui permet de vérifier la répétabilité du chromatogramme COD. Le rendement d'oxydation par UV/persulfate est contrôlé par comparaison entre l'intégrale de la surface du chromatogramme COD corrigé du facteur de dilution et la mesure de COT de l'échantillon obtenu avec l'appareil Shimadzu TOC-VCSN. Ce rendement d'oxydation pour l'ensemble des échantillons de matière organique dans les effluents de blanchiment est toujours compris entre 85 et 105%.

Pour chaque détecteur, le volume mort apparent V₀ et le volume totale de la colonne apparent V_p ont été déterminés en utilisant le bleu de dextran (2000kDa) et l'acétone (60 Da), respectivement. Un coefficient de distribution a été calculé en normalisant les paramètres d'élution sur chaque chromatogramme, grâce à la relation suivante :

$$K_{av} = (V_e - V_0) / (V_p - V_0)$$

Où V_e = Volume d'élution du soluté

La masse moléculaire moyenne en masse (M_w) est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$M_w = \frac{\sum(h_i \cdot M_i)}{\sum h_i}$$

h_i = hauteur du chromatogramme pour un volume d'élution i

M_i = masse moléculaire pour un volume d'élution i

Un ensemble hétérogène de composé d'étalonnage est utilisé pour estimer l'équation d'étalonnage. Tous ces composés : l'acide gallique (170 Da), le phosphate de pyridoxal (265 Da), le sucrose (342 Da), l'acide déoxycholique (415 Da), l'acide taurocholique (538 Da), le dextran 1000 (1000 Da), la cyanocobalamine (1355 Da), le polystyrène sulfonate de sodium (PSS 1400) (1400 Da), l'acide tannique (1700 Da), le PPS 4300, le dextran 5000, le PPS 6800, le dextran 12000, le PPS 13000, la ribonucléase A (13700 Da), le PPS 17000, le chymotrypsinogène A (25000 Da), le PPS 32000, l'ovalbumine (43000 Da), le PPS 49000, l'albumine de sérum bovin (67000 Da), le PPS 77000 et la gammaglobuline (169000 Da)

sont dilués dans la solution d'éluion à des concentrations entre 15-35 mg C.L⁻¹. La relation obtenue entre M_w et K_{av} est :

$$\log (M_w) = 5,41 - 3,41 K_{av} \quad (r^2 = 0,94)$$

II.2.10. Dosage des cations métalliques

Le dosage des cations métalliques des éléments dissous ou particulaires dans un effluent est réalisé par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) avec le spectromètre Horiba - Jobin Yvon Jy 2000 selon la norme ISO 11885 : 2007 ⁽⁵⁾.

II.3. Caractérisation de la pâte à papier

II.3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'une pâte à papier sont déterminées par un ensemble de caractéristiques clés telles que la main, l'indice de rupture, l'indice de déchirement, etc, mesurées selon des normes ISO. Pour cela, la pâte à papier est désintégrée dans l'eau à l'aide d'un appareil Lhomargy selon la norme ISO 5263-2 : 2004 ⁽⁶⁾. Ensuite, des formettes sont réalisées sur l'appareil automatique Rapid Köthen - sheet former, PTI Laboratory Equipement selon la norme ISO 5269-2 : 2004 ⁽⁷⁾. La masse de chaque formette est ajustée à 2,38 g (soit 75 g/cm²) afin d'être en conformité avec la norme ISO 5270 : 1998 ⁽⁸⁾. Finalement, les formettes sont conditionnées sous une atmosphère standardisée (23°C et 50% d'humidité relative) pendant une journée selon la norme ISO 187 : 1990 ⁽⁹⁾ avant les essais physiques permettant de déterminer les propriétés mécaniques de la pâte.

II.3.1.a. La main

La main est mesurée selon la norme ISO 534 : 2011 ⁽¹⁰⁾. Elle représente le volume massique en cm³. g⁻¹ de la feuille et est calculée à l'aide du rapport de l'épaisseur sur le grammage.

II.3.1.b. L'indice de rupture

L'indice de rupture est déterminé selon la norme ISO 1924-2 : 2008 ⁽¹¹⁾ (Méthode à gradient d'allongement constant). L'indice de rupture est le rapport de la résistance par traction en kN.m⁻¹ sur le grammage en g.m⁻².

II.3.1.c. L'indice de déchirement

La résistance au déchirement est mesurée en respectant la norme ISO 1974 : 1990 ⁽¹²⁾ selon la méthode Elmendorf. Il représente le rapport de la résistance au déchirement amorcé en mN sur le grammage de la feuille.

II.3.2. Propriétés optiques

Trois caractéristiques définissent les propriétés optiques d'une pâte à papier :

II.3.2.a. La blancheur

La blancheur ISO repose sur la mesure du facteur de réflectance intrinsèque diffuse R_{∞} , à la longueur d'onde effective de 457 nm, sur une liasse de feuilles assez épaisse pour être opaque. Elle est mesurée sur des formettes de pâte sèche réalisées avec de l'eau déminéralisée selon la norme ISO 3688 : 1999 ⁽¹³⁾. La blancheur est ensuite déterminée sur le spectrophotomètre Colour Touch 2 model ISO, Technidyne selon la norme ISO 2470-2 : 2008 ⁽¹⁴⁾ avec l'illuminant D65 qui reproduit des conditions de lumière du jour extérieure.

II.3.2.b. L'opacité

L'opacité (en %) est déterminée selon la norme ISO 2471 : 1998 ⁽¹⁵⁾ basée sur la méthode de réflexion en lumière diffuse.

II.3.2.c. Les coefficients d'absorption et de diffusion

Les coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière sont mesurés selon la norme ISO 9416 : 2009 ⁽¹⁶⁾ basée sur la théorie de Kubelka-Munk. Le coefficient de diffusion (s) correspond à la fraction du flux de lumière qui est rétro-diffusée au cours de la traversée d'une couche infinitésimale du matériau. Le coefficient d'absorption (k) correspond, quant à lui, à la fraction du flux lumineux qui est absorbée. Les valeurs de k et s ont été directement mesurées à partir de formettes sur un spectrophotomètre Technidyne Color Touch.

II.3.3. Morphologie des fibres

L'analyse de la morphologie des fibres est effectuée en utilisant un analyseur MorFi (TechPap, France) sur l'équivalent de 2 g secs d'échantillon de pâte à papier. Les fibres, en suspension dans l'eau, passent dans une veine de mesure où un système optique composé d'une source de lumière et d'une caméra CDD (CDD : Charge-coupled device) haute résolution permet l'acquisition des images de fibres qui sont immédiatement traitées par un ordinateur (3000 fibres visualisées par analyse de 2 minutes). Les principales

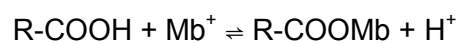
caractéristiques morphologiques mesurées par l'appareil MorFi sont : Les longueurs et largeurs des fibres, la masse linéique, l'indice de courbure et le taux d'éléments fins.

II.3.4. Composition chimique

La composition chimique de la pâte à papier a été déterminée à partir de 4 mesures globales.

II.3.4.a. Dosage des groupes carboxyles au bleu de méthylène

Le dosage des groupements carboxyles dans la pâte à papier est réalisé selon la méthode au bleu de méthylène décrite par Davidson (1947). Elle repose sur la réaction d'échange d'ions schématisée par la réaction suivante :



où Mb^+ est le cation du bleu de méthylène

La consommation en bleu de méthylène après le temps de réaction est déterminée par spectrophotométrie à 664 nm.

L'analyse a été réalisée sur l'équivalent de 10 à 15 mg de pâte sèche et broyée mélangés à 25 mL de tampon borate à 0,2 mol.L⁻¹ (pH = 8,5) et 25 mL de bleu de méthylène à 0,94 mol.L⁻¹. Après 1 heure d'agitation à l'obscurité, la suspension est filtrée sur des filtres en fibres de verre de porosité 1,6 µm (GF/A, Whatman) et diluée au 1/10^{ème} en présence 10% d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹. L'absorbance est mesurée à 664 nm sur un spectrophotomètre et le résiduel de bleu de méthylène est déterminé à partir d'une courbe d'étalonnage préparée dans les mêmes conditions que l'échantillon. La quantité de groupements carboxyles (en millimoles pour 100 g de pâte sèche) est donnée par la formule suivante (Herrick 1983) :

$$\text{COOH (mmol g}^{-1}\text{)} = (7,5 - \text{Mb}_{\text{na}}) 0,00313 \text{ w}^{-1}$$

Où Mb_{na} représente le bleu de méthylène (mg) qui n'a pas réagit et w est la masse de pâte sèche (g).

II.3.4.b. XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet de caractériser la composition chimique de surface des fibres d'une pâte à papier. L'appareil utilisé est le modèle XR3E2 de Vacuum Generators. Il est constitué d'une chambre d'analyse sphérique sous ultra-vide (10⁻¹⁰ mbar) dans laquelle se trouve un support mobile d'échantillons, une source X, et un analyseur de photoélectrons. La source X utilisée est de type MgKα à 1253,6eV. Les analyses ont été

effectuées avec un angle de 90° entre la surface de l'échantillon et l'analyseur. La profondeur d'analyse est alors maximale et elle est de l'ordre de 3λ (9 nanomètres). La décomposition du pic du carbone C_{1s} a été mise en œuvre après soustraction du fond selon un algorithme de type Shirley, avec un ratio Gaussien-Lorentzien de 90-10% et une bande à mi-hauteur de $1,7 \pm 0,1\text{eV}$. Les déplacements chimiques utilisés pour la décomposition du pic C_{1s} ont été tabulés à 285eV.

II.3.4.c. Analyse des ions métalliques

L'analyse des ions métalliques dans la pâte à papier est réalisée sur l'équivalent de 0,3 g de pâte sèche. Cette masse exacte de pâte est placée dans une bombe de minéralisation, en présence de 5 mL de HNO₃ à 67% et 2 mL de HCl à 37% en masse. L'échantillon est minéralisé à l'aide d'un four à micro-ondes de type Microwave 3000 Anton Paar. Finalement, les éléments souhaités sont dosés par ICP-OES (Cf. analyse des cations métalliques dans un effluent).

II.3.4.d. Microanalyse X

Les microanalyses X ont été réalisées avec un spectromètre à dispersion d'énergie couplé avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM 6400. Ces analyses ont été mises en œuvre sur chacune des faces du papier et sur section transversale de la feuille (après métallisation avec du carbone) afin d'avoir le spectre énergétique, et par conséquent la composition chimique en un point précis de la feuille de papier. Les micrographies ont été effectuées avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (Mode composition) permettant de visualiser les constituants du papier à tenant compte de leur composition chimique. Les composés organiques apparaissent en foncé tandis que les substances minérales se manifestent en clair.

II.4. Caractérisation de la lignine de la pâte à papier

II.4.1. Lignine Klason

La lignine Klason se définit comme étant la lignine acido-insoluble dans un bois ou une pâte. Elle est mesurée selon la norme TAPPI T222 om-88. Cette méthode standard est basée sur une hydrolyse acide suivie par un dosage gravimétrique de la lignine.

L'hydrolyse est réalisée sur l'équivalent de 1 g de pâte sèche et broyée en présence de 20 mL d'acide sulfurique à 72% en masse. Le mélange est laissé en contact pendant 2 heures avec une agitation toutes les 15 min pour favoriser l'imprégnation totale. A l'issue des 2 heures, le mélange est mis à reflux pendant 4 heures après dilution avec 770 mL d'eau. La

solution est ensuite filtrée sur filtre en fibre de verre de porosité 1,6 µm (GF/A, Whatman) préalablement tarés après étuvage à 105°C. Le filtre est ensuite placé à l'étuve à 105°C pendant 24 heures avant d'être pesé.

Le taux de lignine dans la pâte est alors déterminé selon l'équation suivante :

$$\text{Lignine (\%)} = 100 \times (m_1 - m_2) / W$$

m_1 = masse du filtre après filtration (g)

m_2 = masse du filtre avant filtration (g)

W = masse de pâte sèche

II.4.2. Thioacidolyse

La matière lignocellulosique est mise en présence avec 10 mL d'un réactif contenant 2,5 mL trifluorure de bore (BF₃) et 10 mL l'éthanethiol dans 100 mL de dioxane. Ce réactif permet de convertir par solvolysse à 100°C pendant 4h les unités arylglycérol-β-aryl éther de la lignine en S-benzylthioacétate. La lignine subit donc une dépolymérisation chimique dans un acide de Lewis utilisant l'éthanethiol comme agent nucléophile. La thioacidolyse permet la rupture spécifique des liaisons alkyl aryl éther (β-O-4) des lignines. Les monomères libérés par cette réaction de dégradation sont analysés en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) selon la méthode publiée par Lapierre et al. en 1986. Pour cette analyse, l'hydrolysate est extrait avec du dichlorométhane (3 x 30 mL de CH₂Cl₂) en présence d'un étalon interne (n-docosane (C₂₂)). L'extrait est ensuite concentré par évaporation à sec sous pression réduite à 40°C avant d'être repris dans 0,5 à 1 mL de CH₂Cl₂ et silylé avec 10 µL à 50 µL du thioacidolysate, 100 µL de bis-triméthyl-silyl-trifluoro-acetamine (BSTFA) et de 10 µL de pyridine pendant 12h à température ambiante.

L'analyse des monomères est réalisée par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un injecteur fonctionnant en mode split/splitness (280°C), d'une colonne Supelco BB1 (L : 30 m φ_{int} = 0,25 mm, film de 0,25 µm) et d'un détecteur SM (270°C) en impact électronique (ions détectés entre m/z 50 et 650). L'élution est effectuée à partir d'hélium (Q_{colonne} = 1mL/min) avec une programmation en température du four : 40 à 160°C (à + 30°C/min), puis 160 à 260°C (à + 2°C/min) puis température finale maintenue 10 minutes.

II.4.3. Analyse des groupements carbonyles de la lignine

II.4.3.a. Extraction de la lignine

Il existe plusieurs méthodes pour extraire la lignine d'une pâte :

- L'extraction par hydrolyse enzymatique (Yamasaki et al. 1981),
- L'extraction par hydrolyse acide (Gellerstedt et al. 1994).

L'extraction par hydrolyse acide présente généralement un moins bon rendement que l'extraction enzymatique. Néanmoins, la lignine ainsi isolée ne contient ni protéine ni hydrate de carbone contrairement à la lignine obtenue après extraction par hydrolyse enzymatique. C'est pourquoi, l'extraction par acidolyse a été choisie.

Le principe consiste à couper les liaisons lignine-hydrates de carbone puis à solubiliser la lignine dans le solvant approprié.

Cette hydrolyse a été réalisée sur 25 g de pâte émiétée et préalablement débarrassée de des extractibles par extraction à l'ASE (Accelerated Solvent Extractor) avec un mélange composé de 95:5 (v:v) d'acétone et de dichlorométhane. La pâte est mélangée avec 750 mL d'un mélange dioxane-eau 82:18 (v:v) acidifiée à une concentration d'acide chlorhydrique égale à 0,074 mol.L⁻¹ et portée à reflux pendant 2 h sous flux d'azote. Après filtration sur un creuset n°4, le résidu de pâte est lavé 2 fois avec 250 mL du mélange dioxane-eau 82:18 non acidifié et le filtrat est mis sous vide au Rotavapor jusqu'à l'évaporation totale du dioxane. La solution est laissée une nuit au réfrigérateur afin de favoriser la précipitation de la lignine. La lignine est récupérée par centrifugation puis lavée et séchée sous vide.

Dans ce protocole, le traitement acide peut altérer la structure de la lignine. En effet, il est probable que certaines des liaisons éthers de type β-aryle, α-aryle, α-alkyle soient rompues au cours du traitement acide conduisant à un enrichissement de la lignine en groupements phénoliques libres et en cétones sur les chaînes aliphatiques (Lundquist 1976). De plus, il a été démontré que les structures de type quinone sont altérées lors de l'extraction de la lignine en milieu acide (Brogdon et al. 2004). Etant donné que l'objectif est de quantifier les groupements carbonyles de la lignine, l'hydrolyse acide a été réalisée à une concentration en acide chlorhydrique la plus faible possible mais suffisante pour assurer l'extraction de la lignine.

II.4.3.b. Dosage des fonctions carbonyles de la lignine par RMN ¹⁹F

La méthode consiste à marquer les groupes carbonyles de la lignine avec. une hydrazine fluorée afin de former une hydrazone (Sevillano et al. 2001) selon la réaction décrite figure 2.

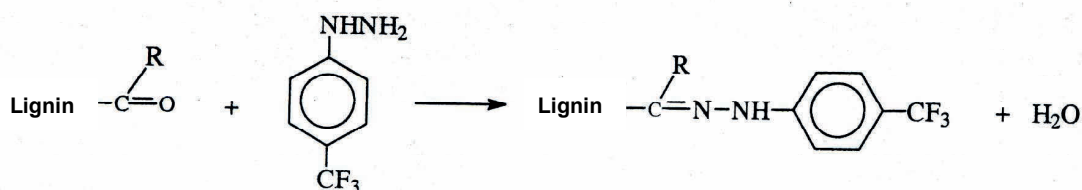


Figure 2 : Dérivation des fonctions carbonyles de la lignine en hydrazone fluoré

La réaction de dérivation a été réalisée sur 100 mg de lignine solubilisée dans un mélange de 4 mL de diméthylformamide (DMF), 1 mL d'eau déminéralisée et trois gouttes d'acide orthophosphorique. Après dissolution complète, 100 mg de 1-(4-trifluorométhyl)-phénylhydrazine sont introduits dans le milieu réactionnel, et le mélange est laissé à l'abri de la lumière pendant 24 heures. La lignine dérivée est précipitée dans environ 200 mL d'eau froide déminéralisée, puis récupérée par centrifugation, lavée et séchée à l'étuve à une température de 40°C.

La lignine fluorée est ensuite analysée par RMN ^{19}F en se basant sur l'intégration du signal par rapport à un étalon interne (3 fluoro-4-hydroxybenzoïque). L'analyse de ^{19}F RMN est réalisée sur 50 mg de lignine dérivée dissous dans 0,7 mL de diméthylsulfoxyde- d_6 (DMSO- d_6) en présence de 3,3 mg d'étalon interne. Les spectres ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 300,12 selon les paramètres suivants :

- Fréquence du proton (découpleur) = 300,12 MHz
- Fréquence du fluor (émetteur) = 282,39 MHz
- Largueur de la fenêtre spectrale = 100 ppm
- Centre de la fenêtre spectrale = 60 ppm
- Nombre de balayage = 150
- Délai de relaxation du fluor = 10s
- Pulse de l'émetteur fluor à 90° = $8\mu\text{s}$
- Temps d'acquisition = 1,16 s
- Découpleur (préparation, évolution, acquisition) = Découplage CPD/BB du proton pendant l'acquisition
- Nombre de points pour l'acquisition des données en précession libre (FID) = 64 K pts (K = kilo x 1000 soit 64000 pts)
- Multiplication par exponentielle avant la transformée de Fourier = 0,5Hz
- Nombre de points pour le traitement de la transformée de Fourier = 64 K pts

II.5.Vieillessement accélérée à la lumière

Le vieillissement accéléré des formettes de blancheur à la lumière a été mise en œuvre grâce à un appareil Suntest G CPS Heraeus, équipé d'une source au xénon. L'appareil est équipé de filtres UV-visible et infrarouge qui éliminent toutes les longueurs d'onde sauf entre 300-400 nm. Ainsi, ce dispositif permet d'étudier la stabilité de la blancheur des formettes dans des conditions simulant la lumière naturelle du jour.

II.6. Oxydation avancée par traitement H₂O₂/UV

II.6.1. Description du réacteur photochimique

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un réacteur photochimique équipé d'une lampe basse pression à vapeur de mercure (Figure 3). Ce réacteur de laboratoire est caractérisé par :

- Paroi du réacteur : Verre borosilicaté
- Epaisseur annulaire : 1,67 cm
- Volume de solution irradiée : 250 mL
- Homogénéisation de la solution : Agitation magnétique
- Régulation en température : 18 +/- 1°C

Les caractéristiques de la lampe, quand à elle, sont :

- Lampe basse pression à vapeur de mercure (GERMIREX, 15W électrique)
- Rayonnement monochromatique : 253,7 nm.
- Hauteur plongeante de la lampe dans la solution à irradier : 11 cm.

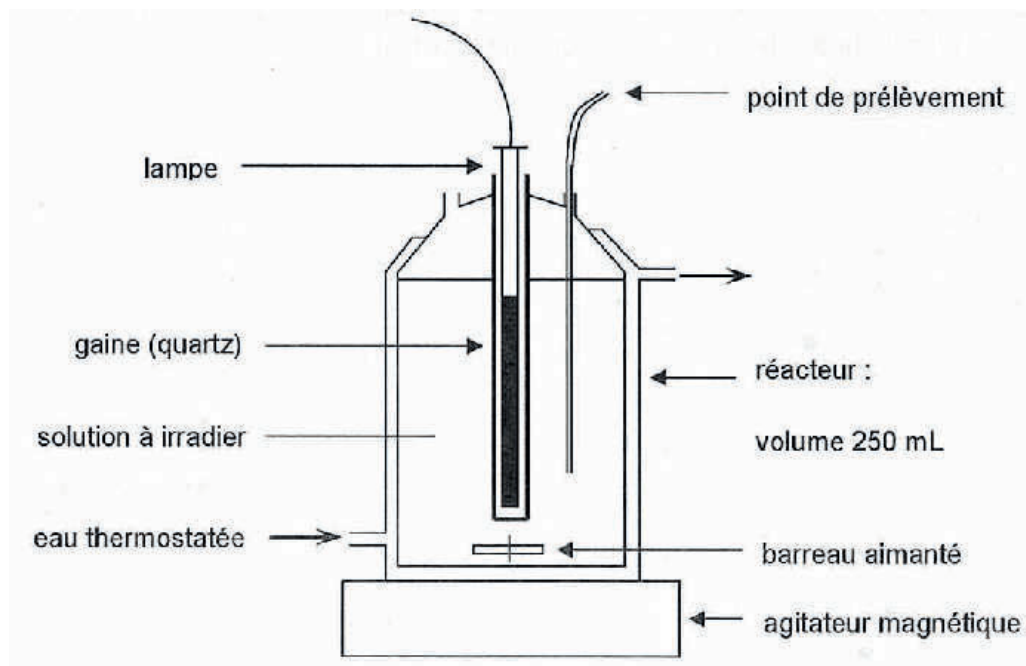
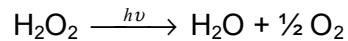


Figure 3 : Schéma du réacteur photochimique

II.6.2. Puissance photonique de la lampe

Le flux photonique incident a été déterminé en laboratoire par actinométrie à l'aide du peroxyde d'hydrogène selon le protocole décrit par Nicole et al. (1990).

Le peroxyde d'hydrogène se photolyse selon la réaction photochimique suivante :



Pour des intensités lumineuses suffisamment élevées permettant de négliger les réactions secondaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène, la vitesse de photolyse est directement reliée au flux photonique absorbé :

$$-\frac{\partial [\text{H}_2\text{O}_2]}{\partial t} = \frac{\Phi P_a}{V}$$

Où : Φ = Rendement quantique de photolyse du H_2O_2 ($\Phi = 1$ à 253,7 nm et à 20°C)

P_a = Flux photonique absorbé par la solution à 253,7 nm ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$)

V = Volume de la solution irradiée = 0,250 L

Pour des solutions diluées en peroxyde d'hydrogène (absorbance $\leq 0,1$), la vitesse de photolyse du peroxyde d'hydrogène peut s'écrire selon l'équation simplifiée suivante :

$$-\frac{\partial [\text{H}_2\text{O}_2]}{\partial t} = \frac{\Phi P_a}{V} = \frac{2,3 \varepsilon l \Phi P_0}{V} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Avec P_0 = Flux photonique incident à 253,7 nm ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$)

ε : coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène ($\varepsilon_{253,7} = 18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l : épaisseur annulaire ($l = 1,67 \text{ cm}$)

L'intégration de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = - \frac{2,3 \varepsilon l \Phi P_0}{V} t = - kt$$

Le coefficient directeur de la droite permet de calculer au flux photonique incident (Figure 4) :

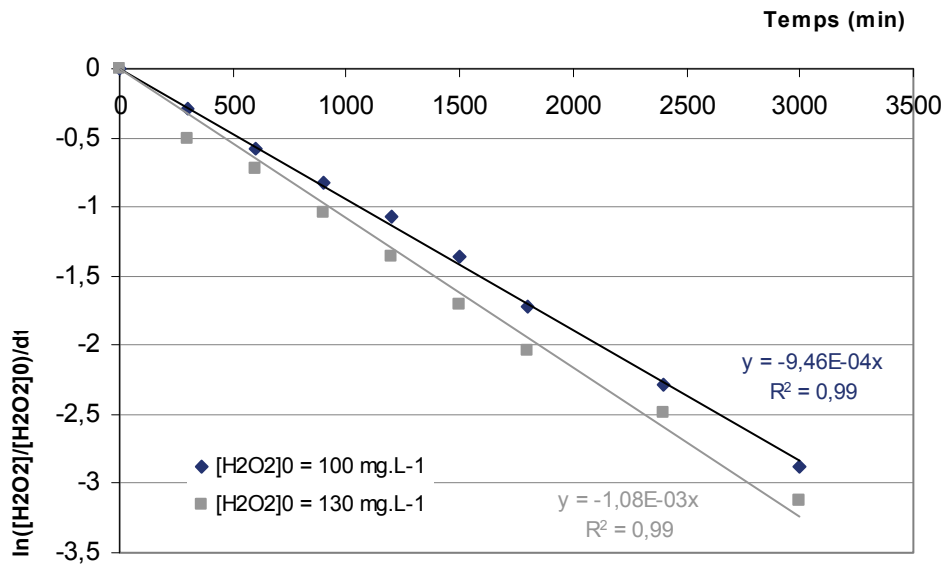


Figure 4 : Représentation de $d(H_2O_2)/dt$ en fonction du temps

Le flux photonique calculée pour nos conditions d'irradiation est de $P_0 = 3,53 \cdot 10^{-6}$ Einstein.s⁻¹ soit une puissance émise de 1,67 W.

RESULTATS

PARTIE 1

Réduction de l'impact environnemental par l'usage d'alcalis alternatifs lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes thermomécaniques

Savoye, L., Meyer, V., Petit-Conil, M.

Article publié dans la revue de l'ATIP, Vol. 65, n° 1 de Février - Mars 2011

Une partie de cette étude a été présentée et publiée lors de l'International Mechanical Pulping Conference (IMPC) qui s'est tenue à Sundsvall en Suède du 31 mai au 4 juin 2009. Ces travaux ont alors remporté le Keith Kirkpatrick Award qui récompense le jeune chercheur ayant réalisé la meilleure contribution lors de la conférence sur la base de critères d'innovation et de qualité.

L'ensemble de ces travaux a aussi été présenté lors du Symposium Water and Environmental Technology au centre Paper Technology Specialists (PTS) à Munich en Allemagne qui s'est tenue le 10 et 11 novembre 2011.

Dans l'industrie papetière, la réglementation environnementale est un facteur clé, à l'origine du développement de nouvelles technologies. Ces procédés alternatifs ont pour but de minimiser le relargage de déchets dans l'environnement. L'utilisation d'une source d'alcali forte, telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH), au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) des pâtes thermomécaniques (TMP) a pour inconvénient majeur de solubiliser certains composés du bois. Or, ces matières organiques dissoutes induisent de fortes valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) dans les effluents de blanchiment. Plusieurs études ont démontré qu'il était possible de substituer l'hydroxyde de sodium par des composés tel que l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂), le carbonate de magnésium (MgCO₃) ou l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂). La première partie de cette étude vise à évaluer les conséquences du remplacement de l'hydroxyde de sodium par ces nouvelles sources d'alcali lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène d'une pâte TMP d'épicéa. L'objectif majeur est de définir les conditions optimales afin de réduire la DCO, et particulièrement la DCO récalcitrante (R-DCO) dans les effluents de blanchiment tout en conservant la blancheur finale ciblée.

Les expériences menées dans cette étude ont prouvé qu'il était impossible de remplacer totalement l'hydroxyde de sodium par une source alternative d'alcali sans perte de blancheur. Néanmoins, les mélanges de NaOH et de Mg(OH)₂ ou de MgCO₃ ont permis d'atteindre la même blancheur cible (75% ISO) que le blanchiment conventionnel tout en induisant une diminution significative de la DCO dans les effluents. Un plan d'expérience a contribué à optimiser les conditions de blanchiment de manière à obtenir la blancheur visée, pour une R-DCO minimale. La source alcaline optimale était la suivante : 1% de NaOH par rapport à la masse de pâte sèche, 0,75% de silicate de sodium (Na₂SiO₃) et 0,75% de Mg(OH)₂ ou de MgCO₃. Dans ces conditions, la DCO a été réduite de 26 et 31%, respectivement, pour les blanchiments au peroxyde d'hydrogène à base de Mg(OH)₂ et MgCO₃ en comparaison avec le blanchiment conventionnel. De plus, seulement 10 et 8 kg O₂.t⁻¹ de R-DCO ont été générés au cours des procédés de blanchiment à base de Mg(OH)₂ et MgCO₃ contre 13,3 kg O₂.t⁻¹ lors d'un blanchiment conventionnel. Ces résultats prometteurs à l'échelle du laboratoire ont été validés avec succès sur un pilote de blanchiment de capacité semi-industrielle. Des tests avec des produits chimiques industriels ont mis en évidence l'importance relative de la pureté de la source d'alcali à base de magnésium sur l'efficacité de blancheur. Ces essais ont confirmé que le carbonate de magnésium était le meilleur substitut de l'hydroxyde de sodium. Ce blanchiment pilote au peroxyde d'hydrogène à base de MgCO₃ a donné lieu à une diminution de 24 et 32%, respectivement, de la DCO et de la R-DCO dans les effluents en comparaison avec le procédé conventionnel.

Reducing environmental impact by using weak alkalis in mechanical pulp bleaching

Savoie L., Meyer V., Petit-Conil M.

Centre Technique du Papier (CTP) - InTechFibres, Domaine Universitaire, BP 251, 38044 Grenoble Cedex 9, FRANCE

Corresponding author: liliane.savoye@webctp.com

ABSTRACT

In the pulp and paper industry, environmental and safety regulations have become the driving force behind the development of technologies that minimize the generation of waste into the environment. We reported new alkalis tested to replace NaOH in H₂O₂ bleaching of thermomechanical pulp (TMP), since the strong alkalinity of sodium hydroxide solubilizes wood substances and results in a high chemical oxygen demand (COD) load. The aim of this work was to reduce COD values, particularly recalcitrant COD (R-COD), without losing pulp brightness. Studies have recommended replacing NaOH with other compounds such as Mg(OH)₂, MgCO₃ and Ca(OH)₂. Although the experiments globally reflected the impossibility of totally substituting NaOH, NaOH/Mg(OH)₂ and NaOH/MgCO₃ mixtures gave the same brightness with a significant decrease in COD. The brightness target was reached with low recalcitrant COD when NaOH/silicate/Mg(OH)₂ and NaOH/silicate/MgCO₃ mixtures were 1 %/0.75 %/0.75 %. Compared to conventional bleaching, COD was about 26 % and 31 % lower for Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleaching, respectively, consequently generating 10 and 8 kg O₂ ton⁻¹ of R-COD whereas conventional bleaching produced 13.3 kg O₂ ton⁻¹. These promising alternatives were successfully validated at semi-industrial scale.

KEYWORDS

Brightness; bleaching; BOD; COD; hydrogen peroxide; magnesium carbonate; magnesium hydroxide; recalcitrant COD; sodium hydroxide; thermomechanical pulp (TMP).

INTRODUCTION

Peroxide bleaching is the dominant process in thermomechanical pulp bleaching as it is the most efficient technology for reaching high levels of brightness. Conventional peroxide bleaching uses NaOH as alkali source, yet its strong alkalinity can cause major dissolution of lignin and hemicelluloses, which increases effluent pollution load and decreases pulp yield (Holmbom *et al.* 1991; Samuelsen and Sjöberg 1974). Environmental concerns and impending legislation (Harrigan 2008) are liable to substantially increase the cost availability of sodium hydroxide, making it of interest to investigate alternative sources of alkali.

Recent studies have shown that replacing NaOH with Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ and MgCO₃ in peroxide bleaching of thermomechanical pulp could offer many benefits, lower effluent COD load and higher effluent bleaching yield (Depew *et al.* 1999; Dietz *et al.* 2008; He *et al.* 2006; Nyström *et al.* 1993; Pykäläinen *et al.* 1993; Sewing 2008; Suess *et al.* 2001), as well as decreased oxalate-related scaling in the bleach plant (Yu *et al.* 2004). Suess *et al.* (2001) reported that magnesium hydroxide was a very attractive alternative alkali source for bleaching mechanical pulps, offering a 30-40 % decrease in COD plus significant decreases in sodium silicate charge resulting in less anionic trash formation. Depew *et al.* (1999) observed that alkali-free mechanical pulp bleaching using magnesium carbonate was able to reduce biological oxygen demand (BOD) due to the neutral pH of the treatment, while brightness values remained at least as good as conventional alkali peroxide bleaching processes. More recently, Sewing (2008) concluded that using cal-

cium hydroxide instead of sodium hydroxide in peroxide bleaching of groundwood pulp was a feasible alternative, as it gave considerable improvements in wastewater load and fibre loss while saving on chemical costs.

Biodegradability data on the organic compounds released in bleaching effluents is scarce. This study therefore aimed to optimize the alkaline peroxide bleaching conditions of thermomechanical pulp to reduce the recalcitrant COD of the corresponding effluents so as to limit the discharge of components and waste into water and soil. For this purpose, we evaluated new alkali sources such as $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ and $Ca(OH)_2$.

MATERIALS

A mill-chelated TMP (100 % spruce) was supplied by a French TMP mill. The pulp was previously pre-treated at the mill with 0.1 % of DTPA. It was delivered at 35 % consistency and had an initial brightness of 58 % ISO.

All chemicals were reagent grade purchased from Sigma Aldrich, except sodium silicate and DTPA (40 % of active compound) which were industrial grade. Sodium hydroxide, magnesium hydroxide (slurry at 41.7 %), magnesium carbonate (powder) and calcium hydroxide (powder) were reagent grade for laboratory experiments. The bleaching pilot trials were carried out with industrial grade alkalis, and the transition metal impurities were as follows: Fe 0.07 %, Mn 0.006 % in $Mg(OH)_2$ slurry and Fe 0.02 %, Mn < 0.005 % in $MgCO_3$ powder.

COD measurements were carried out using the COD cell test from Merck. Activated sludge for biodegradability tests came from a French TMP mill wastewater treatment plant (WWTP) at Cascades-La Rochette.

LABORATORY TRIALS

Peroxide bleaching at laboratory scale

The bleaching experiments were carried out at laboratory scale on 100 g of over-dried (o.d.) pulp at 30 % pulp consistency. The pulp sample was first mixed alone with a specific dynamic mixer, then the first part of the bleaching liquor was added to the pulp in a specific order (DTPA, Na_2SiO_3 , alkali, water) before mixing. Then, the appropriate H_2O_2 charge was separately added directly into the mixer. A final mixing step ensured uniform

contact of the bleaching liquor with the pulp. The treated pulp was transferred into a polyethylene bag that was then sealed and placed in a water bath at 85 °C for 110 min. At the end of the bleaching time, the pulp was pressed in order to recover some bleaching effluent. The bleaching effluent was filtered through a 0.45 μm glass filter (GF/A, Whatman), and the residual peroxide and environmental parameters were measured. However, to prevent positive interference of residual peroxide in the COD, R-COD and BOD_5 analyses (Kang *et al.* 1999; Kuo 1992), sodium sulphite was added in stoichiometric amounts (Marlin 2002; Talinli and Anderson 1991). The pulp was then washed thoroughly to remove residual chemicals, and a sample of washed pulp was stored to evaluate pulp quality.

Conventional peroxide bleaching conditions

This study focused on the peroxide bleaching conditions used in the mill that supplied the pulp (table 1) in order to obtain a brightness target of 75 % ISO. Hereafter, the term "conventional" is used to refer to the process based on the use of sodium hydroxide as alkali. Conventional H_2O_2 bleaching was carried out as a benchmark in terms of residual peroxide, COD, R-COD, etc. Moreover, several conventional bleaching experiments were performed at laboratory scale to determine the standard deviation of the different measurements to be taken into account throughout this study.

| Final brightness (% ISO) | H_2O_2 (%) | NaOH (%) | Silicate (%) | DTPA (%) |
|--------------------------|--------------|----------|--------------|----------|
| 75 | 4.1 | 2.2 | 0.7 | 0.1 |

Table 1 : Peroxide bleaching conditions at the mill

Partial or total substitution of sodium hydroxide

Total substitution of NaOH charge (2.2 %) was investigated with $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ and $Ca(OH)_2$, before carrying out partial and arbitrary replacement with 1.1 % NaOH and 1.1 % of the alternative alkalis.

Optimization of NaOH/silicate/ $Mg(OH)_2$ or $MgCO_3$ mixtures

We studied the behaviour of alkali species (NaOH, silicate and $Mg(OH)_2$ or $MgCO_3$) in mixtures using the Scheffé's polynomials (Scheffé 1958; Scheffé 1963). The brightness and R-COD property to be modeled was expressed as a function of component proportions:

$$y = \sum_{i=1}^q a_i x_i + \sum_{i \leq j}^q b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j < k}^q c_{ijk} x_i x_j x_k + \text{etc...} \quad (1)$$

BLANCHIMENT DES PÂTES

This study modelled a ternary mixture where the test points needed could be easily represented on a triangle. Table II summarizes the experiments carried out in this study considering a total alkali charge of 2.5 %/o.d. pulp, and Figure 1 explains how to read the triangle.

| Trial | NaOH | Na ₂ SiO ₃ | Mg(OH) ₂ |
|-------|------|----------------------------------|---------------------|
| 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 |
| 4 | 1/2 | 1/2 | 0 |
| 5 | 0.5 | 0 | 1/2 |
| 6 | 0 | 1/2 | 1/2 |
| 7 | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| 8 | 2/3 | 1/6 | 1/6 |
| 9 | 1/6 | 2/3 | 1/6 |
| 10 | 1/6 | 1/6 | 2/3 |

Table II. Scheffé design for optimizing alkali mixtures during TMP bleaching (proportion of total alkali content)

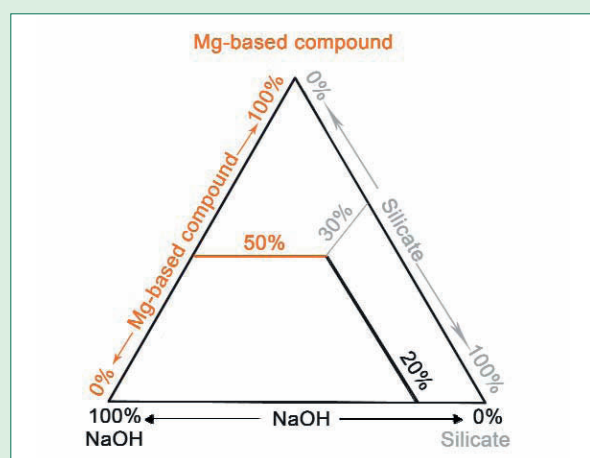


Figure 1. Explanation of the triangle used for modelling a ternary mixture of alkalis for peroxide bleaching, based on Scheffé's approach

Thus, in practical terms, no interactions higher than three were considered. The mathematical models were:

- Cubic models, with the third-order interactions only considering the terms $x_i x_j x_k$ ($i \neq j \neq k$),
- Quadratic models with second-order interactions,
- Linear models, without any interactions, with mixture behaviour obtained as the weighted average of individual performances.

The main interest of this approach is the ability to test the

models from simplest (linear) to most complicated (cubic) over the entire region of the three compound mixtures and adapt the number of experimental points to be performed. This approach was the base of Scheffé's centroid-simplex network (Scheffé 1958; Scheffé 1963). In practice, for a ternary mixture, if the term of third-order interactions was not significant, then the quadratic model (second-order interactions) was tested. Similarly, if the second-order interactions were also not significant, the linear model was studied. Finally, if one term of the linear model was significant, this model was retained; otherwise, it could be concluded that the property was not linked to any of the three components of the mixture.

PILOT TRIALS

Peroxide bleaching at semi-industrial scale

Bleaching plant pilot trials were carried out on 50 kg of o.d. pulp under conventional conditions and trialing the optimum alternative process using Mg-based compounds. Bleaching trials at pilot scale were necessarily carried out at medium consistency (20 %) due to the risk of obstruction inside the pipes when the pulp was delivered to the bleaching reactor.

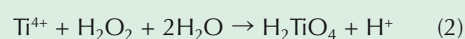
MEASUREMENTS

Brightness

The pH of the washed pulp was adjusted to approximately 7, and then a handsheet was done according to ISO 3688:1999. Brightness was measured in ISO scale using the Colour Touch 2 model ISO (Technidyne; ISO 2470-2:2008).

Determination of residual peroxide

Residual peroxide was measured by colorimetric assay with titanium chloride at 410 nm using the Uvikon 940 spectrophotometer (Kontron instruments). The yellow colour produced by the reaction was due to the formation of pertitanic acid according to the following equation (Eisenberg 1943):



The concentrations of residual H₂O₂ were determined with Beer-Lambert law ($\epsilon = 720 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), moreover colour interference of bleaching effluents was corrected.

Environmental measurements

The bleaching effluents were characterized by COD micro-method (ISO 15705:2002), BOD₅ (ISO 5815-1:2003) and R-COD measurement using the method developed by the CTP (Bertaud *et al.* 2008). This ultimate biodegradation test was performed on acclimated biomass from an industrial activated sludge sampled from the aerobic basin of a WWTP mill. Before bioassays, the sludge was conditioned 12 h at 25 °C with continuous bubbling. The total suspended solids (TSS) content of the sludge was determined according to ISO standard 11923:1993 after filtration on 0.45 µm glass fibres (GF/C, Whatman) and drying at 105 °C. Biodegradability bioassays consisted in measuring the COD of a test solution composed of 50 % activated sludge and 50 % bleaching effluent. The bioassay was carried out in open glass flasks under continuous bubbling for 24 h. Sludge concentration was adjusted in order to get test solution inoculums close to industrial conditions, i.e. TSS of 3 g L⁻¹. The test sample was diluted to get an initial COD of 500 mg O₂ L⁻¹ in the test solution. A control solution (activated sludge + sodium acetate solution at 20 mol l⁻¹) and a blank solution (activated sludge + water) were also performed. Regular sampling was done during the 24 h of biodegradation, and a fraction of the biodegraded test solution was filtered on a 0.45 µm syringe filter (SFCA membrane, Nalgene®) for COD measurements. R-COD was calculated as follows:

$$\text{R-COD (mg O}_2 \text{ L}^{-1}) = 100 \text{ COD}_e \times [(\text{COD}_f - \text{COD}_{\text{B}}) / \text{COD}_i] \quad (3)$$

where: COD_e = COD of the effluent; COD_f = final COD in test solution; COD_B = final COD in blank solution; COD_i = initial COD of the effluent in test solution (mg O₂ L⁻¹).

RESULTS AND DISCUSSION

Laboratory experiments

Total replacement of sodium hydroxide by Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ in mill conditions resulted in a substantial decrease in brightness (brightness < 72 % ISO).

Nevertheless, it was an attractive alternative to consider fifty-fifty mixtures of weak alkali and sodium hydroxide. In these conditions, NaOH/Mg(OH)₂, NaOH/Ca(OH)₂ and NaOH/MgCO₃ mixtures generated brightness losses

of 1.9, 2.9 and 1.4 % ISO, respectively, compared to conventional bleaching. As the best brightness was obtained with NaOH/magnesia-based chemicals, and given potential scaling problems due to insoluble salts forming with calcium, we focused on partially replacing NaOH with Mg(OH)₂ or MgCO₃. Furthermore, conventional H₂O₂ bleaching with NaOH produced 52.8 kg O₂ ton⁻¹ of COD versus 45.4 and 40.1 kg O₂ ton⁻¹ for NaOH/Mg(OH)₂ and NaOH/MgCO₃ mixtures, respectively. These first trials showed that a NaOH-magnesium-based system gave sustainable brightness gains correlated with a better biodegradability of the bleaching effluents. Consequently, NaOH/Mg(OH)₂ or MgCO₃ ratio had to be optimized in order to reach the brightness target with the best environmental performance.

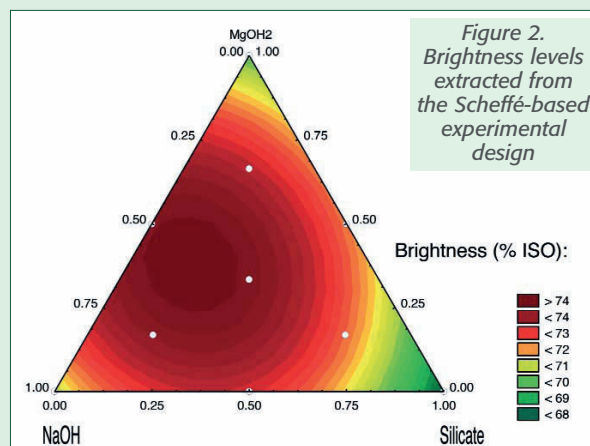
Mg(OH)₂ as a new alkali source

The alkali distribution for Mg(OH)₂-based bleaching was optimized using Scheffé's experimental design (Table II), which gave the brightness and R-COD response for all the arrangements in the triangle, with a total alkali amount of 2.5 % shared out across NaOH, silicate and Mg(OH)₂. Brightness was described by the following quadratic equation:

$$\text{Brightness} = 70.753 \cdot x + 67.627 \cdot y + 69.802 \cdot z + 14.678 \cdot x \cdot y + 15.734 \cdot x \cdot z + 12.504 \cdot y \cdot z \quad (4)$$

where x = %/o.d. pulp from NaOH; y = %/o.d. pulp from silicate and z = %/o.d. pulp from Mg(OH)₂.

Brightness response was influenced by second-order interactions (Figure 2). There was a positive interaction between NaOH and Mg(OH)₂ on brightness.

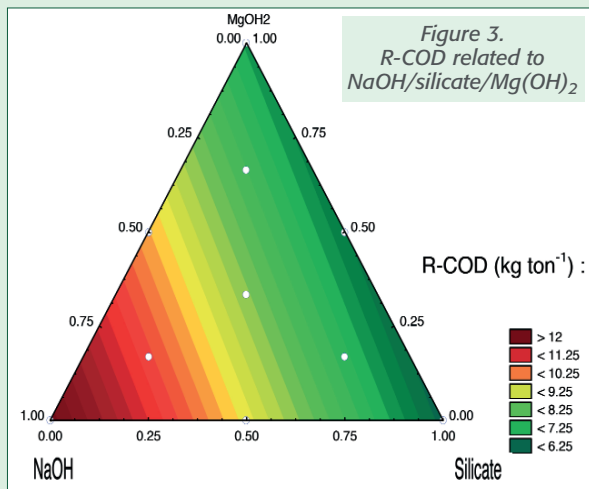


BLANCHIMENT DES PÂTES

The R-COD equation was linear:

$$\text{R-COD} = 5410.149^*x + 2624.9289^*y + 2971.3821^*z \quad (5)$$

For the NaOH/silicate/Mg(OH)₂ mixture, there were no interactions between alkali sources affecting the R-COD released in effluents. The R-COD of the mixture was just the weighted average of the R-COD generated by each alkali source during peroxide bleaching (Fig. 3). This graph also confirmed a negative impact of NaOH on R-COD.



The lowest R-COD for a brightness target of 75 % ISO was determined according to Deleuze (1996). Figure 4 showed the representation of brightness and R-COD for different NaOH and Mg(OH)₂ splits with 0.75 % of silicate. The best NaOH/silicate/Mg(OH)₂ mixture was: 1 % NaOH, 0.75 % Mg(OH)₂ and 0.75 % silicate.

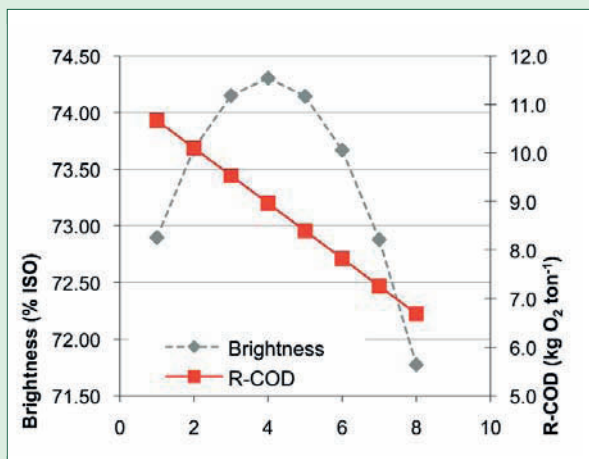


Fig. 4. Correlation between brightness and R-COD according to NaOH and Mg(OH)₂ split (0.75% of silicate)

Condition 2 = 1.5 % NaOH, 0.25 % Mg(OH)₂;
Condition 4 = 1 % NaOH, 0.75 % Mg(OH)₂;
Condition 6 = 0.5 % NaOH, 1.25 % Mg(OH)₂.

In the literature, it was noticed that sodium silicate charge could be decreased significantly during Mg-based bleaching compared to conventional process with sodium hydroxide (Li *et al.* 2005; Suess *et al.* 1988) because of the stabilizing effect of Mg²⁺ ions. In this study, the conventional bleaching was already done with a low content of Na₂SiO₃ compared to standard peroxide bleaching conditions. It could be a reason why sodium silicate charge needed during Mg(OH)₂-based bleaching could not be decreased.

MgCO₃ as new alkali source

The optimum of NaOH/silicate/MgCO₃ mixture, measured using the same design as for the Mg(OH)₂ study, was 1 % NaOH, 0.75 % MgCO₃ and 0.75 % silicate.

Experimental validation of the optimum Mg(OH)₂-based and MgCO₃-based bleaching predicted by the experimental design

The optimum Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleaching led to a brightness decrease of 0.5 and 0.7 ISO pts, respectively, compared to conventional bleaching (Figure 5), but due to the experimental error, these losses were not significant. Moreover, as shown in Figure 5, these Mg(OH)₂ and MgCO₃-based mixtures economized 11 % and 21 % of hydrogen peroxide, respectively, compared to conventional bleaching.

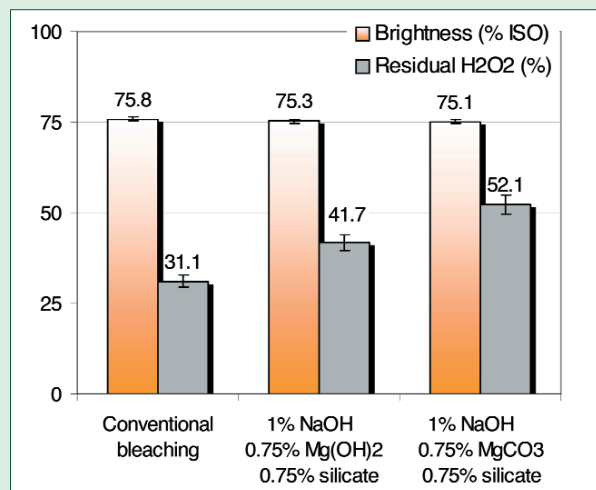


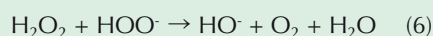
Figure 5. Brightness and residual peroxide in conventional, Mg(OH)₂-based and MgCO₃-based bleaching

Partial substitution of NaOH by Mg(OH)₂ or MgCO₃ resulted in higher residual peroxide levels. This phenomenon could be explained in any of three ways:

- Magnesium stabilized the hydrogen peroxide in the presence of transition metal (Abbot and Brown 1990; Colodette *et al.* 1989; Lapierre *et al.* 2003);
- The more efficient use of H₂O₂ could be due to the slower generation of perhydroxyl ions (HOO[•]) during the bleaching reaction in a buffer medium. For example, Mg(OH)₂ had to first dissolve in the bleaching liquor before it could react with the peroxide, as shown in equation 5:



By limiting the amount of HOO[•] ions available at a given time, it was less likely that H₂O₂ and HOO[•] would decompose to form oxygen, as shown in equation 6:



- The reaction was pH-sensitive (Petrie *et al.* 2005): the fraction of peroxide decomposed was 0.93, 0.18 and 0.00 at pH = 12, 10 and 8, respectively.

This leads to the question of whether it was possible to reduce the initial charge of peroxide during Mg-based bleaching? Experiments demonstrated that very high peroxide excess was essential to prevent brightness decreasing, in line with *Suess et al.* (2001). Consequently, the amount of residual peroxide was sufficiently high after Mg-based bleaching to warrant recycling of the bleaching liquor and thus reduce the addition of fresh H₂O₂ and the allied costs (Abbot *et al.* 1992).

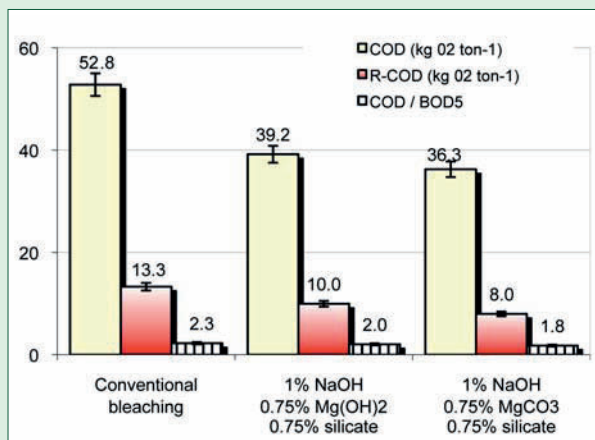


Figure 6. Environmental results for the optimum Mg(OH)₂-based and MgCO₃-based bleaching processes

Figure 6 shows that both Mg-based bleachings led to a lower effluent load than conventional bleaching, demonstrated by a 26 % and 31 % decrease in COD for optimum Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleachings, respectively. Moreover, conventional bleaching produced 13.3 kg O₂ ton⁻¹ of R-COD vs 10 kg O₂ ton⁻¹ and 8 kg O₂ ton⁻¹ Mg(OH)₂- and MgCO₃-based mixtures as alkali sources, respectively. The COD and BOD₅ measurements were used to assess effluent biodegradability through COD:BOD₅ ratio. Conventional bleaching effluent was biodegradable in acclimated biomass conditions (Figure 6). Using alternative alkali sources gave better biodegradability in all circumstances, and at lower bleaching effluent treatment costs.

Pilot plant trials

It is important to underline that technical constraints meant that pilot trials had to be performed at a lower consistency than laboratory experiments. However, it is well known that high consistency yields higher brightness with less peroxide consumption (Meyrant and Dodson 1990), which could explain the generally lower brightness obtained with semi-industrial trials (Figure 7).

In the literature, it had been demonstrated that the chemical purity and the use of fine particle size Mg-based component was an important parameter in brightness development (*Suess et al.* 2001). The Mg(OH)₂ used in the semi-industrial trial contained a high amount of impurities, particularly transition metals, however the brightness of Mg(OH)₂ bleached pulp was slightly affected (*Griffiths and Abbot* 1994), as shown in Figure 7. Moreover, the

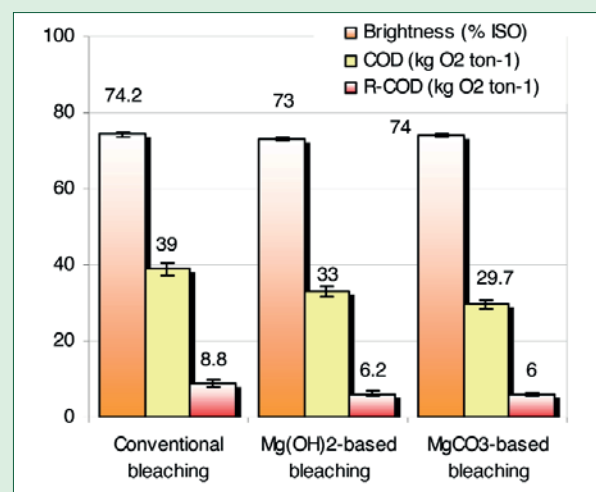


Figure 7. Comparison of the NaOH, Mg(OH)₂-based and MgCO₃-based bleaching at the pilot plant

semi-industrial $Mg(OH)_2$ -based process maintained a 15 % drop in COD and a 30 % drop in R-COD. The $MgCO_3$ -based bleaching resulted in the same brightness as conventional bleaching, yet also significantly reduced COD and R-COD by 24 % and 32 %, respectively. As a preliminary conclusion, $MgCO_3$ appears to be the best all-round substitute for NaOH.

CONCLUSIONS

Stricter environmental regulations on the effluent quality of mill discharges will favour magnesium-based processes ahead of NaOH as alkali source in alkaline peroxide bleaching. In the conditions tested, this study of alternative alkalis found that significant brightness loss makes it practically impossible to totally substitute NaOH. Optimizing $Mg(OH)_2$ - and $MgCO_3$ - based bleaching to reduce recalcitrant COD for the same brightness gain resulted in 24 % and 40 % lower recalcitrant COD than conventional bleaching, respectively, while at the same time reducing effluent treatment costs. Moreover, this partial replacement of NaOH allowed to keep 42 % of H_2O_2 with $Mg(OH)_2$ and 52 % using $MgCO_3$, making it possible to enhance the recycling potential of residual H_2O_2 in order to limit the consumption of fresh H_2O_2 . These promising results have all been validated at semi-industrial scale.

REFERENCES

Abbot, J., Brown, D.G. (1990) The stabilization of iron-catalysed hydrogen peroxide decomposition by magnesium. *Can. J. Chem.* 68(9):1537-1543

Abbot, J., Vanderaa, S., Ritz, A., Wright, P.J., Ault, K. (1992) Reagent recycling in peroxide bleaching. *Appita* 45(6):393-396

Bertaud, F., Fourest, E., Schelcher, M., Antoine, C., Beson, J., Castiglione, C., Chareyre, P., Masurel, C. (2008) Characterisation of recalcitrant substances responsible for residual COD load: Development of an analytical protocol of biodegraded effluent. *Rev. ATIP* 62(2):26-36

Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W. (1989) Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III. Hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers. *JPPS* 15(2):45-50

Deleuze, C. (1996) Pour une dendrométrie fonctionnelle : Essai sur l'intégration de connaissances écophysiologiques dans les modèles de production lignine. Thesis

Depew, M.C., Antimirova, T., Chen, Y.G., Wan, J.K.S. (1999) Bleaching mechanical pulps with H_2O_2 : A unique alkali-free approach. *Res. Chem. Intermed.* 25(5):497-504

Dietz, T., Schmidt, K., Suess, H.U. (2008) Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching: A comparison of alternative alkali sources for hydrogen peroxide bleaching. *Int. Papwirtsch.* 12:39-43

Eisenberg, G.M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem.* 15(5):327-328

Harrigan, C. (2008) Reducing the environmental impact of a paper mill's water effluent. *Pap. Technol.* 49(5):15-20

He, Z., Wekesa, M., Ni, Y. (2006) A comparative study of magnesium hydroxide-based and sodium hydroxide-based peroxide bleaching of TMP: Anionic trash formation and its impact on filler retention. *Pulp Paper Can.* 107(3):29-32

Holmbom, B., Ekman, R., Sjöholm, R., Eckerman, C., Thornton, J. (1991) Chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulp. *Das Papier* 45(10A):V16-V22

ISO 2470-2:2008, Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor. Part 2: Outdoor daylight conditions (D65 brightness)

ISO 3688:1999, Pulps - Preparation of laboratory sheets for the measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness)

ISO 5815-1:2003, Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n). Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition

ISO 11923:1997, Water quality - Determination of suspended solids by filtration through glass-fibre filters

ISO 15705:2002, Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed tube method.

Kang, Y.W., Cho, M-J., Hwang, K-Y. (1999) Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Wat. Res.* 33(5):1247-1251

Kuo, W.G. (1992) Decolorizing dye waste water with Fenton's reagent. *Wat. Res.* 26(7):881-886

Lapierre, L., Berry, R., Bouchard, J. (2005) The effect of magnesium ions and chelatants on peroxide bleaching. *Holzforchung* 57(6):627-633

Marlin, N. (2002) Comportement de mélanges de pâtes papetières chimiques et mécaniques lors de traitements par le peroxyde d'hydrogène en présence d'oxygène Application au blanchiment de fibres recyclées. Thèse INPG, Grenoble, Fr. pp 177-178

Meyrant, P., Dodson, M., (1990) High- consistency bleaching: A must for high brightness targets? *TAPPI Journal* 73(1):109-114

Nyström, M., Pykäläinen, J., Lehto, J. (1993) Peroxide bleaching of mechanical pulp using different types of alkali. *Pap. Puu* 75(6):419-425

Petrie, T., Gibson, A., Schmidt, K., Chen, P., Wajer M. (28-31 August 2005) Magnesium hydroxide: an alternative chemical for pulp bleaching. 2005 Engineering, pulping and environmental conference, Philadelphia, USA, pp 23

Pykäläinen, J., Nyström, M. (15-17 June 1993) COD decrease with new alkalis in peroxide bleaching of mechanical pulps. 18th International Mechanical Pulping Conference, Oslo, Norway, pp 625

Samuelsen, O., Sjöberg, A. (1974) Spent liquor from peroxide bleaching of groundwood pulp from spruce. *Cell. Chem. Techn.* 8:607-613

Scheffé, H. (1958) Experiments with mixtures. *J. Royal Statist. Soc.* 20:344-350

Scheffé, H. (1963) The Simplex-Centroid design for experiments with mixtures. *J. Royal Statist. Soc.* 25:235-263

Sewing, D. (2008) Alternative fibre bleaching using calcium hydroxide as alkali. *Int. Papwirtsch.* 11:62-64

Smith, W.F., Cornell, J.A. (1993) Biplot displays for looking at multiple response data in mixture experiments. *Technometrics* 35:337-350

Suess, H.U., Schmidt, K., Hopf, B. (2001) Options to bleach mechanical pulp with lower COD load. *Int. Papwirtsch.* 12:52-58

Talinli, I., Anderson, G.K. (1991) Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Wat. Res.* 26(1):107-110

Yu, L., Rae, M., Ni, Y. (2004) Formation of oxalate from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching of mechanical pulps. *J. Wood Chem. Technol.* 24(4):341-355



GROUP ENP
editions & exhibitions

Contact : info@groupenp.com

The World's Local Magazines
for the Pulp, Paper and Tissue Industry

RESULTATS
PARTIE 2

Les mécanismes du blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes thermomécaniques en milieu faiblement alcalin

Savoye, L., Meyer, V., Petit-Conil, M.

Article accepté pour publication dans le journal *Holzforschung*, (DOI 10.1515/ HF.2011.109)

La majeure partie des résultats de cette étude ont été présentés à l'oral et ont donné lieu à une publication pour l'International Mechanical Pulping Conference (IMPC) qui s'est tenue à Xi'an en Chine du 24 juin au 27 juin 2011.

De nos jours, l'industrie des pâtes et papiers est de plus en plus sollicitée pour développer de nouvelles technologies respectueuses de l'environnement. Si, la première partie de la thèse a montré qu'il était possible de substituer partiellement l'hydroxyde de sodium (NaOH) au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) d'une pâte thermomécanique (TMP) d'épicéa par de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) ou du carbonate de magnésium ($MgCO_3$) tout en gardant le niveau de blancheur ciblée et en diminuant de manière significative la demande chimique en oxygène (DCO) et la DCO récalcitrante (R-DCO) dans les effluents, il ne reste pas moins que ces procédés de blanchiment alternatifs ne sont attractifs que s'ils permettent de conserver les propriétés optiques et physiques de la pâte blanchie. L'objectif de cette seconde partie est d'évaluer les propriétés optiques et mécaniques de la pâte blanchie par les procédés à base de sources alternatives d'alcali. Puis, les mécanismes réactionnels potentiellement mis en jeu au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène avec des sources d'alcali à base de magnésium seront étudiés par différentes techniques analytiques.

Des analyses comparatives ont permis d'identifier des différences entre le procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène à base d'hydroxyde de sodium et celui effectué en présence d'une source alternative d'alcali. La thioacidolyse a montré que la pâte blanchie en présence de $Mg(OH)_2$ ou $MgCO_3$ renfermait au moins 50% de groupements chromophoriques de type coniféraldéhydes de plus que la pâte blanchie de manière conventionnelle. D'autre part, les analyses de RMN F^{19} ont montré une réduction de 10% des quinones résiduelles dans la lignine extraite de la pâte blanchie en présence de composés à base de magnésium. Néanmoins, le fait que la blancheur des pâtes blanchies de manière conventionnelle ou alternatives soit similaire peut s'expliquer par l'impact limité de l'oxydation des groupements coniféraldéhydes sur cette propriété en comparaison à celui des structures de type quinones. De plus, ces travaux ont mis en évidence que la substitution de l'hydroxyde de sodium par des sources d'alcali à base de magnésium au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène affectait la résistance à la traction. L'indice de rupture a diminué d'environ 10% par rapport à la pâte conventionnelle. Cette diminution est due à la réduction du nombre de fonctions carboxyles formées au cours des blanchiments alternatifs. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en Mg^{2+} de ces pâtes peut laisser supposer que les groupements acides des fibres soient liés aux ions Mg^{2+} et ainsi moins disponible pour créer des liaisons inter fibres. De plus, il a été émis l'hypothèse qu'une partie de l'amélioration du coefficient de dispersion et de l'opacité des pâtes blanchies de manière alternative était imputable au magnésium retenu dans la pâte. Parallèlement, la réversion de blancheur de la pâte blanchie en présence d'une source alternative d'alcali a diminué de 2% ISO durant le photo-vieillessement à la lumière. En effet, le phénomène de

re-déposition de la lignine à la surface des fibres est réduit ainsi qu'observé par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cependant, cette légère diminution de 5% de la réversion de blancheur des pâtes blanchies de manière alternative n'est pas suffisante pour induire une augmentation de la valeur ajoutée de ces produits.

Mechanisms of TMP peroxide bleaching using Mg-based alkalis

Liliane Savoye*, Michel Petit-Conil and Valérie Meyer*

Centre Technique du Papier (CTP) – InTechFibres,
Domaine Universitaire, BP 251, 38044 Grenoble Cedex 9,
France

*Corresponding authors.

Centre Technique du Papier (CTP) – InTechFibres,
Domaine Universitaire, BP 251,
38044 Grenoble Cedex 9, France
E-mail: liliane.savoye@webctp.com; Valerie.meyer@webctp.com

Abstract

The driving force for pulp and paper industry is to develop new technologies with less impact to the environment. In this context, the successful approach in the present paper was the substitution of sodium hydroxide during peroxide bleaching of thermomechanical pulp (TMP) by magnesium hydroxide or magnesium carbonate. Looking at brightening development, thioacidolysis showed that Mg-based processes eliminated less coniferaldehydes than NaOH-based bleaching. Moreover, ^{19}F NMR analysis showed slightly more residual quinone in lignin isolated from NaOH-based bleached pulp than lignin extracted after Mg-based bleaching. Replacing NaOH by Mg-based compounds affected the strength properties of the paper: tensile index was 10% lower than conventional bleached paper, probably due to Mg^{2+} adsorption on the acid groups of fibers. However, the brightness reversion of Mg-based bleached paper decreased by about two ISO points during photoageing under sunlight. X-ray photoelectron spectroscopy supported the conclusion that Mg-based bleaching caused less re-deposition of lignin and extractives onto the fiber surface compared to the conventional process resulting in less light-induced yellowing.

Keywords: bleaching; hydrogen peroxide; ^{19}F RMN; magnesium carbonate; magnesium hydroxide; mechanical properties; mechanism; sodium hydroxide; thermomechanical pulp; thioacidolysis; XPS.

Introduction

Alkaline peroxide bleaching ($P_{\text{bleaching}}$) induces simultaneously pulps brightening and strengthening as well as removal of pulp components from fibers. It plays an important role in the context of totally chlorine free (TCF) bleaching (Dang et al. 2007a,b; Hedjazi et al. 2008). A number of studies report that replacing NaOH by $\text{Mg}(\text{OH})_2$ compounds during $P_{\text{bleaching}}$ of mechanical pulps (TMPs) offers benefits at the

same brightness level, such as lower load of chemical oxygen demand (COD) and better effluent biodegradability (Suess et al. 2001; Dietz et al. 2008). However, there are only few publications on the advantages brought about by MgCO_3 as alkali source during $P_{\text{bleaching}}$ (Depew et al. 1999).

$P_{\text{bleaching}}$ of TMPs is often viewed as lignin-preserving. Brightness increases during $P_{\text{bleaching}}$ were supposed to be the results of the destruction of colored quinones and native coniferaldehydes with enone-type side-chain structures (Polcin and Rapson 1971). Several mechanisms involved in these oxidative degradations have been proposed (Dence 1996). Nevertheless, few reports have directly compared Mg-based bleaching (P_{Mg}) mechanisms against the conventional process. Wang et al. (2008) showed that NaOH-based bleaching (P_{NaOH}) reaction has faster kinetics than $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -based bleaching ($P_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$) by taking into account the rate of chromophore elimination characterized by the decrease in light absorption coefficient of bleached pulp at 457 nm. This phenomenon could be explained by a slower dissolution of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, as this alkali source was nearly insoluble (Dietz et al. 2008) compared to the high solubility of NaOH. Another concern reported by Kutney and Evans (1985) is alkali darkening caused by the formation of new chromophores, particularly quinones, in the course of $P_{\text{bleaching}}$, predominantly during the P_{NaOH} process due to its higher alkalinity.

The poor brightness stability of TMP is a limiting factor for its application in high-quality paper grades. The light-induced photoyellowing is explained by the formation of chromophores on lignin fiber-surface. Tylli et al. (1995) demonstrated that light-induced yellowing was attributable to the presence of methoxyphenols and β -O-4 residues containing α -carbonyl or benzyl alcohol groups in the lignin. Brightness reversion could be ascribed to the formation of quinones, which are formed from the key intermediate, i.e., phenoxy radical, but also involves a number of photo and oxidative reactions (Agnemo et al. 1991). Leduc et al. (2010) found by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements that the brightness of $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ pulp was less sensitive to photoyellowing than conventional bleached paper due to less lignin content on fiber-surface, but this hypothesis was not yet validated by other researchers.

As to physical strength properties of bleached mechanical pulp, literature data are inconsistent concerning the effects of replacing NaOH by Mg-based compounds. Wong et al. (2006) observed that $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ bleaching process resulted in a lower tensile strength for bleached balsam TMP than the conventional P_{NaOH} process for a given brightness target. In the same context, however, He et al. (2004) did not observe significant changes in the strength properties of bleached pulp.

The present study was aiming at a better understanding of the different mechanisms involved in $P_{\text{bleaching}}$ of a spruce TMP, when Mg-based compounds are active instead of NaOH. The following details were in focus:

- brightness development during different $P_{\text{bleaching}}$ processes,
- brightness stability related to the chemical composition of fiber surface obtained by P_{NaOH} and P_{Mg} bleaching processes,
- strength properties of bleached TMP pulp obtained by $\text{Mg}(\text{OH})_2$ or MgCO_3 to partially replace NaOH as alkali source in $P_{\text{bleaching}}$.

Materials and methods

A mill-chelated TMP (100% spruce) was supplied by a French mill. The pulp was pre-treated at the mill with 0.1% of DTPA. It was delivered at 35% consistency and had an initial brightness of 58% ISO. All chemicals were reagent grade and purchased from Sigma Aldrich, except sodium silicate and DTPA (40% of active compound) which were industrial grade. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was a slurry at 41.7%, whereas MgCO_3 was delivered as a powder.

Peroxide bleaching

Conditions of laboratory scale experiments: 100 g oven-dried (o.d.) pulp at 30% consistency was first mixed alone with a specific dynamic mixer, then the first part of the bleaching liquor was added (in the order: DTPA, Na_2SiO_3 , alkali, and water) and mixed again. Then, the appropriate H_2O_2 charge was added into the mixer. A final mixing step ensured uniform contact of the bleaching liquor with the pulp. The treated pulp was transferred into a polyethylene bag that was then sealed and placed in a water bath at 85°C for 110 min. At the end of the bleaching time, the pulp was pressed and washed thoroughly. A part of the washed pulp was stored for chemical characterization. For P_{NaOH} and P_{Mg} bleaching conditions see Savoye et al. (2011) and Table 1. A conventional P_{NaOH} bleaching was the reference. A set point brightness level of 75% ISO was targeted and obtained.

Klason lignin determinations

Klason lignin determinations (standard procedure according to Dence 1992) were performed in duplicate on extractive-free pulp (H_2O , acetone extraction) ground through a sieve.

Table 1 Peroxide bleaching conditions based on NaOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and MgCO_3 .

| Parameters | Bleaching based on | | |
|------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------|
| | NaOH | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | MgCO_3 |
| DTPA (%) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Silicate (%) | 0.7 | 0.75 | 0.75 |
| H_2O_2 (%) | 4.1 | 4.1 | 4.1 |
| NaOH (%) | 2.2 | 1 | 1 |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (%) | – | 0.75 | – |
| MgCO_3 (%) | – | – | 0.75 |
| Consistency (%) | 30 | 30 | 30 |
| Temp. (°C) | 85 | 85 | 85 |
| Reac. time (min) | 110 | 110 | 110 |

Standard thioacidolysis

A standard thioacidolysis procedure was carried out according to Rolando et al. (1992). The monomeric products obtained were quantitatively estimated by GC/MS of their trimethylsilylated derivatives.

^{19}F NMR analysis

^{19}F NMR analysis was performed for determination of carbonyl groups and quinones in isolated lignin according to Zawadzki in 1999. First, extractive-free pulp was prepared by means of a Dionex ASE 300 (Dionex, Voisins-Le-Brettonneux, France) accelerated solvent extractor apparatus with acetone-dichloromethane (95:5 v/v). Lignin was then isolated by acidic hydrolysis as described by Gellerstedt et al. (1994) under mild conditions as recommended by Lundquist (1976), consisting in pulp extraction under reflux with a dioxane-water mixture (82:12 v/v) with 0.074 mol l⁻¹ HCl. Lignin was then transformed in a 1-(4-trifluoromethyl)-phenylhydrazine derivative (Figure 1) (Sevillano et al. 2001). The derivative was dissolved in DMSO-d₆ (50 mg/0.7 ml) in 5 mm NMR tubes, adding 3-fluoro-4-hydroxybenzoic acid as external standard. Instrument: a Bruker Avance 300.12 system (Bruker, Wissenberg, France) operating at 282.4 MHz; chemical shifts are given vs. C₆F₆. Relaxation delay was 10 s, and number of acquisition scans was 150.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Instrument: XR3E2 spectrometer (Vacuum Generators, Courtaboeuf, France). The sample was a handsheet produced from a neutralized pulp suspension. A monochromatic Mg K α X-ray source was used to excite the electrons. The detector was positioned perpendicularly to the sample surface giving a depth of the analysis of about 10 nm. Dorris and Gray (1978b) showed that chemical composition is similar on both sides of a handsheet, so XPS analysis was performed on the web side of handsheets. To correct deviation over time, all the binding energies were referenced to the C1s line of carbon at 285 eV. The carbon C1s peak was decomposed by fitting Gaussian curves. The high-resolution XPS spectrum of carbon 1s electron is resolved into four carbon peaks (Gelius et al. 1970): C1 (carbon atoms bonded to carbon and/or hydrogen, C-C, C-H), C2 (carbon atoms bonded to a single oxygen other than a carbonyl oxygen, C-O-H), C3 (carbon atoms bonded to two non-carbonyl oxygens or to a single carbonyl oxygen, O-C-O and C=O), and C4 (carbon atoms of carboxylic groups, O-C=O). The oxidation mechanism was evaluated through O/C (Oxygen 1s/Carbon 1s) ratio. O/C ratio was defined by the following equation: $I_{\text{O}(1s)}/I_{\text{C}(1s)} = S_{\text{O}}/S_{\text{C}} \cdot \text{O}/\text{C}$, where $I_{\text{O}(1s)}$ and $I_{\text{C}(1s)}$ were the areas under the respective XPS peaks and $S_{\text{O}}/S_{\text{C}}$ was the sensitivity ratio. In the present paper, the sensitivity ratio of 2.34 was applied as suggested by Li and Reeve (2004).

Brightness reversion

Accelerated light-induced ageing was performed on a SUNTEST G CPS (Heraeus, Hanau, Germany) apparatus equipped with a xenon

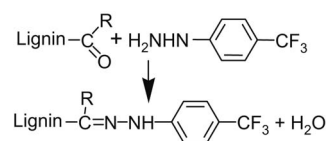


Figure 1 Lignin derivatization by 1-(4-trifluoromethyl)-phenylhydrazine for ^{19}F NMR spectra. R = H or OH or C.

lamp and filters (ultraviolet, infrared) limiting the wavelength at between 300 and 400 nm. The sheet was irradiated for equal periods of time. Brightness in % as defined by the International Organization for Standardization was measured at fixed time intervals until 72 h of irradiation. As no difference in photoyellowing was observed on paper sides, brightness was reported as the average values of one side.

Quantification of soluble lignin and extractives

The extractives from bleaching effluents were separated by liquid-liquid extraction with *tert*-butylmethylether (MTBE) then the silylated sample was analyzed by GC/FID as described by Örså and Holmbom (1994). The dosage of lignin in bleaching effluent was carried out by the measurement of ultraviolet (UV) absorption at 280 nm with a Jasco V-630 spectrometer (Jasco, Bouguerais, France) of water sample after MTBE extraction. Solutions of spruce milled wood lignin (MWL) in methanol:water (80:20, v:v) were used for quantitative calibration.

Optical and mechanical properties

The pulp was disintegrated at constant speed but at variable number of rotations according to pulp concentration (ISO 5263–2:2004). Handsheets were then produced according to standards ISO 5269–2:2004 and ISO 5270:1998. The bulk, tear and tensile indices and optical properties as light-scattering coefficient and opacity were measured according to the ISO standards.

Carboxyl group dosage

Carboxyl group dosage was measured by the methylene blue method according to Davidson (1947). A sample of ground bleached pulp (10 to 15 mg) was dispersed in 25 ml of a borate buffer solution (pH=8.5). Methylene blue (25 ml of a 300 mg l⁻¹) solution was added, and the suspension was kept under stirring for 1 h. After filtration on glass filters (0.45 µm, GF/A, Whatman, Versailles, France), 1 ml of the non-adsorbed methylene blue was added to 1 ml of HCl at 0.1 mol l⁻¹, and made up with water to a final volume of 10 ml. Methylene blue concentration was then determined by spectrophotometry on a Jasco V-630 (Bouguerais, France) apparatus at a 663 nm wavelength. The carboxyl group content (mmol g⁻¹) was given by the equation:

$$\text{COOH (mmol g}^{-1}\text{)} = (7.5 - \text{Mb}_{\text{na}}) 0.00313 w^{-1},$$

where Mb_{na} is non-adsorbed methylene blue (in mg), and w is weight of the o.d. sample (g).

ICP-OES

Before ICP-OES analysis [Horiba-Jobin Yvon Jy 2000 spectrometer (Horiba-Jobin Yvon, Longjumeau, France); ISO 11885:2007] for determination of the Mg²⁺ content, the sample was oxidized with nitric acid.

Fiber morphology

Fiber morphology was determined on a MorFi analyzer designed and developed by TECHPAP for morphological characterization of fibers, fines and shives. This device allowed reliable statistical measurement of thousands of fibers and accurate determination of important characteristics such as fiber length, fine content, and curl and kink indexes.

Results and discussion

Chromophores characterization

The P_{NaOH} and P_{Mg} bleached pulps have similar lignin contents (Table 2). For structural details, thioacidolysis has been performed, peculiarly, to study coniferaldehyde-type chromophoric structures responsible for brightness response and vanillin-type degradation products, which are formed from coniferaldehydes during P_{bleaching} (Gierer 1990). The results (Table 2) reveal a decrease in the content of coniferaldehyde in the residual lignin left after P_{bleaching} as previously demonstrated by Pan et al. (1994). At the same brightness level, the P_{Mg} processes degraded 80%–85% of coniferaldehyde present in unbleached pulp compared to P_{NaOH} which eliminated approximately 90% of these structures. This difference is significant, but the difference in vanillin formation is not relevant based on the standard deviations presented in Table 2. Nevertheless, vanillin-type structures supposed to be a source of *p*-quinoid chromophores arisen via the Dakin reaction (Gellerstedt and Agnemo 1980). The interpretation is that in P_{Mg} the alkalinity is lower because of the low solubility of Mg-salts compared to caustic soda, and thus less HO⁻ and HOO⁻ ions are generated, which contribute to a limited degradation of coniferaldehyde-type structures in lignin.

In this study, ¹⁹F NMR spectroscopy was applied for quantitative determination of aldehyde-, ketone-, and quinone-

Table 2 Characterization of the variously bleached pulps by thioacidolysis (coniferaldehyde and vanillin type structures), by XPS (O/C atomic ratios), and based on the concentrations of lignin and extractives in bleaching effluents.

| Parameters | Unbl. | Bleaching based on | | |
|--|----------|--------------------|---------------------|-------------------|
| | | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
| Lignin content (%) | – | 27.3 | 27.3 | 27.3 |
| Thioacidolysis | | | | |
| Coniferylald. (µmol g ⁻¹) ^a | 10.8±0.6 | 1.2±0.2 | 1.8±0.4 | 2.0±0.3 |
| Vanillin (µmol g ⁻¹) ^a | 26.6±5.1 | 23.5 | 24.4±1.4 | 23.0±3.8 |
| Result of XPS (O/C ratio) | 0.51 | 0.53 | 0.54 | 0.54 |
| Lignin in effluent (mg l ⁻¹) | – | 1082 | 755 | 579 |
| Extractives (mg l ⁻¹) | – | 54.2 | 41.2 | 30.7 |

^aBased on lignin.

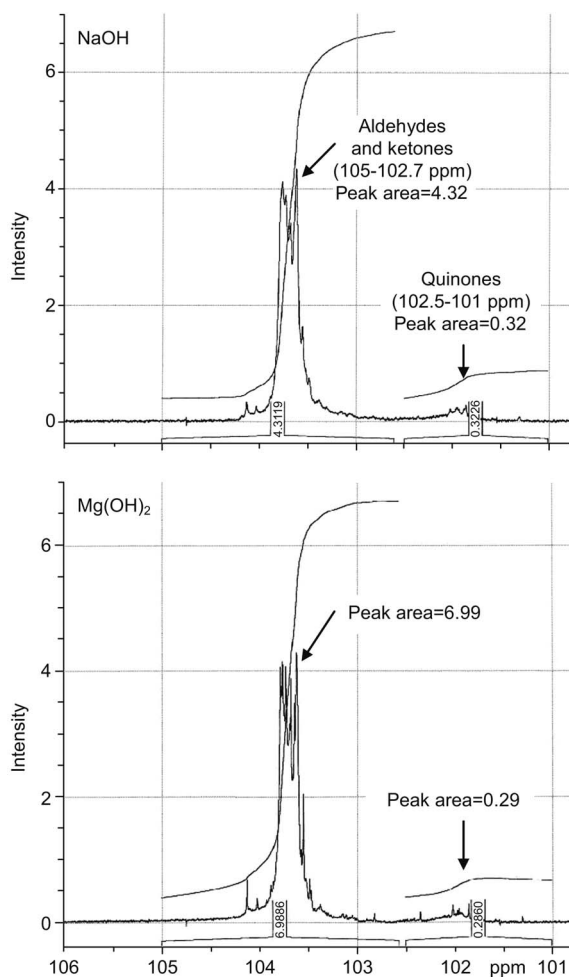


Figure 2 ^{19}F NMR spectra of lignin derivatives from bleached papers based on NaOH and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ additives.

type structures in lignin. As seen in Figure 2, ^{19}F NMR analysis confirmed the results obtained by thioacidolysis concerning the relative dominance of coniferaldehyde residues after each $P_{\text{bleaching}}$ process. Concerning quinones, Brogdon et al. (2004) demonstrated that these chromophores were partially eliminated by acidic extraction of lignin carried out before NMR analysis. Yet, Figure 2 shows that the lignin extracted from P_{NaOH} bleached pulp contains approximately 10% more remaining quinone-type structures than the lignin isolated from P_{Mg} bleached pulp. On one hand, as previously described, it could be assumed that less quinone-type structures were eliminated by the reaction with HOO^- ions during P_{Mg} than in P_{NaOH} based. On the other hand, it can also be supposed that less new *p*-quinones were formed by the perhydroxyl anions (Gierer et al. 1994). Moreover, Mg-based compounds limit the formation of HO^- which in turn may reduce alkali darkening reaction (Eckert et al. 1973). Additionally, the drop of molecular oxygen and hydroxyl radicals formed under P_{Mg} conditions may decrease the formation of new *p*-quinonoid chromophores (Agnemo and Gellerstedt 1979). Several researchers found that hydroxyquinones react slowly with peroxide (Leary and Giampaolo 1997), and thus

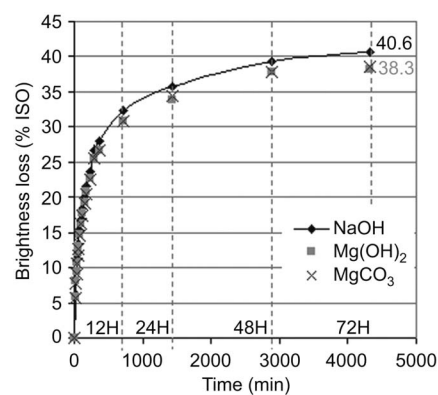


Figure 3 Brightness reversion of papers bleached with NaOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and MgCO_3 additives.

the formation of hydroxyquinones could be restricted in the presence of Mg-based compounds during $P_{\text{bleaching}}$ (Gierer 1986).

Brightness reversion

Brightness reversion (BR) is affected by storage conditions, including temperature, relative humidity, and UV irradiation and this effect can be classified as thermal discoloration and/or light-induced BR. The present study focused on the latter. Irradiation of bleached TMP with polychromatic light simulates sunlight exposure. Two distinct kinetic phases can be clearly discerned in Figure 3: the accelerated ageing, characterized by an initial exponential phase, rapidly followed by a slower phase. According to Ek (1992), in the case of groundwood bleached pulp, this initial phase seems to correspond to approximately 1–2 months of daylight exposure. Moreover, light-induced yellowing reduced the brightness of TMP by more than 30 units. As seen in Table 2, the O/C ratios of unbleached, P_{NaOH} and P_{Mg} pulps were not significantly different. The low standard deviation of ± 0.01 clearly demonstrates that $P_{\text{bleaching}}$ was a very mild oxidation reaction in both cases.

The graph in Figure 3 also shows that handsheets made from P_{Mg} pulp led to lower yellowing, saving 2% ISO after 72 h of irradiation compared to paper from P_{NaOH} pulp (beginning with the same brightness). Figure 4 shows XPS spectra of carbon 1s for P_{NaOH} and $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ pulps. For the latter, the C1 peak decreased by about 7% compared to conventionally P_{NaOH} bleached paper. The interpretation is that the handsheet surface is less covered by extractives and lignin (Dorris and Gray 1978a). A similar conclusion can be drawn for P_{MgCO_3} pulp (decrease of 4%). These results are in accordance with those of Leduc et al. (2010) and He et al. (2006) and corroborate well the fact that hydrophobic compounds are re-deposited during the washing step of pulp after bleaching. The P_{NaOH} process leads to dissolution of more hydrophobic materials due to the stronger alkalinity. This is the reason why in this process, more lignin and extractives are available for re-deposition (Table 2). The slightly lower concentration of hydrophobic compounds at the paper surface obtained by P_{Mg} processes is beneficial,

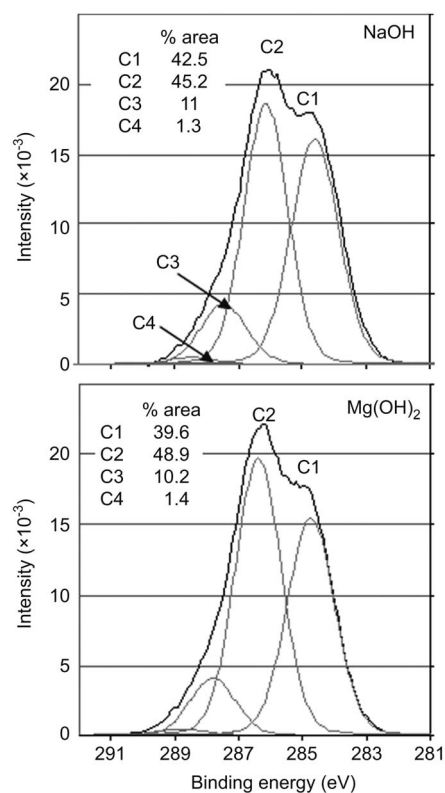


Figure 4 XPS analysis of carbon (1s) for bleached pulp based on NaOH and Mg(OH)₂ additives.

while offering less brightness reversion. On the other hand, the 2% ISO drop in BR for P_{Mg} paper is too small to give added-value to the paper.

Mechanical properties

If the first objective of high-yield pulp bleaching is to increase pulp brightness, the improvements of pulp strength and fiber bonding potential are also relevant goals. According to Katz et al. (1981), alkali charge is the key factor affecting the strength development of TMP in P_{NaOH} bleaching. As shown in Table 3, the tensile index is significantly lower in P_{Mg} bleached pulp than in the reference: 35.1 and 36.7 Nm g⁻¹ for P_{Mg(OH)2} and P_{MgCO3} bleached paper, respectively, vs. 40.0 Nm g⁻¹ for P_{NaOH} pulp. Possible interpretation:

Table 4 Content of Mg²⁺ ions on NaOH- and Mg-based bleached pulp.

| Parameter | Bleaching based on | | |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
| Magnesium (mg kg ⁻¹) | 129±2 | 1136±4 | 969±3 |

Table 5 Fiber length of unbleached pulp and NaOH-, Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleached pulps.

| Parameter | Unbl. | Bleaching based on | | |
|--------------------------------|-------|--------------------|---------------------|-------------------|
| | | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
| Mean area-weighted length (μm) | 1248 | 1280 | 1282 | 1290 |

- The lower alkalinity decreases the formation of -COOH, as shown in Table 3, and reduces the fiber swelling and the fiber bonding potential responsible for the tensile strength development (Korpela 2002). This carboxylic group formation is a result of an alkali-catalyzed cleavage of ester linkages, involving also the formation of new uronic acid groups on hemicelluloses and pectin and the saponification of the sterol ester portion of extractives (Aspinall 1959).
- The yield of P_{Mg} pulp is higher because less material is solubilized (Holmbom et al. 1991). Even these pulps are less affected by the re-deposition on fiber surface than the P_{NaOH} fibers, there are more lignin and extractives present inside the fiber wall providing a detrimental effect on strength properties (Sundberg and Holmbom 2000).
- Adsorption of multivalent cations like Mg²⁺ ions occur on fibers by ion exchange during the P_{Mg} bleaching (Table 4). Thus the number of mobile counterions per acidic group is decreased and as a result the fiber bonding is diminished (Scallan and Grignon 1979).

Table 3 shows that the P_{Mg} process leads to a higher light-scattering coefficient of about 56.8 and 57.5 m² kg⁻¹ for P_{Mg(OH)2} and P_{MgCO3} pulp, respectively, down to 55.4 m² kg⁻¹ for P_{NaOH} pulp. Light-scattering coefficient may be correlated to unbonded fiber surface area, thus explaining the negative correlation to paper strength in P_{Mg} pulp (Katz and Scallan 1983). Moreover, the opacity of both P_{Mg} pulps was slightly

Table 3 Mechanical and optical properties of unbleached pulp and NaOH-, Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleached pulps.

| Parameters | Unbl. | Bleaching based on | | |
|--|-----------|--------------------|---------------------|-------------------|
| | | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
| Brightness (% ISO) | 58.0±0.4 | 75.8±0.5 | 75.3±0.5 | 75.1±0.5 |
| Opacity (%) | 97.7±0.2 | 90.5±0.5 | 91.5±0.5 | 91.7±0.3 |
| k (m ² kg ⁻¹) | 3.5 | 0.5 | 0.6 | 0.6 |
| s (m ² kg ⁻¹) | 54.1 | 55.4 | 56.8 | 57.5 |
| Bulk (cm ³ g ⁻¹) | 2.03±0.05 | 1.95±0.04 | 2.00±0.02 | 2.00±0.04 |
| -COOH (mmol kg ⁻¹) | 0.25 | 0.41 | 0.33 | 0.39 |
| Tensile index (Nm g ⁻¹) | 40.2±2.4 | 40.0±1.2 | 35.1±1.8 | 36.7±1.2 |
| Tear index (mNm ² g ⁻¹) | 7.89±0.26 | 8.16±0.29 | 8.32±0.40 | 8.56±0.54 |

improved in comparison to the reference, i.e., to 91.5% and 91.7% for $P_{Mg(OH)_2}$ and P_{MgCO_3} , respectively, vs. 90.5% for P_{NaOH} pulp (Table 3). As opacity is a measure of show-through, the printing properties of P_{Mg} pulp is better. The higher light-scattering coefficient and opacity of P_{Mg} can be attributed by the precipitation of Mg-based compounds as proposed by Klungness et al. (1996) for $Ca(OH)_2$.

Neither tear index nor bulk of spruce TMP were significantly affected by the partial substitution of NaOH by Mg-based compounds during $P_{bleaching}$ (Table 3). Constant fiber length, as shown in Table 5, could also explain why tear index remained unchanged.

Conclusions

P_{NaOH} bleaching eliminated 30%–50% more coniferaldehyde-type structures than P_{Mg} bleaching. The lignin isolated from P_{Mg} bleached pulp contained slightly less quinonoid groups than lignin extracted from P_{NaOH} pulp. Nevertheless, similar brightness responses were obtained for the different $P_{bleaching}$ processes, as the effect of coniferaldehydes on brightness is minor compared to that of quinones.

The tensile index of bleached TMPs obtained by $P_{Mg(OH)_2}$ and P_{MgCO_3} additives decreased by 12% and 8%, respectively, compared to conventionally P_{NaOH} bleached paper. This drop in tensile strength can mainly be attributed to multivalent Mg^{2+} ions binding to carboxylic groups in fibers. A part of light-scattering and opacity improvement for P_{Mg} pulp might come from the precipitation of Mg-compounds on fibers. However, if P_{Mg} pulps are UV-irradiated for 72 h, a 2% ISO drop in brightness reversion can be observed compared to P_{NaOH} bleached paper. The difference in light-induced photoyellowing between P_{NaOH} and P_{Mg} pulps is linked to changes on the fiber surfaces. The surface of the latter contains less lignin responsible for potential chromophore formation during light exposure, as the process was less affected by the organic material re-deposition at the end of the bleaching step. In general, both Mg-based alkalis led to similar trends but $MgCO_3$ could be the best alternative in peroxide bleaching of TMP because of lower environmental impacts.

References

- Agnemo, R., Gellerstedt, G. (1979) The reaction of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part 2. Factors influencing the decomposition of phenolic structures. *Acta Chem. Scand.* B33:337–342.
- Agnemo, R., Francis, R.C., Alexander, T.C., Dence, C.W. (1991) Studies on the mechanism of the photoyellowing of bleached mechanical and chemimechanical pulps III. The role of hydroxyl radicals. *Holzforschung* 45:101–108.
- Aspinall, G.O. (1959) Structural chemistry of the hemicelluloses. *Advan. Carbohydrates Chem.* 14:429–468.
- Brogdon, B.N., Mancosky, D.G., Lucia, L.A. (2004) New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (I): chlorine dioxide delignification. *J. Wood Chem. Technol.* 24:201–237.
- Dang, Z., Elder, T., Ragauskas, A.J. (2007a) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 1. Characterizing the effect of alkaline peroxide treatment on carboxyl groups of fibers. *Holzforschung* 61:445–450.
- Dang, Z., Elder, T., Hsieh, J.S., Ragauskas, A.J. (2007b) Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps: Part 2. Effect of increased fiber charge on refining, wet-end application, and hornification. *Holzforschung* 61:451–458.
- Davidson, G.F. (1947) The determination of methylene blue. *J. Textile Institute Transactions* 38:T408–T418.
- Dence, C.W. (1992) The determination of lignin. In: *Methods in Lignin Chemistry*. Eds. Lin, S.Y., Dence, C.W. Springer, Berlin. pp. 33–61.
- Dence, C.W. (1996) Chemistry of mechanical pulp bleaching. In: *Pulp Bleaching – Principles and Practice*. Section III. The Chemistry of Bleaching and Brightness Reversion. Eds. Dence, C.W., Reeve, D.W. Tappi Press, Atlanta. pp. 161–182.
- Depew, M.C., Antimirova, T., Chen, Y.G., Wan, J.K.S. (1999) Bleaching mechanical pulps with H_2O_2 : a unique alkali-free approach. *Res. Chem. Intermed.* 25:497–504.
- Dietz, T., Schmidt, K., Suess, H.U. (2008) Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching: a comparison of alternative alkali sources for hydrogen peroxide bleaching. *Int. Papierwirtsch.* 12:39–43.
- Dorris, G.M., Gray, D.G. (1978a) The surface analysis of paper and wood fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) I. Application to cellulose and lignin. *Cell. Chem. Tech.* 12:9–23.
- Dorris, G.M., Gray, D.G. (1978b) The surface analysis of paper and wood fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) II. Surface composition of mechanical pulp. *Cell. Chem. Technol.* 12:721–734.
- Eckert, R.C., Chang, H-M., Tucker, W.P. (1973) Oxidation degradation of phenolic lignin model compounds with oxygen and alkali. *Tappi* 56:134–138.
- Ek, M. (1992) Some aspects of the mechanisms during photoyellowing of high-yield pulps. Ph.D. dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Wood Chemistry, Stockholm, Sweden.
- Gelius, U., Heden, P.F., Hedman, J., Lindberg, B.J., Manne, R., Nordberg, R., Nordling, C., Siegbahn, K. (1970) Molecular spectroscopy by means of ESCA. III. Carbon compounds. *Physica Scripta* 2:70–80.
- Gellerstedt, G., and Agnemo, R. (1980) The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures. *Acta Chem. Scand.* B34:275–280.
- Gellerstedt, G., Pranda, J., Lindforss, E.-L. (1994) Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 14:467–482.
- Gierer, J. (1986) Chemistry of delignification. Part 2. Reactions of lignin during bleaching. *J. Wood Sci. Technol.* 20:1–33.
- Gierer, J. (1990) Basic principles of bleaching. Part II. Anionic processes. *Holzforschung* 44:395–400.
- Gierer, J., Yang, E., Reitberger, R. (1994) On the significance of superoxide (O_2/HO_2) in oxidative delignification, studied with 4-t-Butylsyringol and 4-t-Butylguaiaicol. Part 1. The mechanism of aromatic ring opening. *Holzforschung* 48:405–414.
- He, Z., Wekesa, M., Ni, Y. (2004) Pulp properties and effluent characteristics from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching process. *Tappi J.* 3:27–31.
- He, Z., Qian, X., Ni, Y. (2006) The tensile strength of bleached mechanical pulps from the $Mg(OH)_2$ -based and NaOH-based peroxide bleaching processes. *J. Pulp Paper Sci.* 32:47–52.

- Hedjazi, S., Kordsachia, O., Patt, R., Latibari, A.J., Tschirner, U. (2008) Bagasse alkaline sulfite-anthraquinone (AS/AQ) pulping and totally chlorine free (TCF) bleaching. *Holzforschung* 62:142–148.
- Holmbom, B., Ekman, R., Sjöholm, R., Eckerman, C., Thornton, J. (1991) Chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulps. *Das Papier* 45:V16–V22.
- Katz, S., Scallan, A.M. (1983) Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp. *Tappi J.* 66:85–87.
- Katz, S., Liebergott, N., Scallan, A.M. (1981) A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps. *Tappi* 64:97–100.
- Klungness, J.H., Sykes, M.S., Tan, F., Abubakar, S., Eisenwasser, J.D. (1996) Effect of fiber loading on paper properties. *Tappi J.* 79:297–301.
- Korpela, A. (2002) Improving the strength of PGW pine pulp by alkaline peroxide treatment. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 17:183–186.
- Kutney, G.W., Evans, T.D. (1985) Peroxide bleaching of mechanical pulps. Part II. Alkali darkening-hydrogen peroxide decomposition. *Svensk Papperstidning* 88:R84–R89.
- Leary, G., Giampaolo, D. (9-12 June 1997) The darkening of TMP during its bleaching by alkaline peroxide. 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, CPPA, Montreal, Canada, Vol. 1. pp D4-1–D4-6.
- Leduc, C., Martel, J., Daneault, C. (2010) Efficiency and effluent characteristics from Mg(OH)₂-based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp. *Cellu. Chem. Technol.* 44:271–276.
- Li, K., Reeve, D.W. (2004) Sample contamination in analysis of wood pulp fibers with X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Wood Chem. Technol.* 24:183–200.
- Lundquist, K. (1976) Low molecular weight lignin hydrolysis products. *Applied Polymer Symposia* 28:1393–1407.
- Örså, F., Holmbom, B. (1994) A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *J. Pulp Paper Sci.* 20:361–366.
- Pan, X., Lachenal, D., Lapierre, C., Monties, B., Neirinck, V., Robert, D. (1994) On the behaviour of spruce thermomechanical pulp lignin during hydrogen peroxide bleaching. *Holzforschung* 48:429–435.
- Polcin, J., Rapson, W.H. (1971) Effects of bleaching agents on the absorption spectra of lignin in groundwood pulp. *Pulp Paper Mag. Can.* 72:T103–T125.
- Rolando, C., Monties, B., Lapierre, C. (1992) Thioacidolysis. In: *Methods in Lignin Chemistry*. Eds. Lin, S.Y., Dence, C.W. Springer-Verlag, Berlin. pp. 335–349.
- Savoie, L., Meyer, V., Petit-Conil, M. (2011) Reducing environmental impact by using weak alkalis in mechanical pulp bleaching. *ATIP rev.* 65:14–21.
- Scallan, A.M., Grignon, J. (1979) The effect of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidn.* 82:40–46.
- Sevillano, R.M., Mortha, G., Barrelle, M., Lachenal, D. (2001) ¹⁹F NMR spectroscopy for the quantitative analysis of carbonyl groups in lignins. *Holzforschung* 55:286–295.
- Suess, H.U., Schmidt, K., Hopf, B. (2001) Options to bleach mechanical pulp with lower COD load. *Int. Papierwirtsch.* 12:52–58.
- Sundberg, A., Holmbom, B. (2000) Weakening of paper strength by wood resin. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 15:46–53.
- Tylli, H., Forsskål, I., Olkonen, C. (1995) The effect of photoirradiation on high-yield pulps: spectroscopy and kinetics. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 87:181–191.
- Wang, H., He, Z., Ni, Y. (2008) A kinetic model of the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching process of a TMP. *J. Wood Chem. Technol.* 28:55–65.
- Wong, D.F., Schmidt, J.A., Heitner, C. (2006) Magnesium-based alkalis for hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. *Pulp Paper Can.* 107:68–73.
- Zawadzki, M. (1999) Quantitative determination of quinone chromophore changes during ECF bleaching of kraft pulp. Ph.D. Dissertation, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta.

Received November 29, 2010. Accepted April 29, 2011.

Previously published online July 5, 2011.

RESULTATS
PARTIE 3

**Caractérisation de la matière organique dissoute générée
pendant le procédé de blanchiment au peroxyde
d'hydrogène en milieu alcalin**

Savoye, L., Meyer, V., Fanget, B., Guittonneau, S.

En cours de soumission le 30.01.12

De nos jours, l'industrie papetière est sous pression constante pour réduire son impact environnemental. Au cours du procédé de fabrication des pâtes mécaniques, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu alcalin est l'étape qui génère le plus de pollution dans les effluents. L'utilisation d'une source d'alcali forte : l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) au cours de ce type de blanchiment est responsable de la dissolution de certains composés du bois. Dans ce contexte, il a été démontré que l'hydroxyde de sodium pouvait être remplacé avec succès par des sources alternatives d'alcali tels que l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) ou le carbonate de magnésium ($MgCO_3$).

Ces travaux visent à caractériser dans un premier temps, la matière organique dissoute (MOD) pendant le blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène de la pâte thermomécanique (TMP) d'épicéa étudiée dans les deux premières parties de cette thèse. Pour cela, les principaux composés qui constituent la matière organique ont été identifiés et quantifiés après une extraction sélective. Puis, des analyses globales par fluorescence et par chromatographie à exclusion stérique couplée avec un détecteur d'absorbance ultraviolet, de fluorescence et de carbone organique dissous (HPSEC/UVA-fluo-COD) ont été réalisées. Le spectre d'excitation-émission par fluorescence ainsi que les résultats de l'analyse HPSEC/UVA-fluo-COD de cet échantillon ont été comparés à ceux de composés de référence (la lignine extraite dans la pâte TMP d'épicéa blanchie, une lignine modèle d'épicéa (MWL : Milled Wood Lignin), un lignane et un acide résinique) qui ont été identifiés dans l'effluent de blanchiment afin de caractériser la MOD.

Dans un second temps, cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'impact de la source d'alcali utilisée lors du procédé de blanchiment au peroxyde d'hydrogène sur la nature et la quantité de composés du bois relarguée dans les effluents et aussi sur la distribution des poids moléculaires. Pour cela, les effluents de blanchiment issus des procédés alternatifs à base de $Mg(OH)_2$ et $MgCO_3$ étudiés dans les deux précédentes parties de cette thèse ont été analysés.

La caractérisation de la MOD dans l'effluent de blanchiment conventionnel a reflété que la lignine, mesurée par spectrométrie à 280 nm dans l'effluent pré-traité au méthyl tert-butyl éther (MTBE), était le principal constituant comme l'indique sa forte concentration égale à 1080 mg.L^{-1} . En comparaison, il a été montré par chromatographie ionique qu'il y avait que 170 mg.L^{-1} de polysaccharides. L'ensemble des composés qui ont été identifiés dans l'effluent de blanchiment conventionnel était également présent dans les effluents de blanchiment alternatifs mise en œuvre avec du $Mg(OH)_2$ et du $MgCO_3$, mais en plus faible quantité. Par exemple, l'analyse de l'ensemble de ces effluents par chromatographie gazeuse couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) après silylation a

prouvé qu'il y avait 24 et 43% de moins de matières extractibles générées au cours des procédés de blanchiment à base de $Mg(OH)_2$ et $MgCO_3$, respectivement, en comparaison avec un effluent de blanchiment conventionnel.

Les analyses HPSEC/UVA-fluo-COD ont été réalisées avec une détection en ligne de l'absorbance UV à 254 nm. Les longueurs d'onde d'excitation-émission du système de fluorescence ont, quant à elles, été fixées à 280-330 nm pour analyser les substances de type lignane et 330-440 nm pour la lignine sur la base de la comparaison des spectres de fluorescence de l'effluent de blanchiment conventionnel et des échantillons de référence. L'exploitation des résultats de l'analyse HPSEC/UVA-fluo-COD a montré que la lignine dans l'effluent de blanchiment conventionnel est caractérisée par les poids moléculaires suivants : 1140, 900 et 300 g mol^{-1} . Par ailleurs, il a été démontré que la fraction de MOD qui possédait des poids moléculaires supérieurs à $220\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ dans l'effluent de blanchiment conventionnel se composait de complexes de lignine-carbohydate (LCC : Lignin-Carbohydrate Complex).

La comparaison des spectres de fluorescence des effluents de blanchiment alternatifs à base de $Mg(OH)_2$ ou $MgCO_3$ par rapport à ceux issus du procédé conventionnel a permis d'observer que les maxima des pics d'excitation-émission étaient similaires. De plus, l'étude comparative de ces effluents a confirmé que la matière organique dissoute était de même nature, et était caractérisée par des poids moléculaires identiques. D'autre part, il a été établi que moins de matière organique était dissoute. Néanmoins, les hauts poids moléculaires tel que les LCC, les polysaccharides et la matière extractible non-absorbante semblerait moins affectée par les conditions alcalines de blanchiment que la matière organique caractérisée par un faible poids moléculaire apparent.

CHARACTERIZATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER RELEASED DURING ALKALINE PEROXIDE BLEACHING PROCESSES

Savoie L.^(1,2), Meyer V.⁽¹⁾, Fanget B.⁽³⁾, Guittonneau S.⁽²⁾

⁽¹⁾ Centre Technique du Papier (CTP) - InTechFibres, Domaine Universitaire, BP 251, 38044 Grenoble Cedex 9, FRANCE

⁽²⁾ Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement - EA 1651 - Université de Savoie - Campus Scientifique Savoie Technolac, 73376 Le Bourget-du-Lac, FRANCE

⁽³⁾ Laboratoire Environnement et Dynamique des Territoires de Montagnes - UMR 5204 - Université de Savoie - Campus Scientifique Savoie Technolac, 73376 Le Bourget-du-Lac, FRANCE

Corresponding author: Savoie Liliane

E-mail: liliane.savoye@univ-savoie.fr

Phone number: 00.33.4.79.75.88.53

Adress: Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement - EA 1651 - Université de Savoie - Campus Scientifique Savoie Technolac, 73376 Le Bourget-du-Lac, FRANCE

ABSTRACT

The pulp and paper industry is under pressure to reduce its environmental impact, particularly chemical oxygen demand (COD) in released effluents. With this in view, alkaline peroxide bleaching was successfully carried out using magnesium hydroxide or carbonate in place of the strong alkali sodium hydroxide, which is responsible for the dissolution of organic compounds.

The characterization of the dissolved organic matter (DOM) present in NaOH-based bleaching effluents showed that lignin, measured by ultraviolet (UV) spectrometry at 280 nm on aqueous samples pretreated with MTBE, was the main constituent, at the high concentration of 1025 mg.L⁻¹, compared with only 167 mg.L⁻¹ of polysaccharides as shown by ion chromatography analysis. All the compounds identified in the NaOH-based bleaching were also present in the effluents of the Mg-based process, but in smaller amounts. For example, analysis of silylated samples by gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC/FID) showed that there were 24% and 43% less extractives generated during Mg(OH)₂ and MgCO₃-based processes, respectively, compared with NaOH-based bleaching.

DOM was also characterized by high performance size exclusion chromatography (HPSEC) coupled with sequential on-line detectors consisting of UV at 254 nm, fluorescence and quantitative dissolved organic carbon (DOC) measurement. Excitation-emission wavelengths of the fluorescence system were set at 280-330 nm for lignan-type substances such as secoisolariciresinol and 330-440 nm for lignin based on excitation-emission matrix (EEM) spectra of NaOH-based peroxide bleaching effluents and reference samples. The analysis of NaOH-based bleaching effluent by HPSEC showed that lignan-type substances had an apparent molecular weight (MW) of about 325 g mol⁻¹ and that lignin had apparent MWs of 1140, 900 and 300 g mol⁻¹. Also, the DOM fraction in the high apparent MW range (> 220 000 g mol⁻¹) consisted of lignin-carbohydrate complexes (LCCs). EEM spectra of NaOH- and Mg-based bleaching effluents displayed similar major peak values. However, the apparent MW peaks on HPSEC were less intense, demonstrating that all DOM fractions are reduced when using Mg-based alkali during peroxide bleaching.

KEYWORDS: alkali, bleaching, hydrogen peroxide, lignin, apparent molecular weight, thermomechanical pulp

ABBREVIATIONS

CBL: lignin extracted from the conventional bleached pulp

COD: chemical oxygen demand

DCS: dissolved and colloidal substances

DOC: dissolved organic carbon

DOM: dissolved organic matter

EEM spectra: Excitation Emission Matrix spectra

F_{ex-em}: fluorescence for given excitation-emission wavelengths (nm)

GGM: galactoglucomannan

LCC: lignin-carbohydrate complex

MW: molecular weight

MWL: milled wood lignin

o.d.: oven-dried

PBE: peroxide bleaching effluent

PB: peroxide bleaching

PBE_x: x-based peroxide bleaching effluent, x = NaOH, Mg-, Mg(OH)₂ or MgCO₃

SEC: size exclusion chromatography

SF_{ex-em}: specific fluorescence for given excitation-emission wavelengths (nm), defined as the relative fluorescent intensity F_{ex-em} divided by the DOC (relative fluorescent unit / mg.L⁻¹ of DOC)

s-resinol: secoisolariciresinol

SUVA₂₅₄: specific ultraviolet absorption at 254 nm; absorbance at 254 nm (A_{254}) divided by DOC (L.mg⁻¹.cm⁻¹)

TMP: thermomechanical pulp

I. INTRODUCTION

The use of the strong alkali sodium hydroxide during peroxide bleaching (PB) of thermomechanical pulp (TMP) causes dissolution of organic matter. Conventionally, the dissolved organic matter (DOM) in pulp and paper effluents is identified by several analytical methods for matter belonging to families of wood components. Analysis of peroxide bleaching effluents (PBEs) showed that the DOM was mainly composed of carbohydrates, methanol, low-molar-mass acids, acetic acid, lipophilic and hydrophilic extractives, lignin and lignin-related substances (Thornton 1993; Sjöström 1990; Sundberg, A. 1999; Sundberg, K. 1994). Pectins (i.e. galacturonic acids) and xylans (mainly composed of xylose, also called arabinoglucuronoxylan) are predominant units in the polysaccharides released from TMP fibres into water (Thornton et al. 1994). It is also well known that alkaline PB is responsible for the decomposition of pectins, resulting in the formation of low-molar-mass acids (Isbell et al. 1974) especially hydroxyacetic, malic, ethanedioic, 3-hydroxy-propanoic and propanedioic type acids (Pranovich et al. 2003). Additionally, methanol formation can be linked to cleavage

of methyl ester bonds, favored by alkaline PB conditions, occurring in native polygalacturonic acids (Hafrén 1999; Sjöström and Allen 1999). Also, during PB a large proportion of the dissolved galactoglucomannan (GGM, a polysaccharide mainly composed of glucose and mannose, also called *o*-acetyl-galactoglucomannans), is resorbed by the fibres as a result of alkaline hydrolysis of the acetyl groups on it (Holmbom et al. 2005).

The generation of extractives in effluents during PB is governed by their ability to be dissolved in the alkaline medium. The loss of free fatty acids during PB is restricted to a small proportion of the unsaturated type. Triglycerides and steryl esters are also unreactive to alkaline PB, but conjugated resin acids and lignans are extensively oxidized (Lorås 1980). Extractives also form the greater part of the dispersed colloidal material (Ekman and Holmbom 1989).

The DOM can have severe detrimental effects in the papermaking process and adversely affect paper quality, particularly in paper mills with a high degree of water system closure. Acidic hemicelluloses, those containing uronic acid units, dissolve in the alkaline bleaching solution where they can enhance the demand for cationic polymers used in papermaking systems (Holmbom et al. 1991). Lipophilic extractives are responsible for pitch depositions on the paper machine, specks in the paper, lowered wet strength, and interference with cationic process chemicals. They impair sheet brightness and paper strength (Lindström et al. 1977; Linhart et al. 1987; Sundberg et al. 1993). The DOM not retained in the wet web accumulates in the white water system and ends up in the process effluent. Recently, it was demonstrated that polysaccharides are foulants in membrane treatment (Cho et al. 1998; Jarusutthirak et al. 2002; Speth et al. 1998). Extractives cause foaming problems in wastewater treatment plants (Kostamo and Kukkonen 2003). Many studies have found resin acids and unsaturated fatty acids toxic to aquatic organisms (Leach and Thakore 1976; Oikari et al. 1983; Walden and Howard 1981). It has also been demonstrated that resin and fatty acids are not removed by primary flocculation, whereas a decrease of 50 % or more is observed after biological treatment of this type of compound (Rigol et al. 2003). Alkaline PB is also a major source of oxalate generation during mechanical pulp production. Scaling

problems in the pipes and machine surfaces in the production lines of bleached mechanical pulps occur because of calcium oxalate formation (Zhang et al. 2006).

Another approach to characterize DOM is direct analysis of aqueous samples without pre-extraction. Fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectra and high performance size exclusion chromatography (HPSEC) analysis with absorbance, fluorescence and on-line dissolved organic carbon (DOC) detection are becoming increasingly widespread for characterizing DOM properties as a function of molecular size (Alberts et al. 2002; Baker 2001; Frimmel et al. 1992; Her et al. 2003; Müller et al. 2000). These techniques were mainly developed and used for the characterization of natural organic matter (NOM) occurring in drinking water sources, rivers, etc. or discharged water to identify the origins of the DOM source, its transformation and its treatability (Allpike et al. 2005; Amy et al. 1987; Her et al. 2003; Rosario-Ortiz et al. 2007; Wu et al. 2003; Wu et al. 2007)

Several methods may be used to determine the apparent molecular weight of DOM, including ultrafiltration, field flow fractionation, vapor pressure osmometry, analytical centrifugation, low angle X-ray scattering and SEC. SEC is an attractive option for determining the MW distribution of DOM, due to its ease of operation, and because of the simplicity of sample preparation and requirement for minimal sample volume. Of particular importance is the ability to analyze bulk water samples as opposed to samples subjected to isolation, fractionation and/or concentration. However, the technique has several important limitations that need to be considered during data interpretation. First, DOM MW estimation by SEC can be influenced by numerous factors such as calibration standards, undesirable interaction between the column stationary phase and the solute resulting in separation not solely based on molecular size (O'Loughlin and Chin 2000; Zhou et al. 2000). Another limitation of many of the existing methods of SEC is that only ultraviolet (UV) absorbance at 254 nm is used to determine the concentration of DOM, and this detection is not sensitive to carbon single bond components. HPSEC-UVA is also subject to significant inaccuracy due to the unequal molar absorptivity of the organic compounds. A HPSEC-UVA system with a dissolved organic carbon (DOC) detector provides a better understanding of the qualitative

and quantitative DOM properties in water samples by detecting aromatic and aliphatic fractions of DOM as a function of molecular weight. These DOC detectors can now be used in tandem with other nondestructive methods of detection, such as variable-wavelength UV and fluorescence. The use of a multidetector system coupled with SEC affords a powerful and sensitive analytical tool to gain insight into the size, structure and functional properties of the DOM.

The objective of this work was to characterize the DOM released during alkaline PB processes (i) by identification and analysis of the main components after selective extraction and (ii) by EEM spectra and HPSEC-UVA-fluo-DOC. EEM spectra and HPSEC analysis of bleached samples were compared with reference compounds (lignin extracted from the NaOH-based bleached TMP, model lignin, lignan and resin acid) corresponding to components identified in PBEs. To our knowledge, these two last techniques had never yet been applied to a PBE matrix. This comparison was performed to elucidate the influence of alkali sources on the alkaline PB processes found in our previous work. It has been demonstrated that sodium hydroxide used during PB can be successfully replaced by weak alkali sources, such as $Mg(OH)_2$ or $MgCO_3$. These alternative PB processes enabled us not only to decrease the release of chemical oxygen demand (COD) in the effluents for the same bleaching efficiency but also improve its treatability by activated sludge (Savoye et al. 2011).

II. MATERIALS AND METHODS

II.1. Reagents

A mill-chelated pulp sample of pure spruce (pretreatment with 0.1% DTPA) at 35% consistency was supplied by a French TMP mill. All chemicals were reagent grade purchased from Sigma Aldrich, except for sodium silicate and DTPA, which were industrial grade. The lignin model was a milled wood lignin (MWL) extracted from an unbleached Norway spruce TMP sampled in a Swedish mill. This MWL was isolated from the extractive-free wood and milled according to the methods described by Björkman in 1956 and 1957.

The preparation was then purified as described elsewhere (Björkman 1956 and 1957; Ikeda et al. 2002). This MWL currently represents a standard sample, characterized by Guerra et al. (2006).

II.2. Peroxide bleaching

Pulp bleaching was done in polyethylene bags at 30% consistency and 85°C for 110 min as described in Savoye et al. (2011). At the end of the bleaching time, the pulp was pressed to recover PBE. The pH of the PBE was then measured (pHmeter 3210, WTW). The PBE was filtered through a 1.6 µm glass filter (GF/A, Whatman), and part of the filtrate was kept refrigerated before further analysis, while the other fraction of the effluent was frozen. In parallel, the pulp was washed thoroughly to remove residual chemicals, and a sample of washed pulp was stored for subsequent use. This study focused on conventional NaOH-based bleaching conditions considered as the benchmark, plus Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleaching conditions described in Table I. All these conditions resulted in the same brightness response (75% ISO).

Table I. NaOH-, Mg(OH)₂- and MgCO₃-based PB conditions of spruce TMP

| | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
|-------------------------------------|-------|---------------------|-------------------|
| DTPA (%) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Silicate (%) | 0.7 | 0.75 | 0.75 |
| H ₂ O ₂ (%) | 4.1 | 4.1 | 4.1 |
| NaOH (%) | 2.2 | 1 | 1 |
| Mg(OH) ₂ (%) | / | 0.75 | / |
| MgCO ₃ (%) | / | / | 0.75 |
| Alkalinity (eq/100 g o.d. pulp*) | 0.055 | 0.050 | 0.043 |
| pH (effluent) | 9.2 | 8.4 | 8.2 |

Weight %

* o.d. = oven-dried

II.3. Lignin extraction

Lignin was extracted from NaOH-based bleached TMP, here also called conventional bleached lignin (CBL). First, the pulp was rid of wood extractives by means of a Dionex ASE 300 accelerated solvent extractor using an acetone-dichloromethane mixture (95:5 v/v).

Lignin was then isolated by acid hydrolysis as described by Gellerstedt et al. (1994). This method consists in pulp extraction under reflux with a dioxane-water mixture (82:12 v/v) with 0.074 mol.L⁻¹ HCl.

II.4. COD

The bleaching effluents were characterized by a COD micro-method according to ISO 15705 on a sample filtered at 1.6 µm (GF/A, Whatman). The residual hydrogen peroxide in the effluents, which interferes in COD measurement, was neutralized by a stoichiometric addition of sodium sulfite (Talinli and Anderson 1991). As a consequence the bleaching effluents were diluted tenfold. Ready-prepared Spectroquant® WTW tubes containing the reagents in the range 500–3500 mg O₂.L⁻¹ COD were used. A heating CR 2200 WTW was employed and the COD value was directly given by a spectrometer (Photolab S12 WTW).

II.5. TOC

The total organic carbon (TOC) of bleaching effluents, filtered at 1.6 µm (GF/A, Whatman) was measured using the Shimadzu VSCN device according to ISO 8245. The sample was first acidified to convert the inorganic carbon into carbon dioxide and then degassed. The organic carbon was oxidized by combustion in a catalytic furnace (catalyst: platinum) at high temperature (680°C) to form carbon dioxide, which was directly quantified by passing it through an infrared cell.

II.6. Analysis of extractives

The extractives from PBEs were separated by liquid-liquid extraction as described by Örså and Holmbom (1994). The PBE was first filtered with 0.1 µm glass fibre filter, and 2 mL of tert-butylmethylether (MTBE) containing internal standards, then added to 10 mL of the sample. The internal standard was heneicosanoic acid, betulinol, cholesteryl heptadecanoate and 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol, each at 5 mg.L⁻¹ in MTBE. The mixture was vigorously shaken in a shaker machine for 5 min, and the clear MTBE layer carefully pipetted off. The

MTBE solution obtained was evaporated down and dried in a nitrogen stream. For gas chromatography (GC) analysis the samples were silylated with 40 μL pyridine, 160 μL bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) and 40 μL trimethylchlorosilane (TMCS). The solution was left in an oven at 70°C for 1 h for an analysis with GC.

A 0.5 μL sample was injected with an autoinjector directly onto the column. Helium was used as the carrier gas (3 mL/min). The column was a 5 m length / 0.53 mm internal diameter wide-bore capillary column coated with crosslinked dimethyl polysiloxane (HP 6890, Agilent) of film thickness 0.15 μm . The temperature of the injector during the injection was 80°C, and 0.5 min after the injection it was ramped to 340°C at 200°C/min. The column temperature was initially 100°C, and 1.5 min after the injection it was ramped to 340°C at 12°C/min. The flame ionization detector (FID) temperature was set at 340°C.

The fatty and resin acids were assayed relative to the peak area of the heneicosanoic acid standard, lignans and sterols relative to betulinol, steryl esters to cholesteryl heptadecanoate and triglycerides relative to 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol. Detection and quantification limits for each extractive family are summarized in Table II.

Table II. Detection and quantification limits for GC/FID analysis of extractives

| | DL | QL |
|--------------------------------------|------|------|
| Steryl esters (mg.L^{-1}) | 0.7 | 2.2 |
| Resin acids (mg.L^{-1}) | 3.9 | 13.0 |
| Fatty acids (mg.L^{-1}) | 0.3 | 0.9 |
| Sterols (mg.L^{-1}) | 0.03 | 0.1 |
| Triglycerides (mg.L^{-1}) | 0.04 | 0.1 |
| Lignans (mg.L^{-1}) | 0.4 | 1.4 |
| Extractives (mg.L^{-1}) | / | / |

II.7. Assay of lignins

UV absorption at 280 nm of water samples after MTBE extraction was measured with a Jasco V-630 spectrometer. Solutions of the spruce MWL in methanol:water (80:20 v:v) were used for quantitative calibration.

II.8. Analysis of carbohydrates

The PBE content of carbohydrates was determined from ion chromatography analysis of monosaccharides after acid hydrolysis according to Puls et al. (1995).

Hydrolysis was performed using a modified Seaman et al. (1954) procedure, 720 μL of 12 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (72% v/v) cooled sulfuric acid was added to 20 mL of the PBE under careful stirring. The sample was then hydrolyzed in an autoclave at 120°C for 1 h. The hydrolysate was filtered with a solid phase extraction (SPE) cartridge (chromatofix[®] PS-Ba⁺ and PS-H⁺, Macherey-Nagel) to remove Na⁺ and HCO₃⁻, respectively, which are liable to interfere during monosaccharide analysis.

Monosaccharides were separated on a Dionex CarboPac PA10 (250 × 4 mm) column priorred by a guard column CarboPac PA10 (50 × 4 mm) with two eluents: ultra-pure water (A) and 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH (B) with a flow of about 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ at a thermostated temperature of 30°C using a Dionex AS50 column oven. The elution gradient was: 97% A and 3% B for 28 min, 10% A and 90% B from 28 min to 34 min and 97% A and 3% B from 34 min up to 45 min. A pulsed amperometric Dionex ED50 detector was used. The injection volume was 20 μL (autosampler Dionex AS50). Carbohydrate quantification was done with an internal standard, fucose at 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, in the sample and with the following external reference: glucose, galactose, xylose, mannose and arabinose at 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.9. Fluorescence

Fluorescence was measured using a Varian Cary Eclipse fluorescence spectrometer with a xenon lamp as the excitation source. Fluorescence data are a set of emission spectra over a range of excitation wavelengths. In this study, the spectra were collected with subsequent scanning emission spectra from 280 to 500 nm at 5 nm increments by varying the excitation wavelength from 250 to 350 nm in 10 nm increments. The three-dimensional EEM spectra were built with Surfer 8.0.20.0 software.

The fluorescence analysis was carried out on the sample fraction that had been frozen. Before the fluorescence measurement with the Jasco V-630 spectrometer, the sample was filtered through a 0.2 μm nylon filter, the pH of PBE was adjusted to approximately 6 to 7.5 corresponding to the HPSEC mobile phase pH and was diluted so that the absorbance at 254 nm was lower than 0.2 to reduce primary and secondary inner filtering effects (McKnight et al. 2001).

II.10. HPSEC-UVA-fluorescence-DOC

Experiments were performed with high-performance liquid chromatography (HPLC) (LC20A, Shimadzu) - size exclusion chromatography (SEC) coupled with ultraviolet absorbance (UVA) (SPD-M20A, Shimadzu), fluorescence (RF-10AXL, Shimadzu) and a home-made dissolved organic carbon (DOC) detector. This type of device is similar to the one previously described by Her et al. in 2002 and 2003. The system used a TSK G3000SW guard column + column (toyopearl SW, 10 μm resin) respectively 7.5 cm and 30 cm long and 7.5 mm in inner diameter. The column temperature was stabilized at 30°C with a column oven (CTO-20AC, Shimadzu). The HPSEC mobile phase was prepared with a phosphate buffer using 24 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaH_2PO_4 , 16 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2HPO_4 and 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of Na_2SO_4 (pH = 6.8 and an ionic strength of 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). The eluent was automatically degassed using a Shimadzu DGU-20A unit. The flow rate delivered by the Shimadzu LC-20AD pump was 0.8 mL/min. HPSEC-UVA-fluo-COT analysis was performed on the effluent fraction that had been frozen. PBE was first filtered through a 0.2 μm nylon filter. The injection volumes, provided by a Shimadzu SIL-20A auto sampler, were 50, 100 or 200 μL , depending on the sample concentration.

The diode array detector (DAD) was set at 254 nm and the fluorescence excitation-emission wavelengths at 280-330 nm and 330-440 nm. For the on-line measurement of DOC, the eluent at a flow rate of 0.6 mL/min was first acidified by adding a solution of 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid at a flow rate of 1 mL/min to convert inorganic carbon to carbon dioxide (CO_2), which was stripped with argon. A solution of 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ammonium persulfate at 0.3

mL/min was then added to the sample to oxidize organic constituents in the presence of UV light. The carbon dioxide formed during organic matter oxidation was stripped with argon and dissolved in 1.67 mmol.L⁻¹ NaOH (conductivity = 420 μS.cm⁻¹) at a flow rate of 2.5 mL/min. A CDD-10AVP Shimadzu conductivity detector, thermostated at 30°C, was used to measure the variation of conductivity induced by the presence of hydrogen carbonate ions. Potassium hydrogen phthalate solution (with 5 mM H₂SO₄) was used as a quantification standard (0–50 mg C.L⁻¹ with a confidence interval of 1.5 mg C.L⁻¹ and a detection limit of 1.7 mg C.L⁻¹ (confidence level 95%).

Gallic acid (170 g mol⁻¹), pyridoxal 5' phosphate (265 g mol⁻¹), sucrose (342 g mol⁻¹), deoxycholic acid (415 g mol⁻¹), taurocholic acid (538 g mol⁻¹), dextran 1000, cyanocobalamin (1355 g mol⁻¹), sodium polystyrene sulfonates (PSS 1400), tannic acid (1.7 k g mol⁻¹), PPS 4300, dextran 5000, PPS 6800, dextran 12000, PPS 13000, ribonuclease A (13.7 k g mol⁻¹), PPS 17000, chymotrypsinogene A (25 k g mol⁻¹), PPS32000, ovalbumin (43 k g mol⁻¹), PPS 49000, bovine seric albumin (67 k g mol⁻¹), PPS 77000, gamma-globulin (169 k g mol⁻¹) were used for molecular weight calibration of chromatograms. The chromatograms were represented as a function of K_{av} , which was linked to the apparent MW by the following relation:

$$\log(\text{MW}) = (5.41 - 3.41K_{av}) \pm 0;15 \quad (R^2 = 0.94)$$

$$\text{With } K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_p - V_o} \quad (\text{Perminova et al. , 2003})$$

V_e : elution volume of the compound

V_p : permeation volume determined with detran at 2 10⁶ g mol⁻¹

V_o : void volume determined with acetone

The accuracy was calculated with a confidence level of 68%. In this relation, the confident interval is relatively high due to the structural heterogeneity of standard molecules.

Lignin model compound MWL, lignin isolated from the NaOH-based bleached TMP, noted CBL, and analytical grade products: secoisolariciresinol (noted s-resinol, a lignan, Figure 1a),

and abietic acid (resin acid, Figure 1b) were used as qualitative references for HPSEC analysis.

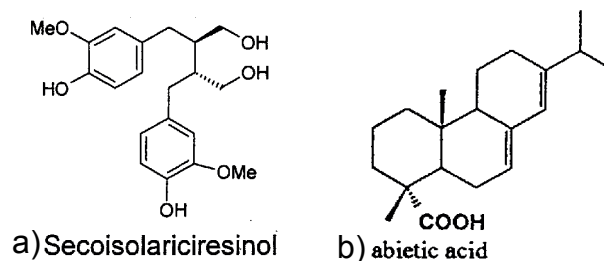


Figure 1. Structure of a) s-resinol and b) abietic acid

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. DOM in NaOH- and Mg-based bleaching effluents

The DOM is defined as the organic matter responsible for the COD and the TOC in PBEs filtered at 1.6 μm . Previous work (Savoie et al. 2011) showed that a NaOH-based PB process generated 22 600 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ of COD. The use of Mg-based components during the PB process enabled us to decrease the release of COD by about 26% and 31% (i.e. 16 800 and 15 500 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ of COD, using $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgCO_3 , respectively), compared with the conventional process. NaOH-based PBE contained 7 500 $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$ of TOC, whereas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - and MgCO_3 -based PB were responsible for the release of 6 230 and 5 320 $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

To understand the effect of the alkali source, identification and analysis of the main components were performed on the bleaching effluents. Table III shows monosaccharide concentrations in NaOH-, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - and MgCO_3 -based peroxide bleaching effluents (P_{NaOH} , $\text{P}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ and P_{MgCO_3} BEs). We see in this table that the quantitative determination of the monosaccharides present in P_{NaOH} BE clearly shows that xylose, representative of xylans, is the main carbohydrate unit lost by the pulp treated with H_2O_2 in alkaline medium ($\approx 40\%$ of the total monosaccharides dissolved during the conventional bleaching), as previously demonstrated by Thornton et al. (1994). It can also be observed that the release of xylose in effluents decreased very markedly during Mg-based PB. The content of xylose available in

PBEs dropped by about 72% and 95% using $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - and MgCO_3 -compounds, respectively, compared with P_{NaOH} BE (18.5 and 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of xylan *versus* 64.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The use of sodium hydroxide during the conventional bleaching gave practically the same alkalinity (0.055 mol $\text{OH}^-/100$ g oven-dried pulp) as the mixture of NaOH and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0.050 mol $\text{OH}^-/100$ g o.d. pulp) or the mixture of NaOH and MgCO_3 (0.043 eq $\text{OH}^-/100$ g o.d. pulp). Hence, the lower dissolution of xylan seems to be dependent on the nature of the counter ions and on the strength of the alkali (pH). These two parameters are linked, since the magnesium salts are much less soluble than sodium salts in water ($\text{Mg}(\text{OH})_2$: $s = 12$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; MgCO_3 : $s = 110$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NaOH: $s = 1110$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ at 25 °C), thereby lowering the pH of the treated effluent (Table I). This effect of pH on the dissolution of xylans is accentuated with magnesium carbonate, which is weak base sparingly soluble in water.

Table III. Comparison of carbohydrate, extractive and lignin concentrations between P_{NaOH} , $\text{P}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$, P_{MgCO_3} BEs of spruce TMP

| | NaOH | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | MgCO_3 |
|---|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| Sugars ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 166.8 +/- 11.2 | 92.4 +/- 8.8 | 14.7 +/- 1.2 |
| Xylose ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 64.3 +/- 5.2 | 18.3 +/- 1.4 | 3.1 +/- 0.2 |
| Glucose ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 29.5 +/- 2.5 | 26.0 +/- 2.6 | 4.1 +/- 0.5 |
| Arabinose ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 28.5 +/- 1.6 | 15.5 +/- 1.7 | 2.7 +/- 0.3 |
| Galactose ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 22.3 +/- 1.5 | 13.6 +/- 1.6 | 1.8 +/- 0.1 |
| Mannose ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 22.2 +/- 0.4 | 19.0 +/- 1.5 | 3.0 +/- 0.1 |
| Extractives ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 54.2 | 41.2 | 30.7 |
| Steryl esters ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 16.6 | 9.4 | 5.3 |
| Resin acids ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 13.0 | 7.6 | 7.7 |
| Fatty acids ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 8.7 | 3.5 | 2.9 |
| Sterols ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 5.1 | 3.4 | 2.0 |
| Triglycerides ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1.4 | 6.7 | 3.3 |
| Lignans ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 9.4 | 10.6 | 9.7 |
| Lignin ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1082 | 755 | 579 |

The dissolution of the other monosaccharides during Mg-based bleaching is not affected as much as xylose by the alkalinity of the PB stage. For example, glucose concentration in $\text{P}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ BE was about 26.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ against 29.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in P_{NaOH} BE, i.e. a decrease of about 12%. By contrast, we saw that MgCO_3 -based PB generated markedly less sugars than either the NaOH- or the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -based process (Table III). According to the literature, acetic acid, not measured in this study, is the most abundant compound released into the water from

alkaline treatments of TMP (Pranovich et al. 2003). It is formed by alkali-induced ester hydrolysis of the acetyl groups at the C2 and C3 positions of the sugar units in the GGM backbone (Fengel and Wegener 1989). Hence, we can assume that less acetic acid was generated in $P_{Mg(OH)_2}$ BE and less again in P_{MgCO_3} BE. The release of methanol occurred in mild alkaline conditions (Pranovich et al. 2003). The demethylation may be related to the cleavage of methyl ester bonds typical for naturally-occurring polygalacturonic acid, the main pectin in spruce wood (Hafrén 1999; Sjöström and Allen 1999). Less methanol may be formed in Mg-based bleaching than in the conventional process.

Regarding the extractives, as shown in Table III, the conventional PB process generated significant concentrations of resin acids and lignans in effluents; 13.0 and 9.4 $mg.L^{-1}$, respectively, consistent with the results of Lorås (1980). Importantly, there was also a high concentration of steryl esters in this effluent (16.5 $mg.L^{-1}$), at variance with the literature. Both Mg-based PB processes were responsible for a decrease in the release of resin acids, fatty acids, sterols and steryl ester in the effluents of approximately 30–70% compared with NaOH-based process. But the same amounts of the single hydrophilic extractives, lignans ($\sim 10 mg.L^{-1}$), was extracted from the pulp and released in the effluents during NaOH-, $Mg(OH)_2$ - and $MgCO_3$ -based PB processes. By contrast, we note that P_{Mg} -based BE contained more triglycerides than P_{NaOH} BE (7 and 3.5 $mg.L^{-1}$ for $P_{Mg(OH)_2}$ and P_{MgCO_3} BEs, respectively, *versus* 1.5 $mg.L^{-1}$). These findings may be explained by the fact that more triglycerides were transformed into fatty acids by the alkaline cleavage of ester bonds during the conventional PB than in the course of alternative bleaching processes.

The formation of oxalate from the $Mg(OH)_2$ peroxide bleaching was investigated by Yu et al. (2004). They concluded that $Mg(OH)_2$ -based bleaching generated the same amount of oxalate as the NaOH-based process. Hence, this reaction is not alkali-dependent. The magnesium ions interact with oxalate more quickly and more easily than the calcium ions, and the magnesium oxalate has a high solubility. Thus, the $P_{Mg(OH)_2}$ BE was characterized by oxalate in a soluble state as opposed to the P_{NaOH} BE, where a large portion of the oxalate

generated was in the precipitate form. The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -based bleaching process therefore reduces or eliminates oxalate-related scaling issues.

Lignins are taken to account for the amount of material calculated from the UV absorbance at 280 nm of the extracted effluent. The extraction of the water sample removed the main interferences due to the presence of lignans and colloidal matter. However, we must bear in mind that when the water sample is extracted with MTBE, not only lignins, but also small amounts of other dissolved and colloidal substances (DCS) remain in the water phase. In fact, most of the remaining DCS consist of carbohydrates. Samples of galactoglucomannan (GGM) fractionated from TMP water displayed a weak UV absorption at 280 nm (Thornton et al. 1994). Some dissolved polysaccharides may occur as lignin-carbohydrate complexes (LCC) (Watanabe 2003) and so contribute to the UV absorption at 280 nm. As shown in Table III, the effluent of the conventional PB process was characterized by a lignin concentration of about $1080 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The alternative H_2O_2 bleaching processes based on the use of magnesium components as alkali sources gave 30% and 46% less lignin in $\text{P}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ and P_{MgCO_3} BEs, respectively, than in the effluents resulting from the NaOH-based process (Table III).

III.2. Fluorescence of wood model compounds *versus* bleaching effluents

Excitation Emission Matrix (EEM) spectra were first plotted for reference compounds mainly present in PBEs, identified in the first part of this work, which possessed an aromatic ring or conjugated unsaturated carbon (lignin, resin acids and lignans). Figure 2a-b shows that lignin model compound MWL and lignin extracted from bleached TMP, noted CBL, were characterized by two pairs of peaks. MWL was characterized by one major peak centered at 285 nm excitation and 390 nm emission wavelengths and the second by less intense signals at 320 nm (Ex) and 400 nm (Em). The locations of these peaks for CBL showed a higher intensity and a small blue shift compared with the lignin model compound (MWL), which could be attributed to the fact that CBL had been treated with hydrogen peroxide before the

acidic hydrolysis also undergone by MWL (Castellan et al. 1992). However, this slight shift indicates that these two lignins have closely similar spectroscopic properties.

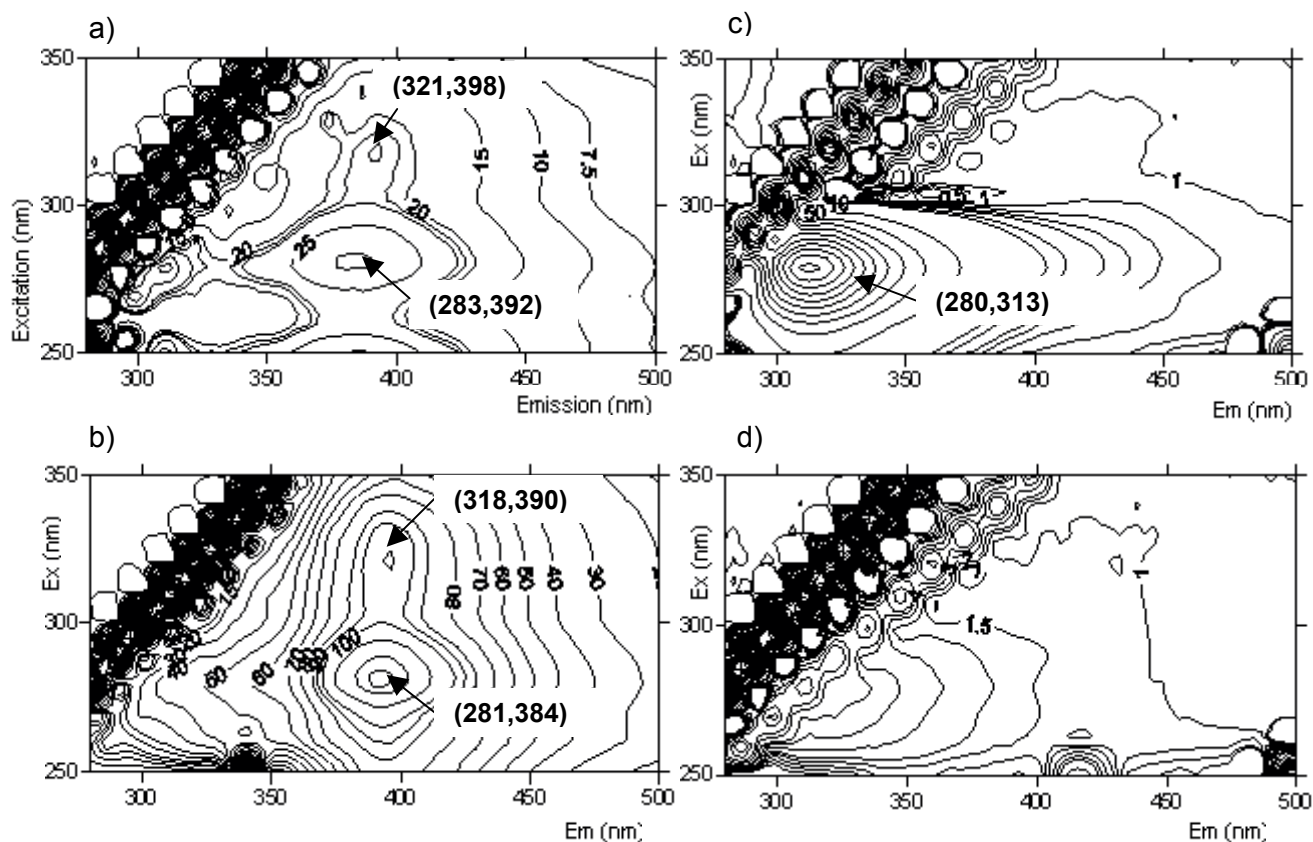


Figure 2. Three-dimensional EEM spectra for a) solution at pH7 of spruce MWL, b) solution at pH7 of CBL, and commercial solution, c) s-resinol and d) abietic acid

It had been previously shown that the fluorescent emission of lignin was due to aromatic structures such as conjugated carbonyl, coniferyl alcohol, biphenyl, phenylcoumarone and stilbene (Albinsson et al. 1999; Castellan et al. 1994). Lundquist et al. (1978) found an emission maximum at 410–420 nm and an excitation maximum at 310 nm for the α -carbonyl structures and maxima at 465 nm (emission) and 340 nm (excitation) for the coniferaldehyde molecules. Also, stilbenoid models emitted intensely near 400 nm (Excitation maximum: 338 nm). For phenylcoumarone derivatives, they observed an increase in emission intensity and a shift to shorter wavelengths (emission maximum: 355 nm, excitation maximum: 310 nm). Aromatic conjugated double bond structures, such as coniferyl alcohol, displayed a fluorescence emission centered near 340 nm (excitation maxima: 265 nm and 302 nm), with an emission intensity comparable to that of stilbene. Biphenyl chromophores show an

emission maximum at 420 nm and an excitation maximum at 290 nm. To conclude, we can infer that the peak at 285 nm (Ex) and 390 nm (Em) in MWL and CBL was due to biphenyl-type structures in the lignin. The peak at 320–400 nm in excitation-emission could be attributed to the α -carbonyl-type structures in lignin. The EEM spectra of MWL and CBL did not fully coincide since the biphenyl and α -carbonyl models differ structurally from those in MWL and CBL.

EEM spectra of resin acids and lignans are illustrated respectively by abietic acid and *s*-resinol (Figure 2c-d). The intensity of the fluorescence EEM for abietic acid was negligible, as expected from its chemical structure (Figure 1b), whereas *s*-resinol (Figure 1a) showed a maximum at 280 nm excitation and 315 nm emission.

Figure 3 presents the EEM spectrum for NaOH-based bleaching sample. This spectrum was composed of one major peak at 279 nm (ex) and 312 nm (em), which perfectly corroborated the *s*-resinol-type structure that characterized lignan quantified in the effluent (Table III). For the second peak, it could be hypothesized that the peak maxima at 303 nm excitation and 423 nm emission in the three-dimensional fluorescence matrix of P_{NaOH} BE corresponded to lignin, and more specifically to the biphenyl chromophore of lignin, since the excitation-emission wavelengths did not differ greatly from the excitation-emission wavelengths of the biphenyl type-structure in lignin. This assumption was further supported by the fact that the main component in P_{NaOH} BE was lignin: 1080 mg.L⁻¹ (Table III). The slight difference for the major peak location at 300–320 nm excitation and 390–425 nm emission between P_{NaOH} BE and the solution made with MWL or CBL could be easily explained by the modification of lignin structures. The lignin dissolved during PB was oxidized by alkaline hydrogen peroxide, whereas MWL and the CBL underwent an acidic hydrolysis procedure that altered a potential fluorophore part of the lignin, the quinone chromophoric-type structures (Finley 1974).

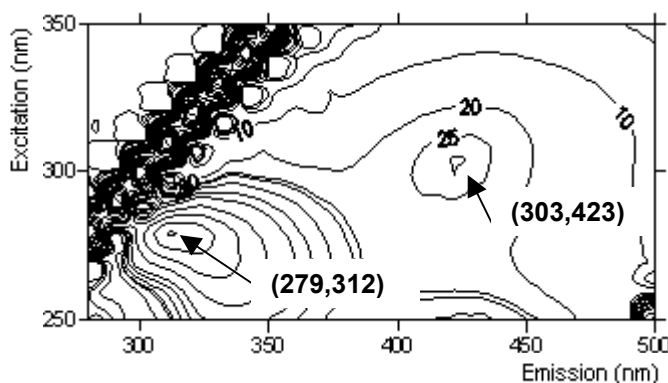


Figure 3. EEM spectrum of the conventional bleaching effluent

Table IV gives the excitation-emission major peak locations for P_{NaOH} and P_{Mg}-based BEs. The first peak was centered at 280 nm excitation and 312–314 nm emission wavelengths. The second peak was located at 303–306 nm excitation and 423–425 nm excitation.

Table IV. Excitation-emission peaks in the three-dimensional fluorescence spectra for P_{NaOH}, P_{Mg(OH)₂} and P_{MgCO₃} BEs of spruce TMP

| | | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ |
|----------------------|-----------|------|---------------------|-------------------|
| (ex,em) ₁ | Exc. (nm) | 279 | 280 | 279 |
| | Em. (nm) | 312 | 314 | 313 |
| (ex,em) ₂ | Exc. (nm) | 303 | 306 | 306 |
| | Em. (nm) | 423 | 425 | 425 |

III.3. HPSEC analysis of wood model components *versus* the bleaching effluents

Referring to the location of the peaks in the EEM spectra of wood reference compounds and the different PBEs, the fluorescence wavelengths for the detection during HPSEC-UVA-fluo-DOC analysis was set at 280–330 nm (Ex-Em) and 330–440 nm (Ex-Em).

For technical reasons, HPSEC-UVA-fluo-DOC analysis of PBEs was not carried out directly after the bleaching step. The samples were stored at –18°C prior to HPSEC analysis. Preliminary tests on frozen and non-frozen PBE samples were done to evaluate the freezing impact on size exclusion, UVA, fluorescence and DOC detections. The comparison of HPSEC-UVA-fluo-DOC chromatograms for the frozen and non-frozen sample shown in Figure 4a-b-d did not highlight any significant difference in the size exclusion or the intensity of the detection signal except for the fluorescence spectra at 280–330 nm ($F_{280-330}$) (Figure 4c). We saw that $F_{280-330}$ spectra for both frozen and non-frozen effluents had the same

shape, but peak height was decreased because of the freezing. As seen in this figure, the fluorophore responsible for the $F_{280-330}$ spectra, here *s*-resinol-type substance as previously assumed, displayed a highly structured emission. Nevertheless, the freezing of PBE induced a local higher concentration of lignan-type components, which could precipitate in the frozen effluent, and during thawing and re-dissolution aggregates or associated complexes could be formed, leading to a decrease in $F_{280-330}$ intensity often accompanied by a small red shift of the emission compared with the non-frozen samples, as mentioned by Lakovicz 1999.

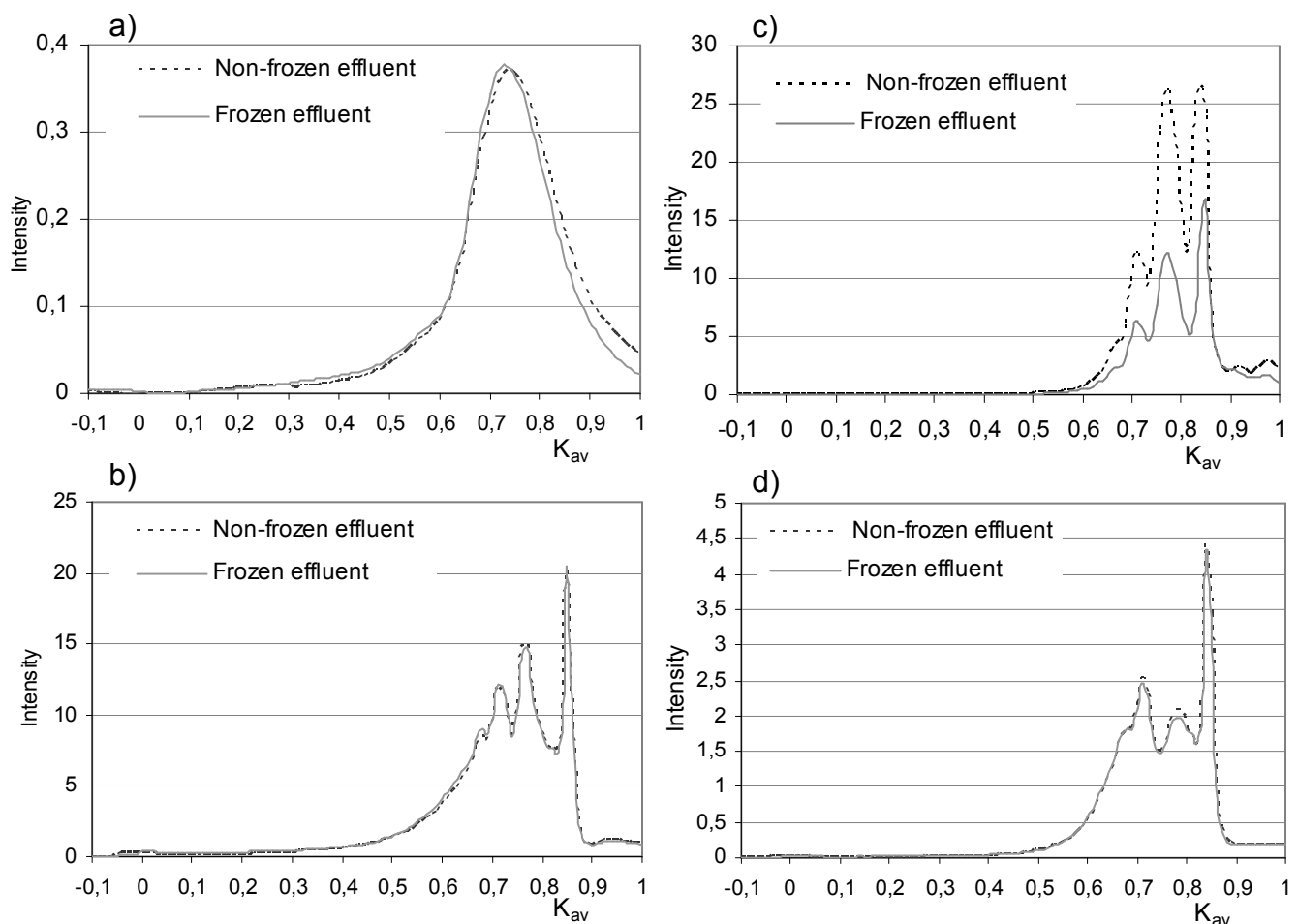


Figure 4. Impact of PBE freezing on a) COD, b) UV and c) $F_{280-330}$ and d) $F_{330-440}$ chromatograms

Figure 5a presents HPSEC chromatograms of MWL and CBL at the specific fluorescence wavelength of lignin ($F_{330-440}$). As seen in this figure, MWL and CBL were characterized by four main peaks at the same $K_{av} = 0.01, 0.73, 0.75$ and 0.9 , which were more easily discriminated in MWL. The peak at $K_{av} = 0.01$ of MWL and CBL corresponded to the high molecular weight of the lignin fraction that was not retained by the column (exclusion limit).

According to this chromatogram, the apparent molecular weight for the model lignin MWL and the lignin isolated from the bleached TMP CBL were: $(830 \pm 290) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.73$), $(710 \pm 250) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.75$) and $220 \pm 75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.9$). These results show that the two lignins, taken as reference compounds in this study, have the same molecular distribution even though the CBL had undergone a bleaching treatment.

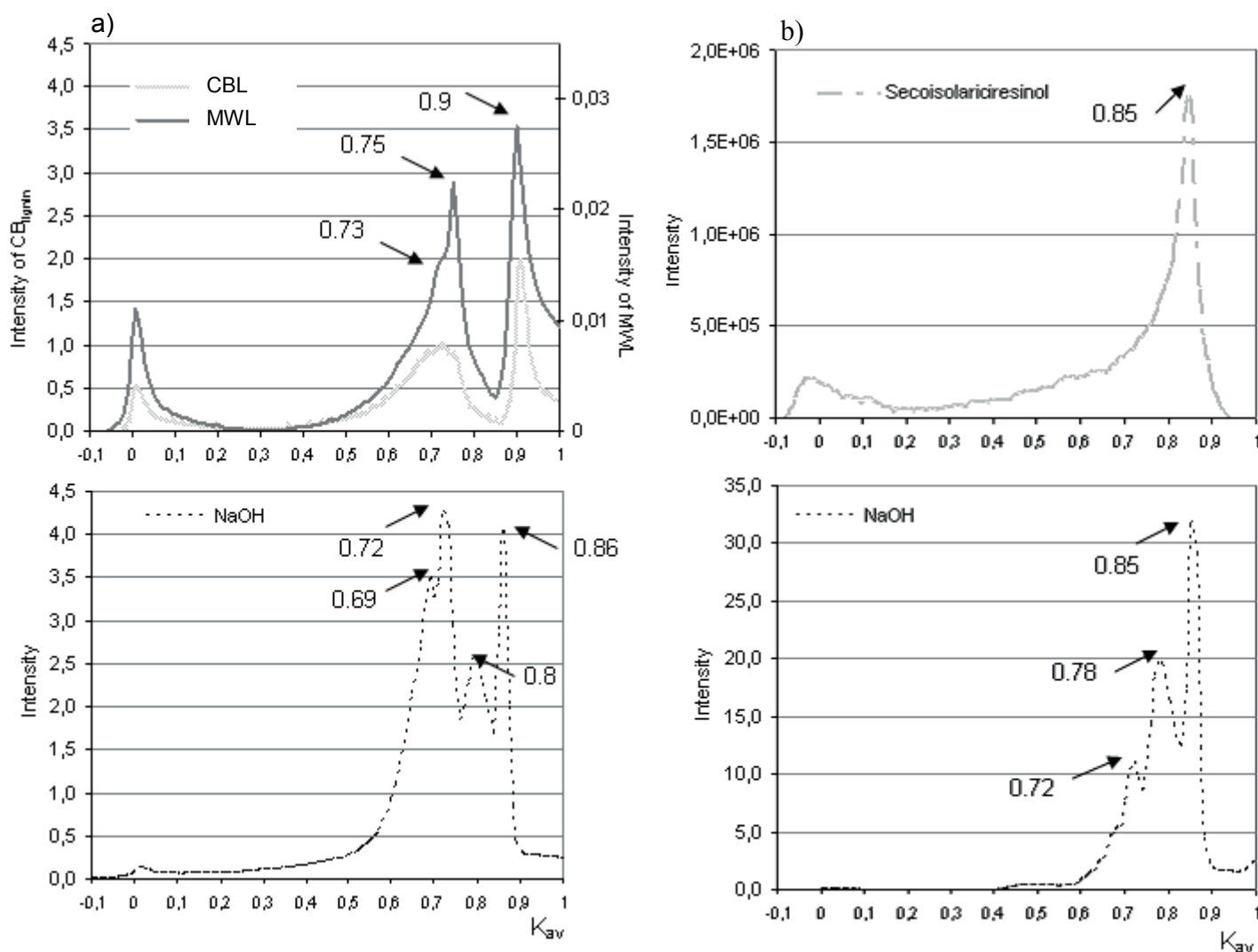


Figure 5. Fluorescence chromatograms at a) 330–440 nm for MWL, CBL and P_{NaOH} BE of spruce TMP, b) 280–330 nm for s-resinol and P_{NaOH} BE of spruce TMP

These results are not in agreement with those published by Pranovich et al. (1994) who found that lignins that were dissolved in water during PB of TMP had a notably lower molar mass than spruce milled wood lignin (MWL), with an average 5–8 phenylpropane units with a rather narrow mass distribution. They also said that the lignin dissolved during PB is structurally changed and oxidized. Moreover, it had been mentioned that such drastic

changes in lignin probably do not take place in the absence of hydrogen peroxide (Sjöholm et al. 1992; Sjöström and Reunanen 1990). According to our results, it seems that the variation of molecular weight is negligible or can not be measured by such analysis.

HPSEC chromatogram for lignan-type structures were recorded at $F_{280-330}$ using *s*-resinol as model compound. The chromatogram obtained (Figure 5b) shows one fraction eluted at $K_{av} = 0.85$, giving an apparent molecular weight at $(325 \pm 115) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. This result was slightly lower than the molecular weight of the commercial *s*-resinol product: $362.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, but is in the confident interval of the analysis. This result confirms that the HPSEC analysis gives a good estimation of the apparent molecular weight and the difference found between the measured value and the real one is acceptable for such analysis.

Figure 5a also presents $F_{330-440}$ chromatograms for the NaOH-based peroxide bleaching sample. The chromatogram was characterized by five peaks at $K_{av} = 0.02, 0.69, 0.72, 0.8$ and 0.86 . The peaks at $K_{av} = 0.69, 0.72$ and 0.86 were similar to MWL and CBL chromatograms, but with a positive shift of about 0.3 to 0.4 units. For these three peaks, the apparent molecular weight of the lignin generated during the conventional PB were around $(1140 \pm 400) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.69$), $(900 \pm 310) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.72$) and $(300 \pm 100) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.86$), which corresponded to a relative molecular weight gain of 80, 190 and $310 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively, compared with the isolated lignin CBL or MWL. This molecular weight gain between P_{NaOH} BE and lignin models could be attributed to the fact that the lignin in PBEs and MWL or CBL was not subjected to the same treatment, as previously mentioned, and can explain the blue shift by the modification of the chemical structure in the EEM spectra. The peak at $K_{av} = 0.02$ in the $F_{330-440}$ chromatogram of P_{NaOH} BE also corresponded to the lignin fraction not retained by the column. Additionally, we saw that P_{NaOH} BE resulted in one other minor peak with an apparent MW at $(480 \pm 170) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K_{av} = 0.8$), which did not appear for MWL and CBL. Again, these results show that the alkaline treatment with hydrogen peroxide does not decrease the molecular weight as suggested in the literature (Pranovich et al. 1994). One possible reason is that H_2O_2 does not react with all the chromophores present in the lignin, some are oxidized and thus absorbance and

fluorescence decrease, others are unreactive but globally the apparent molecular weight of the dissolved organic matter increases (shift of the peak maximum). To conclude, these results strengthen the hypothesis, advanced after EEM fluorescence spectra analysis, that excitation-emission $F_{330-440}$ consisted mainly of lignin.

Figure 5b also enables us to compare the $F_{280-330}$ chromatograms of P_{NaOH} BE and *s*-resinol. We note that P_{NaOH} BE was characterized by the same apparent MW at (325 ± 115) $g \cdot mol^{-1}$ ($K_{av} = 0.85$) as *s*-resinol. Additionally, we see that P_{NaOH} BE resulted in two smaller peaks with apparent MWs of (560 ± 200) $g \cdot mol^{-1}$ ($K_{av} = 0.78$) and (900 ± 310) $g \cdot mol^{-1}$ ($K_{av} = 0.72$), which could correspond to other lignans (i.e. methylphenol-type structures) present in the effluent. Given this result, we can assume that $F_{280-330}$ was mainly due to a lignan-type structure such as *s*-resinol.

Based on the UVA chromatograms, seven different molecular size fractions were identified for P_{NaOH} BE (Figure 6).

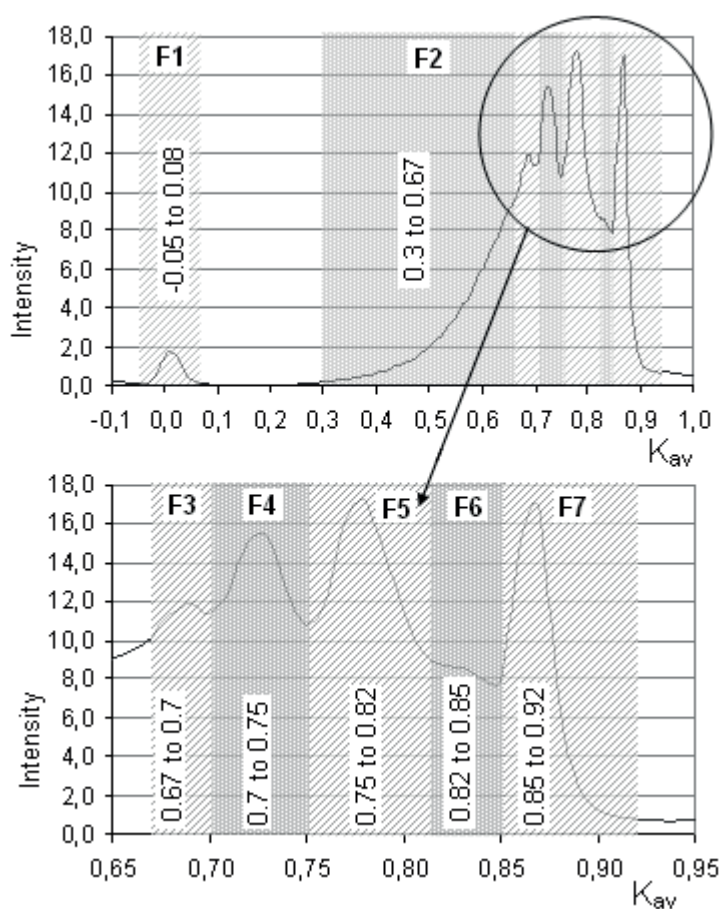


Figure 6. Molecular weight fractions based on UVA spectra

The specific fluorescent (SF_{ex-em}) and specific absorbance at 254 nm ($SUVA_{254nm}$) give qualitative information on the composition of these fractions. The apparent MW of fraction 1 of P_{NaOH} BE was $\geq 220\ 000\ g.mol^{-1}$ according to the DOC chromatogram. It is demonstrated in the literature that this fraction can be attributed to the lignin-carbohydrate complexes (LCC), polysaccharides or other high molecular weight compounds dissolved in the effluent during the bleaching treatment (Huber et al. 1996, Her et al. 2003, Baumberger et al. 2007). This fraction for P_{NaOH} BE was characterized by a relatively high $SUVA_{254}$ value: $40.8\ L.mg^{-1}$ of $DOC.cm^{-1}$ and a low $SF_{330-440}$: 3.7 relative fluorescent unit/ $mg.L^{-1}$ of DOC (Table V and VI).

Table V. $SUVA_{254nm}$ for the different molecular weight fractions of spruce TMP P_{NaOH} , $P_{Mg(OH)_2}$ and P_{MgCO_3} BEs

| Fraction | MWL | CBL | NaOH | $Mg(OH)_2$ | $MgCO_3$ |
|--|------|------|------|------------|----------|
| $SUVA_{254}$ ($L.mg^{-1} DOC .cm^{-1}$) | | | | | |
| F1 | 90 | 219 | 40.8 | 32.2 | 20.5 |
| F2 | 61 | 351 | 23.5 | 22.3 | 28.6 |
| F3 | 109 | 173 | 22.5 | 19.3 | 23.6 |
| F4 | 105 | 158 | 15.7 | 13.3 | 12.9 |
| F5 | None | None | 13.5 | 11.2 | 7.3 |
| F6 | 22 | 34 | 12.6 | 11.2 | 5.8 |
| F7 | 39 | 61 | 18.7 | 18.1 | 7.6 |

Table VI. $SF_{280-330}$ and $SF_{330-440}$ for the different molecular fractions of spruce TMP P_{NaOH} and P_{Mg} -based BEs

| Fraction | MWL | CBL | NaOH | $Mg(OH)_2$ | $MgCO_3$ |
|---|------|------|------|------------|----------|
| $SF_{280-330}$ (relative fluorescent unit / $mg.L^{-1} DOC$) | | | | | |
| F1 | 3.2 | 5.0 | 0 | 7.15 | 0 |
| F2 | 7.1 | 43.5 | 4.5 | 4.7 | 5.9 |
| F3 | 12.1 | 72.5 | 11.5 | 9.6 | 13.1 |
| F4 | 9.1 | 89.5 | 11.8 | 9.8 | 11.1 |
| F5 | None | None | 16.9 | 14.9 | 10.0 |
| F6 | 4.1 | 16.7 | 28.1 | 23.4 | 13.0 |
| F7 | 4.5 | 46.7 | 30.4 | 27.4 | 11.6 |
| $SF_{330-440}$ (relative fluorescent unit / $mg.L^{-1} DOC$) | | | | | |
| F1 | 3.4 | 22.0 | 3.7 | 3.4 | 2.1 |
| F2 | 5.8 | 69 | 4.4 | 4.1 | 4.9 |
| F3 | 9.4 | 48 | 6.4 | 6.0 | 8.3 |
| F4 | 5.2 | 33.6 | 4.1 | 3.8 | 4.5 |
| F5 | None | None | 2.4 | 2.2 | 1.8 |
| F6 | 0.9 | 3.2 | 3.2 | 3.1 | 1.7 |
| F7 | 0.6 | 17.6 | 4.0 | 4.0 | 1.9 |

As shown in Tables V and VI, F1 of the sample containing the isolated lignin and more specifically the CBL, which came from the extraction of the same pulp, possessed a very

high $SUVA_{254n}$ value: $219 \text{ L.mg}^{-1} \text{ of DOC.cm}^{-1}$ and a high $SF_{330-440}$: 22 relative fluorescent unit/mg.L⁻¹ of DOC. Thus, the comparison of these results indicated that fraction 1 of P_{NaOH} BE mainly comprised LCC mixed with high molecular weight polysaccharides, which are non-absorbent, and fluorescent compounds. Fractions 2 to 7, as differentiated by UVA peaks in Figure 6, were not easily defined as specific components even with the various detectors, but we saw that the $SUVA_{254}$ values for peroxide NaOH bleaching sample, which may be related to aromaticity compounds, decreased with the drop in the apparent MWs except for fraction 7, whereas the $SF_{280-330}$ increased. For fractions 2 to 4, the $SUVA_{254}$ values for P_{NaOH} BE were relatively high at 15.7 to $23.5 \text{ L.mg}^{-1} \text{ DOC.cm}^{-1}$ but still below that obtained for isolated lignin ($61 \text{ to } 109 \text{ L.mg}^{-1} \text{ DOC.cm}^{-1}$ for MWL; $158\text{-}351 \text{ L.mg}^{-1} \text{ DOC.cm}^{-1}$ for CBL). Additionally, $SF_{280-330}$ and $SF_{330-440}$ values of fraction 2-4 for P_{NaOH} BE ($SF_{280-330}$: 4.5-11.8 and $SF_{330-440}$: 4.1-6.4 relative fluorescent unit/ mg.L⁻¹ DOC) were much lower than that obtained for isolated CBL ($SF_{280-330}$: 44-90 and $SF_{330-440}$: 34-69 relative fluorescent unit/mg.L⁻¹ DOC), indicating the presence of lignin and large amounts of non-absorbant compounds in P_{NaOH} BE. These compounds associated with DOC may be carbohydrates and extractives (fatty acid, resin acid, sterol, steryl ester, triglyceride) quantified in the effluent in the first part of this work. They are non-detectable by UV and fluorescence detector, but are measured by the COD detector. Fraction 5-6 showed a greater $SF_{280-330}$ value than that obtained for CBL. From these results and the *s*-resinol chromatogram (Figure 5b), we can infer that fractions 5-6 were composed mainly of lignan. The $SF_{280-330}$ and $SF_{330-440}$ values of P_{NaOH} BE does not exclude the presence of small amounts of lignin or non-absorbing compounds in these fractions. Finally, fraction F7 was probably a mixture of lignin, lignan and non-aromatic compounds. In sum, according to $SUVA_{254}$ and $SF_{280-330}$ and $SF_{330-440}$ analysis, dissolved organic matter from the P_{NaOH} BE falls into two categories: (i) high molecular weight ($MW > 710 \text{ g.mol}^{-1}$) characterized by lignin-carbohydrate complexes (LCC), carbohydrates and non-aromatic extractives, and (ii) low molecular weight ($190 \text{ g.mol}^{-1} < MW < 710 \text{ g.mol}^{-1}$) characterized mainly by lignan, lignin and non-aromatic compounds.

Based on the significant correlation between the relative abundance of the lignin in P_{NaOH}BE and isolated lignin, it is possible to calculate the ratio of DOC from the lignin in the P_{NaOH} BE For all the fractions containing lignin (F1-F4). The calculation is based on several hypotheses:

- (i) despite the difference observed in the molecular weight distribution in HPSEC UVA and F₃₃₀₋₄₄₀, the molecular weight distribution of the lignin contained in the P_{NaOH} BE is considered the same than the one of the CBL:

$$(SUVA_{254}^{Lignin})_{CBL} = (SUVA_{254}^{Lignin})_{P_{NaOH}BE}$$

$$(SF_{330-440}^{Lignin})_{CBL} = (SF_{330-440}^{Lignin})_{P_{NaOH}BE}$$

- (ii) the non-absorbing carbon (DOC_{NAC}) is a fraction of lignin (DOC_{lignin}):

$$DOC_{NAC} = k DOC_{lignin}$$

- (iii) F1 to F4 are mainly composed of lignin and non absorbing compounds, the total dissolved organic carbon (DOC_T) for these fractions is equal to:

$$DOC_T = DOC_{NAC} + DOC_{lignin}$$

The rearrangement of these equations allows calculating the ratio of DOC from the lignin in the P_{NaOH} BE:

$$(r_{DOC}^{Lignin})_{P_{NaOH}BE} = \frac{1}{1+k}$$

with

$$k = \frac{(SUVA_{254}^{Lignin})_{CBL}}{(SUVA_{254})_{P_{NaOH}BE}}$$

or

$$k = \frac{(SF_{330-440}^{Lignin})_{CBL}}{(SF_{330-440})_{P_{NaOH}BE}}$$

Results reported in table VII, show that the ratio of carbon from lignin represents roughly 15 to 20% of the total carbon in the P_{NaOH} BE.

Table VII. Lignin ratio in DOC for PNaOH BE calculated for the different fraction with their relative SUVA_{254nm} and SF₃₃₀₋₄₄₀

| Fraction | $(r_{DOC}^{Lignin})_{PNaOH\ BE}$ | $(r_{DOC}^{Lignin})_{PNaOH\ BE}$ |
|----------|---|---|
| | (% lignin) k calculated with the SUVA ₂₅₄ (L.mg ⁻¹ DOC .cm ⁻¹) | (% lignin) k calculated with SF ₃₃₀₋₄₄₀ (relative fluorescent unit / mg.L ⁻¹ DOC) |
| F1 | 19 | 17 |
| F2 | 7 | 6 |
| F3 | 13 | 13 |
| F4 | 10 | 12 |

Considering that absorption and fluorescence at 330-440 nm in the treated sample is mainly due to lignin, lignin represents roughly 15% of the DOC (Table VIII) . It is possible to evaluate quantitatively the lignin since the HPSEC-UVA-fluo-DOC device enable to analyse all the compounds in the PBE whatever its chemical composition.

Table VIII. Lignin ratio in DOC for PNaOH BE calculated with the global SUVA_{254nm} and SF₃₃₀₋₄₄₀

| k calculated with : | $(r_{DOC}^{Lignin})_{PNaOH\ BE}$ (% of lignin) |
|---|--|
| SUVA ₂₅₄ (L.mg ⁻¹ DOC .cm ⁻¹) | 15 |
| SF ₃₃₀₋₄₄₀ (relative fluorescent unit / mg.L ⁻¹ DOC) | 17 |

Figure 7a-b-c-d reports HPSEC-UVA, fluorescence and DOC chromatograms for PNaOH, PMg(OH)₂ and PMgCO₃ BEs. For a given detector, these chromatograms all had the same profiles, but the intensity decreased for Mg-based PB samples compared with the conventional PBE. For DOC, the dominant apparent MW for PNaOH and PMg(OH)₂ B_{effluent}S was around 610 g.mol⁻¹ ($K_{av} = 0.77$), whereas the main apparent MW of PMgCO₃ BE was slightly lower, at around 480 g.mol⁻¹ ($K_{av}=0.8$). This slight deviation of the MgCO₃-based DOC chromatogram had only a small effect on the shape of UVA₂₅₄ and fluorescence chromatograms (Figure 7b-c-d).

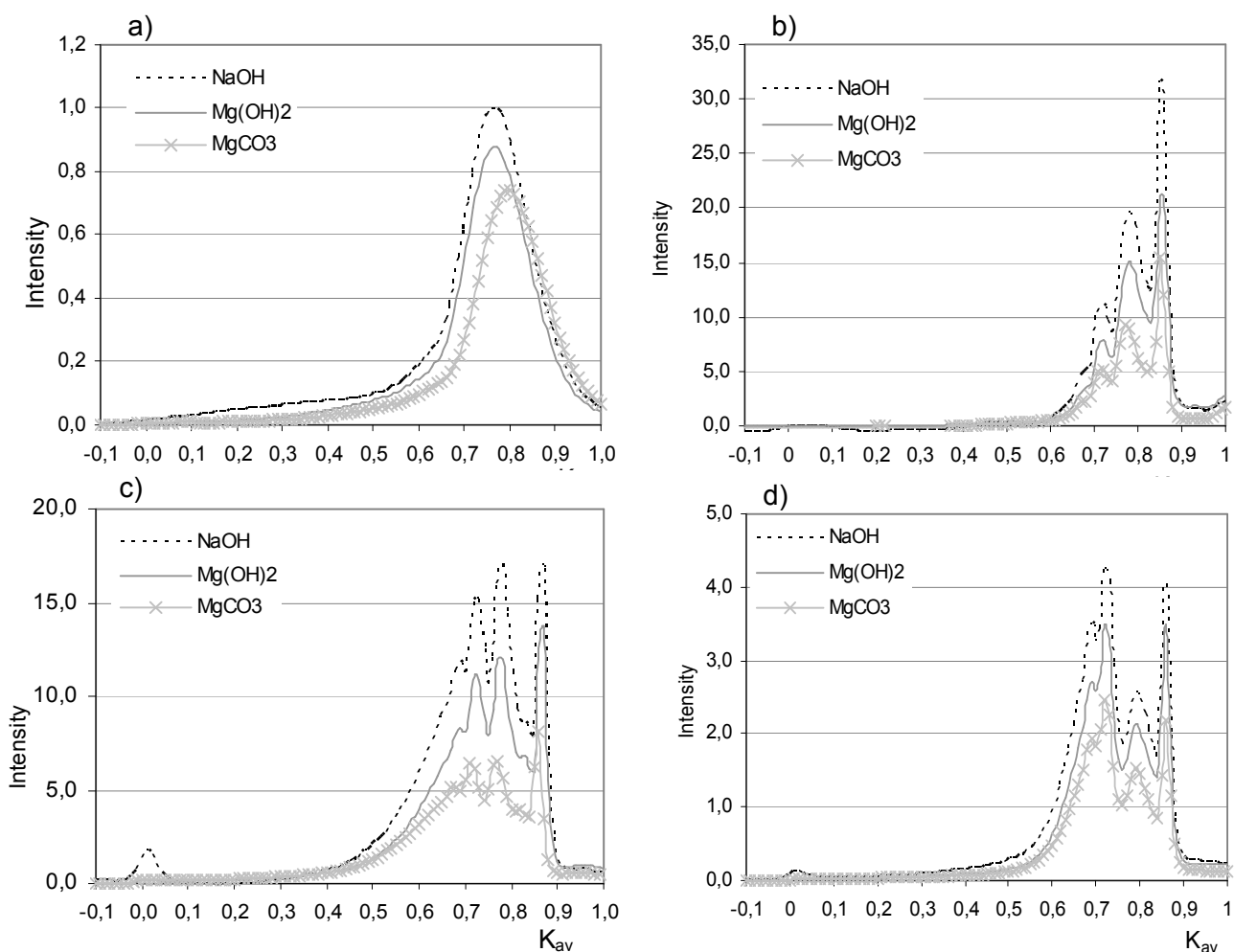


Figure 7. Chromatograms of a) DOC, b) UVA_{254} , c) Fluorescence at 280-330 nm and d) 330-440 nm for P_{NaOH} , $P_{Mg(OH)_2}$ and P_{MgCO_3} BEs of spruce TMP

The results of HPSEC analysis and spectroscopic measurement: UVA and fluorescence showed that the aromaticity of DOM in PBEs varied with strength of the alkali used. P_{NaOH} and $P_{Mg(OH)_2}$ BE were characterized by a global $SUVA_{254}$ of 16.8 and 15.3 $L \cdot mg^{-1} \cdot DOC \cdot cm^{-1}$, respectively, which were higher than the weak alkali P_{MgCO_3} BE ($11.2 L \cdot mg^{-1} \cdot DOC \cdot cm^{-1}$) (Table IX). Also, based on the profile of the UVA and fluorescence chromatograms and both $SUVA_{254}$ and $SF_{330-440}$, it seems that the high molecular weight, fraction 1, attributable to LCC, decreased for the alternative PBEs compared with P_{NaOH} BE (decrease of $SUVA_{254}$ and $SF_{330-440}$). Fractions 2-4, assumed to be high molecular size lignin compounds and non-absorbent compounds around 24 000 and 710 $g \cdot mol^{-1}$ ($K_{av} = 0.3$ to 0.75), were similar in weak alkali-based PBEs and in the P_{NaOH} BE (small variations for $SUVA_{254}$, $SF_{280-330}$ and $SF_{330-440}$), but were not released in the same amounts. Sodium hydroxide was responsible for

the dissolution of a larger amount of high molecular weight organic matter than $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and even more so than MgCO_3 (Figure 7). For low molecular weight (fractions 5 to 7), we know that less lignin was dissolved using Mg-based compounds since the peak intensity decreased (Figure 7). However, the proportion of non-absorbent and fluorescence DOM increased in these fractions as indicated by the very marked reduction in SUVA_{254} , $\text{SF}_{280-330}$ and $\text{SF}_{330-440}$ for P_{Mg} -based BEs compared with the conventional process effluent (Tables V and VI).

Table IX. Lignin ratio in DOC for P_{NaOH} BE calculated with the global $\text{SUVA}_{254\text{nm}}$ and $\text{SF}_{330-440}$

| | MWL | CBL | S-resinol | NaOH | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | MgCO_3 |
|--|------|-------|-----------|------|--------------------------|-----------------|
| SUVA_{254} ($\text{L.mg}^{-1} \text{DOC} \cdot \text{cm}^{-1}$) | 25.8 | 112.9 | 3.7 | 16.8 | 15.3 | 11.4 |
| $\text{SF}_{280-330}$ (relative fluorescent unit / $\text{mg.L}^{-1} \text{DOC}$) | 5.0 | 39.1 | ND | 14.3 | 13.7 | 9.6 |
| $\text{SF}_{330-440}$ (relative fluorescent unit / $\text{mg.L}^{-1} \text{DOC}$) | 1.7 | 21.2 | 562 | 3.6 | 3.4 | 2.8 |

ND: not detectable

IV. CONCLUSIONS

The analysis of DOM (carbohydrates, extractives and lignin) showed that Mg-based PB generally solubilized and dispersed less matter in PBEs than an NaOH-based process. Hence, we can infer that the generation of DOM in PBEs depends on PB alkalinity.

EEM spectras of P_{NaOH} and P_{Mg} -based BEs exhibited the same major peak locations around 280-313 nm (Ex) and 305-425 nm (Em). The comparison of EEM spectra of PBEs with reference compounds suggested that the excitation-emission peak at 280-313 nm was due to lignan-type structures such as s-resinol. Additionally, the second peak location in PBEs at 305 nm excitation and 425 nm emission wavelengths could be attributed to the lignin.

Based on the interpretation of the HPSEC analysis, our work demonstrates that the organic matter in a high apparent molecular weight range, between 220 000 and 710 g.mol^{-1}

(lignin-carbohydrate complexes, carbohydrates and non-absorbent extractives), is less affected by the alkaline PB conditions than the matter in the low apparent molecular weight range (lignin). As a conclusion, we can claim that MgCO₃-based PB was the eco-friendlier process since it generated a lower amount of DOC, i.e. carbohydrates, extractives and lignin in PBEs for the same brightness gain as the conventional PB process. As a consequence, Mg-based PBs was less damaging to the paper machinery, and these PBEs were more easily treated in wastewater treatment plants.

V. REFERENCES

- Alberts, J.J., Takács, M. and Egeberg, P.K 2002 Total luminescence spectral characteristics of natural organic matter (NOM) size-fractions as defined by ultrafiltration and high performance size-exclusion chromatography (HPSEC). *Org. Geochem.* 33, 817-828.
- Albinsson, B., Li, S., Lunquist, K. and Stomberg, R. 1999 The origin of lignin fluorescence. *J. Molecular Structure* 508, 19-27.
- Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A. and Kagi, R.I. 2005 Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking treatment. *Environ. Sci. Technol.* 39(7), 2334-2342.
- Amy, G.L., Bryant, C.W. and Belyani, M. 1987 Molecular weight distributions of soluble organic matter in various secondary and tertiary effluents. *Wat. Sci. Technol.* 19, 529-538.
- Baker, A. 2001 Fluorescence emission-excitation matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35(5), 948-953.
- Baumberger, S., Fascing, M., Gellerstedt, G., Gosselink, R., Hortling, B., Li, J., Saake, B. and Jong, E. 2007 Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardization of the method. *Holzforschung* 61(4), 459-468.
- Björkman, A. 1956 Studies on finely divided wood. I. Extraction of lignin with neutral solvents. *Svensk Papperstidn.* 59, 477-485.

- Björkman, A. 1957 Lignin and lignin-carbohydrate complexes - Extraction from wood meal with neutral solvents. *Ind. Eng. Chem.* 49, 1395-1398.
- Castellan, A., Nourmamode, A., Noutary, N., Belin, C. and Fornier De Violet, P. 1992 Photoyellowing of milled wood lignin and peroxide-bleached milled wood lignin in solid 2-hydroxypropylcellulose films after sodium borohydride reduction and catalytic hydrogenation in solution: A fluorescence spectroscopic study. *J. Wood Chem. Tech.* 12, 19-33.
- Castellan, A., Choudhury, H., Davidson, R.S. and Grelier, S. 1994 Comparative study of stone-ground wood pulp and native wood. 2. Comparison of the fluorescence of stone-ground wood pulp and native wood. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 81, 123-130.
- Cho, J., Amy, G.L., Pelligrino, J. and Yoon, Y. 1998 Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes and foulants characterization. *Desalination* 118(1), 101-108.
- Ekman, R. and Holmbom, B. 1989 Analysis by gas chromatography of wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 4(1), 16-24.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1989 *Wood: Chemistry, ultrastructures, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, pp. 115-117.
- Finley, K.T. 1974 The addition and substitution chemistry of quinones. In: *The chemistry of quinonoid compounds. Part II*, Eds., Patai, S., John Wiley and Sons, New York, pp. 877-1144.
- Frimmel, F.H., Gremm, T. and Huber, S. 1992 Liquid chromatographic characterization of refractory organic acids. *Sci. Total Environ.* 117-118, 197-206.
- Gellerstedt, G., Pranda, J. and Lindfords, E-L. 1994 Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 14(4), 467-482.
- Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L.A., Saquing, C., Baumberger, S. and Argyropoulos, S. 2006 Toward a better understanding of the lignin isolation process from wood. *J. agricultural and food chemistry* 54(16), 5939-5947.

- Hafrén, J. 1999 Ultrastucture of the wood cell wall. Ph.D. dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y. and Kosenka, P. 2002 Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection. *Env. Sci. Technol.* 36(5), 1069-1076.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J. and Yoon, Y. 2003 Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Wat. Res.* 37(17), 4295-4303.
- Holmbom, B., Ekman, R. and Sjöholm, R. 1991 Chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulp. *Papier* 45(10A), V16-V22.
- Holmbom, B., Konn, J. and Pranovich, A. 7-9 June 2005 What is the true yield of TMP and CTMP? What is lost in refining and bleaching ? *Int. Mechanical Pulping Conf.*, Oslo, Norway, pp. 98-101.
- Huber, S.A. and Frimmel, F.H. 1996 Size exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): A fast and reliable method for the characterisation of hydrophilic organic matter in natural waters. *Vom Wasser* 86, 277-290.
- Ikeda, T., Holtman, K., Kadla, J., Chan, H. and Jammel, H. 2002 Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method. *J. Agric. Food Chem.* 50(1), 129-135.
- Jarusutthirak, C., Amy, G. and Croué, J.P. 2002 Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes. *Desalination* 145(1-3), 247-255.
- Isbell, H.S., Frush, H.L. and Orhanovic, Z. 1974 Reactions of carbohydrates with hydroperoxide. III. Oxidation of sodium salts of alduronic and glyculosonic acids by sodium peroxide. *Carbohydrates Res.* 36(2), 283-291.

- Kostamo, A. and Kukkonen, J.V.K. 2003 Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Wat. Res.* 37(12), 2813-2820.
- Lakowicz, J.R. 1999 Principles of fluorescence spectroscopy. Second Edition, Kluwer Academic / Plenum publishers, New York, pp.9.
- Leach, J.M. and Thakore, A.N. 1976 Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *TAPPI J.* 59(2), 129-132.
- Lindström, T., Söremark, C. and Westman, L. 1977 The influence on paper strength of dissolved and colloidal substances in white water. *Svensk Papperstidn.* 80(1), 341-345.
- Lindhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.G. and Lorz, R. 1987 Anionic trash: Controlling detrimental substances. *TAPPI J.* 70(10), 79-85.
- Lorås, V. 1980 Bleaching of chemical pulps. In: *Pulp and paper - Chemistry and chemical technology*. Eds., Casey, J.P., Third edition, Vol. 1, John Wiley and Sons Inc., New York, pp. 663-702.
- Lundquist, K., Josefsson, B., and Nyquist, G. 1978 Analysis of lignins products by fluorescence spectroscopy. *Holzforschung* 32(1), 27-32.
- McKnight, D., Boyer, E., Westerhoff, P., Doran, P., Kulbe, T. and Andersen, D. 2001 Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46(1), 38-48.
- Müller, M.B., Schmitt, D. and Frimmel, F.H. 2000 Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography - Properties and stability of fractions. *Environ. Sci. Technol.* 34(23), 4867-4872.
- Oikari, A., Lönn, B-E., Castrén, M., Nakari, T., Snickars-Nikinmaa, B., Bister, H. and Virtanen, E. 1983 Toxicological effects of dehydroabiatic acid (DHAA) on the trout, *Salmo gairdneri* Richardson, in fresh water. *Wat. Res.* 17(1), 81-89.

- O'Loughlin, E. and Chin, Y. 2000 Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography. *Wat. Res.* 35(1), 333-338.
- Örså, F. and Holmbom, B. 1994 A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *J. Pulp Paper Sci.* 20(12), 361-366.
- Perminova I., Frimmel F., Kudryavtsev A., Kulikova N., Abbt-Braun G., Hesse S., and Petrosyan V. 2003 Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation, *Environ. Sci. Technol.*, 37(11), 2477–2485.
- Pranovich, A.V., Holmbom, B. and Sjöholm, R. 28-31 August 1994 Characterization of dissolved lignins in thermomechanical pulp suspensions. European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Sweden, pp. 219-222.
- Pranovich, A.V., Sundberg, K.E. and Holmbom, B.R. 2003 Chemical changes in thermomechanical pulp at alkaline conditions. *J. Wood Chem. Technol.* 23(1), 89-112.
- Puls, J., Glawischnig, T.D., Hermann, A., Borchmann, A. and Saake, B. 6-9 June 1995 Comparative investigations for the quantitative determinations of Wood sugars. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Helsinki, Finland, pp. 503-510.
- Rigol, A., Latorre, D., Lacorte, D. and Barceló, J. 2003 Direct determination of resin and fatty acids in process waters of paper industries by liquid chromatography / mass spectroscopy. *J. of Mass Spectroscopy* 38(4), 417-426.
- Rosario-Ortiz, F.L., Snyder, S.A. and Suffet, I.H. 2007 Characterization of dissolved organic matter in drinking water sources impacted by multiple tributaries. *Wat. Res.* 41(18), 4115-4128.
- Savoye, L., Meyer, V. and Petit-Conil, M. 2011 Reducing environmental impact by using weak alkalis in mechanical pulp bleaching. *ATIP rev.* 65(1), 14-21.

- Seaman, J.F., Moore, W.E., Mitchell, R.L. and Millet, M.A. 1954 Techniques for determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. TAPPI 37, 336-343.
- Sjöholm, R., Holmbom, B. and Akerback, N. 1992 Studies of the photodegradation of spruce lignin by NMR spectroscopy. J. Wood Chem. Technol. 12(1), 35-52.
- Sjöström, J. and Reunanen, M. 1990 Characterization of lignin and carbohydrates dissolved in groundwood pulping by pyrolysis-gas chromatography mass spectroscopy. J. of analytical and Applied pyrolysis 17, 305-318.
- Sjöström, J. 1990 Fractionation and characterization of organic substances dissolved in water during groundwood pulping of spruce. Nord. Pulp Paper Res. J. 5(1), 9-15.
- Sjöström, J. and Allen, R. 1999 Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Springer-Verlag, Berlin.
- Speth, T.F, Summers, R.S. and Guesses, A.M. 1998 Nanofiltration foulants from a treated surface water. Environ. Sci. Technol. 32(22), 3612-3617.
- Sundberg, A., Ekman, R., Holmbom, B., Sunberg, K. and Thornton, J. 1993 Interactions between simple electrolytes and dissolved and colloidal substances and a cationic fixing agent in mechanical pulp suspensions. Nord. Pulp Paper Res. J. 8(1), 226-231.
- Sundberg, A. 1999 Wood resin and polysaccharides in mechanical pulps. Ph.D. dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland.
- Sundberg, K. 1995 Effects of wood polysaccharides on colloidal wood resin in papermaking. Ph.D. dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland.
- Talinli, I., Anderson, G.K. 1991 Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. Wat. Res. 26(1):107-110.
- Thornton, J. 1993 Dissolved and colloidal substances in the production of wood-containing paper. Ph.D. dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland.

- Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B. and Örså, F. 1994 Polysaccharides dissolved from Norway spruce in thermomechanical pulping and peroxide bleaching. *J. Wood Chem. Technol.* 14(2), 159-175.
- Walden, C.C. and Howard, T.E. 1981 Toxicity of pulp and paper mill effluents. A review. *Pulp Paper Can.* 80(1), 58-64.
- Watanabe, T. 2003 Analysis of native bonds between lignin and carbohydrate by specific chemical reactions. In: *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*, Eds., Koshijima, T., Watanabe, T., Springer-Verlag, Heidelberg. pp.91-130.
- Wu, F.C., Evans, R.D. and Dillon, P.J. 2003 Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three dimensional excitation-emission matrix fluorescence detection. *Environ. Sci. Technol.* 37(16),3687-3693.
- Wu, F.C., Evans, R.D., Dillon, P.J. and Cai, Y.R. 2007 Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPSEC in natural waters. *Applied Geochem.* 22, 1598-1605.
- Yu, L., Rae, M. and Ni, Y. 2004 Formation of oxalate from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching of mechanicals pulps. *J. Wood Chem. Technol.* 24(4), 341-355.
- Zhang, J., Yu, L., Ni, Y. and Joliette, D. 2006 Calcium oxalate related scaling in a BCTMP line. *Pulp Paper Can.* 107(1), 52-55.
- Zhou, Q., Cabaniss, S.E. and Maurice, P.A. 2000 Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Wat. Res.* 34(14), 3505-3514.

NOTE

Photo-oxydation d'un effluent de blanchiment d'une pâte thermomécanique en présence de peroxyde d'hydrogène

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin est le procédé le plus répandu pour blanchir les pâtes thermomécaniques (TMP) dans l'industrie papetière. Cependant, ce procédé génère une charge polluante importante dans les effluents, du fait de l'utilisation d'une source d'alcali forte : l'hydroxyde de sodium, qui constitue une véritable menace pour l'environnement aquatique.

Il existe une multitude de technologies pour traiter les eaux usées industrielles. L'industrie des pâtes et des papiers traite ces effluents avec un traitement primaire, principalement, par décantation afin d'éliminer les éléments solides. Puis, ceux-ci sont dépollués à l'aide d'un traitement secondaire, généralement par le procédé biologique aérobie avec des boues activées. Il a été montré que le traitement biologique des effluents papetiers est assez efficace pour éliminer la matière organique facilement biodégradable, ce qui mène à une réduction de la demande biologique en oxygène (DBO₅). Cependant, une fraction de la demande chimique en oxygène (DCO) est réfractaire et reste inchangée à l'issue de ce type de traitement.

Une nouvelle approche consiste à traiter les effluents de pâte et papier avec des procédés d'oxydation avancée (AOP pour Advanced Oxidation Processes) tels que la photo-oxydation homogène avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou de l'ozone (O₃), la photo-oxydation hétérogène avec un catalyseur métallique, le couplage H₂O₂/O₃, etc. Les AOPs sont définis comme étant des procédés d'oxydation qui impliquent les radicaux hydroxyles (HO[•]) dans les mécanismes de destruction d'un composé polluant. Les AOPs sont des techniques prometteuses pour le traitement des eaux usées polluées par de la matière organique car ces procédés sont capables de minéraliser le carbone organique.

Dans cette partie de la thèse, l'objectif est d'examiner brièvement la faisabilité d'un pré-traitement par photo-oxydation avec du peroxyde d'hydrogène d'un effluent de blanchiment avant le traitement biologique avec des boues activées en milieu aérobie. Le traitement H₂O₂/UV a été mis en œuvre à l'aide d'un réacteur photochimique de laboratoire fonctionnant avec une lampe basse pression à vapeur de mercure qui émet principalement à une longueur d'onde de 254 nm. L'effluent qui a été soumis au traitement H₂O₂/UV était issu du blanchiment conventionnel au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin réalisé en laboratoire sur la pâte thermomécanique d'épicéa étudiée précédemment dans les trois premières parties de cette thèse. Le résiduel de peroxyde d'hydrogène dans l'effluent à l'issue du blanchiment a été réutilisé comme oxydant dans le traitement H₂O₂/UV.

Les principaux paramètres utilisés pour déterminer la qualité de l'effluent durant la photo-oxydation ont été la DCO, la DCO récalcitrante (R-DCO) et la DBO₅. Ces paramètres ont été

mesurés avant l'irradiation UV de l'effluent, après un temps de traitement correspondant à 50% de décomposition du peroxyde d'hydrogène et à la fin du traitement H₂O₂/UV (soit > 95% du peroxyde d'hydrogène consommé). Le carbone organique total (COT) a aussi été mesuré tout au long de la photo-oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène afin d'évaluer le taux de minéralisation de la matière organique lors de ce traitement.

Les données expérimentales issues du traitement H₂O₂/UV ont révélé que la valeur de DCO de cet effluent de blanchiment était sous-estimée de plus de 20% (24 500 au lieu de 20 700 mg O₂.L⁻¹). Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une fraction de la matière organique relarguée dans les effluents au cours du blanchiment ne réagit pas avec l'oxydant : le dichromate de potassium permettant d'évaluer la DCO. Cependant, il est possible de supposer que cette fraction ait été transformée au cours de la photo-oxydation avec du peroxyde d'hydrogène et ainsi est devenue oxydable par le dichromate de potassium. Par ailleurs, cette étude a montré qu'à l'issue du traitement H₂O₂/UV, la DCO dans l'effluent de blanchiment diminuait de plus 40% en considérant la valeur de DCO réévaluée à la hausse et égale à 24 500 mg O₂.L⁻¹. De plus, il a aussi été mis en évidence que la biodégradabilité de l'effluent de blanchiment, traduite par la R-DCO, augmentait de 17% au cours du traitement H₂O₂/UV. Cependant, l'analyse du COT au fil du traitement H₂O₂/UV a démontré que la matière organique n'a pas été minéralisée. En conclusion, pour les conditions définies dans cette étude, le traitement H₂O₂/UV de l'effluent de blanchiment conventionnel de la pâte TMP d'épicéa étudiée tout au long de ces travaux ne permet pas d'éliminer de façon significative la matière organique. Afin d'éviter les réactions compétitives avec la matière organique biodégradable, il serait préférable de l'appliquer en traitement tertiaire comme traitement d'affinage pour éliminer plus spécifiquement la matière organique réfractaire rejetée à l'issue du traitement biologique.

Photo-oxidation of thermomechanical pulp bleaching effluent with hydrogen peroxide

ABSTRACT

The photo-oxidation of a bleaching effluent with hydrogen peroxide (H_2O_2) was investigated using a batch photochemical reactor equipped with a low pressure mercury lamp emitting a dominant UV light at 254 nm. Photolysis of H_2O_2 produces hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$), which are very powerful oxidizing species. The effluent was from spruce thermomechanical pulp (TMP) alkaline peroxide bleaching performed at laboratory scale in conventional conditions used in industry. The residual hydrogen peroxide content in the effluent was reused as oxidant in a photo-oxidation process.

The main parameter used to determine the quality of the wastewater during photo-oxidation is the chemical oxygen demand (COD), recalcitrant COD (R-COD) and biological oxygen demand (BOD_5). COD, R-COD and BOD_5 values of the treated solution were determined before $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ treatment, and at times corresponding to 50% ($T_{1/2}$) and 95% (T_f) of hydrogen peroxide consumption. Additionally to these analysis, total organic carbon (TOC) was measured during the photo-oxidation with hydrogen peroxide to evaluate the mineralization of the organic matter in the effluent.

The experimental data of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ treatment revealed that the COD value of the conventional bleaching effluent was underestimated by more than 20% (20 700 *versus* 24 500 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$). We can infer that there were some compounds in the effluent that were recalcitrant to the oxidation by the potassium dichromate during COD measurement. However, they could be transformed in the course of the photo-oxidation with hydrogen peroxide and become reactive towards the COD analysis reactant. This study also showed that the photo-oxidation process allowed the COD load in the NaOH-based bleaching effluent to be decreased by 40%. Moreover, the biodegradability of the conventional bleaching effluent, reflected by the R-COD, increased by 17% after 4 hours of treatment. The TOC measurements throughout the photo-oxidation process demonstrated that the treatment did not convert the organic matter into carbon dioxide.

INTRODUCTION

Alkaline peroxide bleaching is the main process for bleaching thermomechanical pulp (TMP) in the pulp industry. Despite its popularity, this process generates a high pollution load because of the use of sodium hydroxide. This strong alkali favours the solubilisation of organic matter in the aqueous effluents, which thus become a threat to the environment (Wong *et al.* 1978). Now that regulations governing discharges are becoming more and more severe, it is necessary to find ways to treat mill effluents efficiently and economically.

There are a multitude of wastewater treatment technologies available for the treatment of industrial effluents. Pulp and paper mills treat their effluents using a primary treatment mainly by sedimentation to remove the solid particles. They then further decontaminate this primary effluent, generally by a secondary aerobic biological treatment.

The biological treatment process is reported to have low contaminant removal rates (Rigol *et al.* 2003; Topudurti *et al.* 1993). It has been repeatedly observed that biological treatment of pulp mill effluents is fairly effective in the elimination of easily biodegradable organic material, resulting in a reduction of biological oxygen demand (BOD₅). However, a fraction of the chemical oxygen demand (COD) in the effluents is not biodegradable and remains inert to this treatment.

The newer approaches to wastewater treatment include advanced oxidation processes (AOPs) such as wet air oxidation, homogeneous photo-oxidation with hydrogen peroxide and/or ozone, and heterogeneous photo-oxidation with reactive metal oxides. AOPs have generally been defined as those aqueous phase oxidation processes that primarily involve intermediate hydroxyl radical (HO[•]) in the mechanisms leading to the destruction of a target pollutant (Ollis 1993). AOPs are promising technologies for the treatment of water contaminated with organic chemicals because these processes are able to convert all the organic matter into carbon dioxide and water (Pacheco and Holmes 1990) and because they are effective against most organic compounds.

At the end of the alkaline peroxide bleaching step, some excess hydrogen peroxide is retained to prevent side reactions between the alkali and the pulp, which induces yellowing of the pulp (Dietz *et al.* 2008). The residual hydrogen peroxide content in the effluents can be reused as an oxidant in a photo-oxidation process to decompose the organic matter in the bleaching effluent.

H₂O₂/UV treatments have previously been successfully applied to pulp and paper effluent (Catalkaya and Kargi 2008; Makhotkina *et al.* 2008; Prat *et al.* 1988) In this study, we set out

to examine the feasibility of photo-oxidation using UV light and hydrogen peroxide (H₂O₂/UV) for the treatment of TMP peroxide bleaching effluent before biological treatment.

CHARACTERISTICS OF TMP BLEACHING EFFLUENT

The wastewater used for all the experiments was a bleaching effluent filtered at 1.6 µm (GF/A, Whatman). This effluent was generated at laboratory scale by the peroxide bleaching of a spruce TMP. This bleaching was carried out as described in Savoye *et al.* (2011a) in the conditions given in Table I conventionally used in industry.

Table I. Conventional peroxide bleaching conditions of spruce TMP

| Parameters | |
|---|-----|
| H ₂ O ₂ (% / o.d* pulp) | 4.1 |
| NaOH (% / o.d. pulp) | 2.2 |
| DTPA (% / o.d. pulp, 40% of active compound) | 0.1 |
| Silicate (% / o.d. pulp, as product) | 0.7 |
| Temperature (°C) | 85 |
| Time (min) | 110 |

* o.d.: oven-dried

The bleaching effluent was characterized by a residual hydrogen peroxide concentration of 5.1 g.L⁻¹ corresponding to approximately 29% of H₂O₂ introduced at the beginning of the bleaching stage.

Bleaching effluents are complex mixtures, and so individual components cannot easily be identified and quantified. Overall parameters determining the quality of the water, such as TOC, COD, R-COD and BOD₅ are often used. Table II gives all the environmental parameters of the conventional bleaching effluent. The COD/BOD₅ ratio reflecting the biodegradability of the effluent was about 2.3. We might therefore expect bleaching effluent to be easily degradable by a biological treatment, yet it was found that 25% of the COD was not biodegradable by a treatment with activated sludge, corresponding to 5180 mg O₂.L⁻¹ of the COD.

Table II. TOC, COD, R-COD, BOD₅ and pH of spruce TMP bleaching effluent

| Parameters | |
|--|-------|
| TOC (mg C.L ⁻¹) | 7220 |
| COD (mg O ₂ .L ⁻¹) | 20710 |
| R-COD (mg O ₂ .L ⁻¹) | 5180 |
| BOD ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹) | 8850 |
| pH | 9.1 |

The main components of wood are cellulose, hemicelluloses, lignin and extractives such as resin and fatty acids (Valette and De Choudens 1989). These components can be leached from wood into the water during peroxide bleaching (Thornton 1993). As shown in Table III, the conventional bleaching effluent is characterized by a high concentration of lignin, equal to 1080 mg.L⁻¹. However, lignin, an aromatic polymer, is generally the most difficult constituent to eliminate in conventional wastewater treatment. Experimental studies by Stenberg and Norberg (1977) have shown that a typical biological treatment process is inefficient for the degradation of lignin in a mechanical pulping effluent. It was also found that NaOH-based bleaching process caused the solubilisation of 13 mg.L⁻¹ of wood extractives, especially resin acids, long considered to be the major toxicant in pulp and paper mill effluent (Kovacs and Voss 1992). It has been shown that they account for 60-90% of the toxicity in a TMP effluent (Leach and Thakore 1976). To conclude, the presence in the bleaching effluents of substances that are toxic for the environment and recalcitrant to the traditional wastewater treatment justify recourse to AOPs to comply with legislation.

Table III. Extractive, carbohydrate and lignin concentrations in spruce TMP bleaching effluent

| Parameters | |
|-------------------------------------|------|
| Extractives (mg.L ⁻¹) | 54 |
| Resin acids (mg.L ⁻¹) | 13 |
| Carbohydrates (mg.L ⁻¹) | 166 |
| Lignin (mg.L ⁻¹) | 1082 |

PHOTO-OXIDATION OF BLEACHING EFFLUENT WITH HYDROGEN PEROXIDE

The bleaching effluent was filtered at 1.6 µm (GF/A, whatman) to remove all the potential fibre liable to interfere during the photo-oxidation by hindering light penetration. NaOH-based bleaching effluent is characterized by a very high absorbance ($A > 1$ at 280 nm) and an intense yellow and/or brown colour. The efficiency of wastewater treatment by photo-oxidation depends on the nature of the compounds being oxidized. Pollutants that have a high absorbance and/or intense colour in solution are generally more difficult to oxidize since they can act as a screen and restrict the penetration of light into the medium. Accordingly, we opted to dilute the bleaching effluent with demineralised water (dilution factor of the effluent: 1/50).

We see in Figure 1 that the organic matter present in the diluted bleaching effluents had a sufficiently high absorbance at a wavelength of 254 nm for these compounds to be photo-activated by UV radiation. According to Meardon et al. (1989) H₂O₂/UV photo-oxidation is most effective for the destruction of aromatics and less effective on saturated aliphatic compounds such as carboxylic acids. These organic pollutants can be degraded by direct

photolysis (Sundstrom et al. 1992). Direct photolysis is usually beneficial to a photo-oxidation process. An organic molecule irradiated with UV light can absorb some photonic energy and become photo-excited. It is well known that UV light changes electronic structures, and thereby the reactivity of chemical compounds (Lipezynska-Kochany 1992). This can lead to an oxidation-reduction of the compound, and also facilitate its oxidation by hydroxyl radicals (Carey 1992).

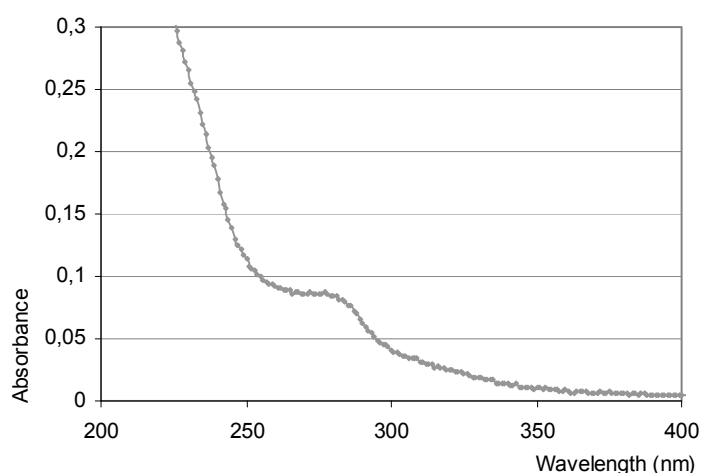


Figure 1. UV spectra of diluted spruce TMP peroxide bleaching effluent (dilution factor: 1/50)

The residual hydrogen peroxide in the bleaching effluent was reused for the H_2O_2 /UV treatment. The concentration of H_2O_2 in the diluted conventional bleaching effluent was about 100 mg.L^{-1} . Figure 2 shows two kinetics of H_2O_2 photo-decomposition, the first corresponding to a solution of H_2O_2 at 100 mg.L^{-1} in pure water and the second to the diluted NaOH-based bleaching effluent.

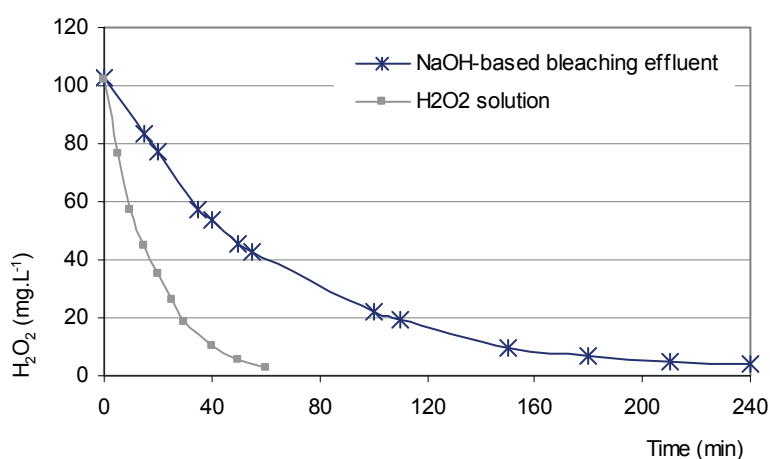


Figure 2. Time course of H_2O_2 concentration in diluted spruce TMP NaOH-based bleaching effluent and in water (100 mg.L^{-1} of H_2O_2 in ultra-pure water) during UV irradiation

As we see in Figure 2, the decomposition of H_2O_2 is much slower in the bleaching effluent, indicating a screen effect of the organic matter. In our operating conditions, the half life of hydrogen peroxide was approximately three times higher in the presence of organic matter ($T_{1/2} = 13$ min in H_2O_2 solution against 45 min in diluted bleaching effluent).

Figure 3 shows that both COD and BOD_5 increased between the beginning of the photo-oxidation (initial time noted T_i) and $T_{1/2}$, which corresponded to the half-consumption of H_2O_2 . The COD and BOD_5 increase from 414 to 490 $mg\ O_2.L^{-1}$ and 177 to 210 $mg\ O_2.L^{-1}$, respectively, corresponded to 18% increase for both parameters. This effect could be explained by the fact that some organic compounds are not totally oxidized by the potassium dichromate during COD measurement. This observation suggests that the COD generated in effluent by the conventional bleaching process was underestimated by at least 20%, since the measurement at $T_{1/2}$ certainly does not represent 100% of the organic matter quantified by the COD analysis. By contrast, the increase in BOD indicates that radical oxidation of the organic matter enhances its biodegradability. At the end of the H_2O_2/UV treatment, T_f , the treated solution is characterized by a COD and a BOD_5 values of 276 and 127 $mg\ O_2.L^{-1}$ respectively, which correspond to a reduction of about 40%. During the treatment, the COD/ BOD_5 ratio stays roughly unchanged between the beginning (T_i) and the end (T_f) of the photo-oxidation in the presence of hydrogen peroxide (2.3 versus 2.2). This ratio may be underestimated in the initial effluent; it is probable that the biodegradability of the organic matter is slightly increased by radical oxidation. This hypothesis is confirmed by the time course of recalcitrant COD during the photo-oxidation treatment. The R-COD represented 86 $mg\ O_2.L^{-1}$ after the H_2O_2/UV treatment, whereas it was about 104 $mg\ O_2.L^{-1}$ at T_i . Thus radical oxidation allows refractory organic matter to be transformed into biodegradable compounds.

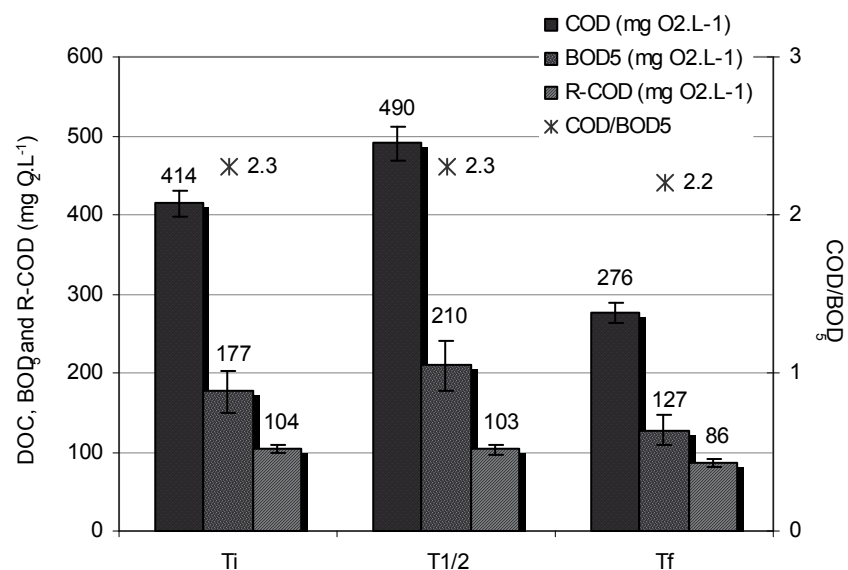


Figure 3. Monitoring of environmental parameters during UV irradiation (T_i = before UV irradiation, $T_{1/2}$ = 50% of H_2O_2 consumed, T_f = 95% of H_2O_2 consumed)

While the photo-oxidation treatment modified the COD and BOD_5 values, Figure 4 shows that the TOC values were not significantly modified during H_2O_2 /UV treatment. This suggests that the organic matter is transformed into many reaction intermediates (Peyton 1992; Smith 1971), but the treatment is insufficient to cause mineralization of the organic compounds. The mineralization of an organic contaminant involves a series of intermediates with progressively higher oxygen-to-carbon ratios, making the organic compounds more easily biodegradable.

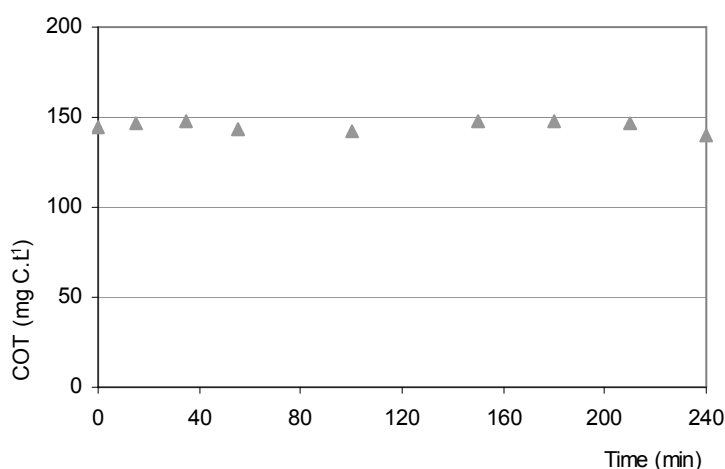


Figure 4. Time course of the TOC in diluted spruce TMP NaOH-based bleaching effluent during UV irradiation

NaOH-based bleaching effluent is characterized by an inorganic carbon concentration of about 27.1 mg C.L^{-1} . At the pH of the effluent ($\text{pH} = 9.1$), the inorganic carbon is mainly made up of bicarbonate in equilibrium with carbonate ions. However, anions such as hydrogen carbonate and carbonate are known scavengers of hydroxyl radicals, adversely affecting the oxidation process (De Laat et al. 1994). Carbonate ions are highly reactive towards HO^\bullet radicals, forming the less reactive carbonate radical anion ($^{\bullet}CO_3^-$) and hydroxyl ion (Ollis 1993). The effect of this reaction will vary from one process to another, depending on the reactants being photo-oxidized. For instance, an initial reagent such as phenol may be easily attacked by both hydroxyl and carbonate radical anion, whereas later partial oxidation products such as methanol or formaldehyde may be attacked only by hydroxyl radical (Ollis 1993). In all cases, hydroxyl radicals are always the most powerful oxidizing agent in any advanced photo-oxidation process.

In many cases, the oxidation rate of a pollutant increases with increasing initial H_2O_2 concentration until a critical value is attained, after which a supplemental increase in H_2O_2 has a negative effect on the oxidation rate (Ku and Ho 1990; Sundstrom et al. 1990). There is therefore a threshold of H_2O_2 concentration above which the process becomes inefficient. This value is obviously not constant from one system to another, since it is a function of many variables, especially the nature of the compounds to be oxidized. For each new mixture of pollutants and/or different experimental conditions, the optimal H_2O_2 concentration has to be determined. It is known that a large number of organic contaminants require activation by direct UV light absorption to facilitate their oxidation. H_2O_2 in excess concentration can absorb too much photonic energy, thus inhibiting the direct UV activation and resulting in poorer overall performance. Hydrogen peroxide can also act as a scavenger of hydroxyl radicals in solution, considered to be the main oxidizing agents in the process, and so reduce their concentration. For instance, Beltran et al. (1993) found that the rate of photo-oxidation of atrazine, a hazardous pesticide, with H_2O_2 concentrations higher than 0.01 mol.L^{-1} in solution was even lower than that obtained from direct UV photolysis without H_2O_2 . However, Yue and Legrini (1992) observed that changing the concentration of hydrogen peroxide did not have a significant effect on the destruction rate of a series of organics or the residual TOC concentration at the end of a 4-hour run. It would appear that in their case a very low concentration of hydrogen peroxide was required to achieve optimal efficiency of the photo-oxidation process.

In this study, the increase in the initial concentration of H_2O_2 was not considered because the effluent had a strong absorbance at 254 nm, which would not promote the photolysis of H_2O_2 and thus radical production. However, it is generally accepted that for efficacious treatment the concentration of oxidizer should be about 10 times higher than that of the pollutant. Our operating conditions came wide of this ratio. This confirms that the oxidation of organic matter can only be partial. For a more extensive oxidation, an increase in the hydrogen peroxide concentration and thus the reaction time is necessary. However, the use of more hydrogen peroxide, a costly chemical, may make the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process uneconomical.

A possible way to improve a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process would be to increase the UV light intensity to deliver more photonic energy to the mixture of pollutants and oxidant. However, more UV power again represents additional operating costs and so has to be economically justified. Castrantas and Gibilisco investigated the effect of varying light intensity in their study of the photo-oxidation of phenols with a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. By using two lamps and comparing these results with those obtained with eight lamps, they found that a four-fold increase in light

power resulted in only a 25% increase in phenol destruction. Thus varying the light intensity does not greatly affect the oxidation process, and the additional costs are not in proportion to process improvement. Accordingly, the option of increasing the UV light intensity was not investigated in this study.

Boissinot (1996) demonstrated that an increase in temperature increased the rate of COD elimination. However, increasing the temperature also means additional operating costs. However, since industrial effluents such as bleaching liquor often exit at a high temperature (60–85°C), improved H₂O₂/UV treatment of bleaching effluent could possibly be achieved by performing the photo-oxidation directly after the bleaching step.

CONCLUSION

First of all, this experimental work demonstrated that the COD load in the bleaching effluent was undervalued by at least 20%: the COD value of the conventional bleaching effluent was approximately equal to 24 500 mg O₂.L⁻¹ instead of 20 700 mg O₂.L⁻¹.

The implementation of a photo-oxidation process was effective in decreasing the oxygen demand of the NaOH-based bleaching effluent (drop of 40% in COD and DBO₅ values after 4 hours of treatment). The parent organic matter is converted to oxygenated organic compounds, which are more easily biodegradable. However, the load of organic matter, evaluated by TOC measurement, did not change during the H₂O₂/UV treatment. To conclude, in the conditions set in this study, the photo-oxidation process of TMP peroxide bleaching effluents does not improve the removal of the organic matter contained in the bleaching effluent, but makes the biological treatment more efficient. For a better performance of the treatment, the photooxidation process should be applied as a tertiary treatment alternative, to eliminate refractory, toxic organic compounds in the effluent, which pass through the biological treatment intact. For such effluent, there is a need for a tertiary treatment process to complete clean-up.

REFERENCES

- Beltran, F.J., Ovejero, G., Acedo, B. (1993) Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Wat. Res.* 28(12):1013-1021
- Boissinot, P. (1996) Photooxidation of TM pulp and paper mill effluent with hydrogen peroxide. PhD dissertation, Department of chemical engineering, McGill University, Montreal, Canada
- Carey, J.H. (1992) An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for the destruction of organics in wastewater. *Water Poll Res. J. Canada* 27(1):1-21

- Catalkaya, E.B., Kargi, F. (2008) Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *J. of environmental Management* 87:396-404
- De latt, J., Tace, E., Dore, M. (1994) Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solution by H₂O₂/UV. *Wat. Res.* 28(12):2507-2519
- Dietz, T., Schmidt, K., Suess, H.U. (2008) Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching: A comparison of alternative alkali sources for hydrogen peroxide bleaching. *Int. Papwirtsch.* 12:39-43
- Kovacs, T.G., Voss, R.H. (1992) Biological and chemical characterization of Newsprint / specialty mill effluents. *Wat. Res.* 26(6):771-780
- Ku, Y., Ho, S-C. (1990) The effect of oxidants on UV destruction of chlorophenols. *Environmental Progress* 9(4):218-221
- Leach, J.M., Thakore, A.N. (1976) Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *TAPPI J.* 59(2):129-132
- Lipezynska-Kochany, E. (1992) Degradation of nitrobenzene and nitrophenols in homogeneous aqueous solution. Direct photolysis versus photolysis in the presence of hydrogen peroxide and the fenton reagent. *Water Poll Res. J. Canada* 27(1):97-122
- Makhotkina, O.A., Preis, S.V., Parkhomchuk, E.V. (2008) Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 84:821-826
- Meardon, J.A., Lyandres, S., Rees, J.T., Shealy, S. (1989) Evaluation of alternative processes for final treatment of hazardous waste effluents. *Environmental Progress* 8(1):62-71
- Ollis, D.F. (1993) Comparative aspects of advanced oxidation processes. In: *Advanced oxidation processes*. Chapter 2, pp.18-34
- Pacheco, J.E., Holmes, J.T. (1990) Falling-film and glass-tube solar photocatalytic reactors for treating contaminated water. In: *Emerging technologies in hazardous waste management*. Chapter 3, pp. 40-51
- Peyton, G.R. (1992) Guidelines for the selection of a chemical model for advanced oxidation processes. *Water Poll. Res. J. Canada* 27(1):43-56
- Prat, C., Vincente, M., Esplugas, S. (1988) Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Wat. Res.* 22(6):663-668
- Rigol, A., Latorre, D., Lacorte, D., Barceló, J. (2003) Direct determination of resin and fatty acids in process waters of paper industries by liquid chromatography / mass spectroscopy. *J. of Mass Spectroscopy* 38(4):417-426
- Savoye, L., Meyer, V., Petit-Conil, M. (2011) Reducing environmental impact by using weak alkalis in mechanical pulp bleaching. *ATIP rev.* 65(1):14-21
- Smith, E.J. (1971) Apparatus for photochemical experimentation. In: *Analytical photochemistry and photochemical analysis*. Chapter 3, pp. 40-51

- Stenberg, L.E., Norberg, G. (1977) Effluents from the manufacture of thermomechanical pulps. *Paperi Ja Puu* 10:652-654
- Sundström, D.W., Weir, B.A., Redig, K.A. (1990) Destruction of mixtures of pollutants by UV-catalysed oxidation with hydrogen peroxide. In: *Emerging technologies in hazardous waste management*. chapter 5, pp. 67-76
- Sundström, D.W., Weir, B.A., Barber, T.A., Klei, H.E. (1992) Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide. *Water Poll. Res. J. Canada* 27(1):57-68
- Thornton, J. (1993) Dissolved and colloidal substances in the production of wood containing paper. Ph.D. dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirsh, S.R. (1993) The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. *Environmental Progress* 12(1):54-60
- Valette, P., De Choudens, C. (1989) *Le bois, la pâte, le papier*. Troisième édition, Centre technique de l'industrie des papiers, cartons et celluloses, Grenoble, France
- Wong, A., Breck, D., Constantino, J. (1978) TMP effluents: A review. *TAPPI Special Report* 61(8):19-22
- Yue, P.L., Legrini, O. (1992) Photochemical degradation of organics in water. *Water Poll. Res. J. Canada* 27(1):169-183

RESULTATS
PARTIE 4

**Blanchiment au peroxyde d'hydrogène des pâtes
chimicothermomécaniques avec des sources
alternatives d'alcali**

Savoye, L., Meyer, V., Petit-Conil, M.

Article accepté dans Nordic Pulp and Paper Research Journal

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est la technologie la plus employée pour blanchir des pâtes chimicothermomécaniques (CTMP) en industrie. Cependant, l'utilisation d'une base forte, telle que l'hydroxyde de sodium, au cours du blanchiment entraîne la solubilisation de composés du bois, et parallèlement une augmentation de la charge polluante dans les effluents. C'est pourquoi, la dernière partie de cette thèse vise à substituer l'hydroxyde de sodium (NaOH) par des sources alternatives d'alcali au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en deux stades (P1-P2) d'une pâte CTMP d'érable. Les sources d'alcali testées sont : l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), le carbonate de magnésium ($MgCO_3$) et le carbonate de calcium ($Ca(OH)_2$).

Les essais ont montré qu'il était possible de substituer totalement l'hydroxyde de sodium par les sources d'alcali alternatives tout en obtenant la blancheur visée (80 % ISO). Les conditions optimales de blanchiment en deux stades P1-P2 à base de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ ou $Ca(OH)_2$ ont permis de diminuer de plus de 25% la demande chimique en oxygène (DCO) dans les effluents par rapport au blanchiment conventionnel. De plus, la biodégradabilité des effluents a été améliorée : la DCO récalcitrante (R-DCO) a été divisée par 3 après le traitement secondaire des effluents de blanchiment par des boues activées. La pâte blanchie à base de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ ou $Ca(OH)_2$ est caractérisée par une main plus importante que celle blanchie conventionnellement en deux stades P1-P2. Une forte main est une caractéristique très importante dans le cas des pâtes chimicothermomécaniques blanchies car le bouffant est nécessaire dans un grand nombre d'applications de ce type de pâte. En outre, il a été établi que les pâtes blanchies de manière alternative possédaient une meilleure opacité que la pâte blanchie en présence d'hydroxyde de sodium, ce qui implique de meilleures propriétés d'impression. Cependant, l'utilisation de sources alternatives d'alcali a réduit le développement des propriétés de résistance à la traction des pâtes CTMP. L'indice de rupture et de déchirement ont été diminués de 25 et 16%, respectivement, en comparaison avec la pâte blanchie de manière conventionnelle. Afin de limiter ces effets, il peut être envisagé de ne remplacer que partiellement l'hydroxyde de sodium par une source alternative d'alcali. Une optimisation permettrait de déterminer le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques souhaitées et la pollution générée dans les effluents. Lors d'un blanchiment en deux stades P1-P2, la liqueur de blanchiment du stade P2 est traditionnellement réinjecté dans le stade P1 de pré-blanchiment afin d'utiliser le peroxyde d'hydrogène résiduel. Cette étude a démontré que l'utilisation de sources d'alcali alternatives n'avait aucun impact sur les propriétés optiques et mécaniques lorsque les liqueurs de blanchiment étaient recyclées. Le procédé de blanchiment en deux stades P1-P2 à base de $Ca(OH)_2$ laisse entrevoir des résultats prometteurs. Cependant, des agrégats de calcium mesurés par micro-analyses X ont été observés au microscope électronique à balayage

(MEB). Ils peuvent être responsables d'un artéfact de blancheur. Parallèlement, la quantité importante de calcium relarguée dans les effluents de blanchiment est susceptible de causer des problèmes de précipitation dans les circuits de machines à papier et de les obstruer. Le blanchiment en deux stades P1-P2 avec des sources d'alcali à base de magnésium semble donc la meilleure alternative industrielle à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

Alternative alkalis for peroxide bleaching of chemithermomechanical pulp

Liliane Savoye, Michel Petit-Conil and Valérie Meyer

KEYWORDS: Bleaching, calcium hydroxide, Chemithermomechanical pulp, COD, CTMP, Hydrogen peroxide, magnesium carbonate, magnesium hydroxide, Maple, R-COD, Recycling, sodium hydroxide

SUMMARY: A total substitution of sodium hydroxide by weak alkali sources, namely $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ and $Ca(OH)_2$, was studied in a two-stage peroxide bleaching of a maple chemithermomechanical pulp. For the same brightness, the optimized bleaching conditions for $Mg(OH)_2$ -, $MgCO_3$ - and $Ca(OH)_2$ - based P1-P2 processes enabled to decrease the COD to more than 25%. Moreover, the biodegradability of bleaching effluents was enhanced, as reflected by the reduction of 1/3 of the recalcitrant COD remaining after the secondary wastewater treatment with activated sludge. Additionally, alternative alkali-based bleached pulp presented highest bulk and opacity than the conventional two-stage peroxide bleached pulp. Nevertheless, the use of weak alkali affected the development of strength properties, the tensile and tear indexes decreased by 25% and 16%, respectively, compared to NaOH-based bleached pulp. Eventually, this study demonstrated that the use of alternative alkalis instead of sodium hydroxide had not detrimental impact on the residual peroxide recycling.

ADDRESSES OF THE AUTHORS: Liliane Savoye (liliane.savoye@webctp.com), Michel Petit-Conil (michel.petit-conil@webctp.com) and Valérie Meyer (Valerie.meyer@webctp.com): Centre Technique du Papier (CTP) - InTechFibres, Domaine Universitaire, BP 251, 38044 Grenoble Cedex 9, France.

Corresponding author: Liliane Savoye and Valérie Meyer

Peroxide bleaching is the most dominant process for brightening CTMP in the pulp and paper industry. The conventional peroxide bleaching uses sodium hydroxide (NaOH) as alkali source. The strong alkalinity can cause excessive dissolution of organic substances from the pulp fibres, resulting in increased chemical oxygen demand (COD) load of the effluent and decreased pulp yield (Pan 2003). Using weak alkalis, such as magnesium hydroxide, magnesium carbonate and calcium hydroxide, may be a solution to limit this problem. A number of studies have shown that the substitution of NaOH by $Mg(OH)_2$ in one-stage peroxide bleaching of CTMP to a moderate brightness level (70% ISO) can result in many beneficial effects (Ni, He 2010), such as lower effluent pollution load (He, Ni 2008), better optical properties of the bleached pulp (Kong et al. 2009) and decreased oxalate-related scaling (Yu et al. 2004; Yu, Ni 2006). He et al. 2006 observed that for maple CTMP, both $Mg(OH)_2$ -based and NaOH-

based peroxide processes produced bleached pulps with higher strength properties than the unbleached pulps, with the effect more pronounced for the NaOH-based process.

With the introduction of high-yield pulps in fine paper grades, 80% ISO brightness is required. To achieve such a brightness level, it is necessary to use high peroxide concentrations. As a consequence, CTMP is traditionally brightened by a two-stage treatment with hydrogen peroxide (Carmichael 1988; Pangalos 1995). Generally, in the two-stage process, the majority of the fresh peroxide is added to the second stage to achieve the target brightness. The residual liquor from this stage, which contains a high concentration of peroxide, is recycled to the first stage where the pulp is pre-brightened under milder conditions (Strand et al. 1988). Many researchers have shown the advantages of recycling spent liquor during a two-stage bleaching sequence to utilize residual peroxide (Berger 1989; Hook et al. 1989; Lachenal et al. 1989; Lougheed, Presley 1989). Literature gives inconsistent results on the effects of replacing NaOH by a weak alkali in a two-stage peroxide bleaching sequence of CTMP. Zhang et al. (2004) concluded that with maple CTMP, the $Mg(OH)_2$ -based peroxide bleaching process gave lower brightness and tensile strength but higher bulk, compared with the conventional NaOH-based process. Besides, no information was available concerning the potential effect of Ca^{2+} or Mg^{2+} in high concentration during the recycling of weak alkali-based bleaching liquor. Nevertheless, Froass et al. (1992) studied the impact of calcium and magnesium provided by the pulp during reuse of spent liquor on brightness.

This study aimed at optimizing the two-stage peroxide bleaching conditions with weak alkali sources of CTMP so as to reduce the COD and biodegradability (Recalcitrant COD, noted R-COD) of the corresponding effluent for the same brightness target as a conventional two-stage bleaching process. Afterwards, the objective was to compare the optical and mechanical pulp properties of NaOH-, $Mg(OH)_2$ -, $MgCO_3$ - and $Ca(OH)_2$ -based bleached pulp. Eventually, the ultimate goal of this work was to evaluate if the use of alternative alkali sources led to adverse effects in the course of spent liquor recycling.

Materials

The bleaching trials were carried out with an industrial maple CTMP supplied by a Canadian mill. This pulp was characterized by an initial brightness of 55% ISO and a consistency of 15%.

Chemicals were reagent grades purchased from Sigma Aldrich except DTPA (40% solution), sodium silicate (41° Bé with 11.5% in weight of sodium hydroxide), Mg(OH)₂ (slurry at 41.7%), MgCO₃ (white powder) and Ca(OH)₂ (white powder) which were industrial grades. The transition metal impurities were as follows Fe 0.07%, Mn 0.006% in Mg(OH)₂, Fe 0.02%, Mn < 0.005% in MgCO₃ and Fe 0.007%, Mn < 0.003% in Ca(OH)₂. COD measurements were carried out with COD cell tests from Merck. Activated sludge for biodegradability tests (R-COD analysis) came from the waste water treatment plant of Cascades - La Rochette French mill.

Methods

Chelation

The bleaching sequence, carried out on 100 g of oven-dried (o.d.) pulp, comprised a chelating phase, symbolized by Q, which aimed at eliminating the transition metals responsible for the subsequent decomposition of the hydrogen peroxide. The pulp sample was mixed alone with a specific dynamic mixer then 0.4% / o.d. pulp of DTPA and the pulp consistency adjusted at 10%. The treated pulp was stirred and transferred into a polyethylene bag. The plastic bag was sealed and placed into a water bath for 30 minutes at 60°C. At the completion of the chelation stage, the pulp was centrifugated in order to thicken the pulp to 35-40% consistency. The filtrate was recycled three-fold to go through the fibre mat to collect the fines and eventually was recovered and filtered through a 1.6 µm glass filter (GF/A, Whatman) for further analysis.

Peroxide bleaching

The chelation step was followed by two alkaline peroxide bleaching stage, noted P1 and P2. In the P1 stage, the first part of the bleaching liquor was prepared in a beaker and introduced in specific order (Na₂SiO₃, alkali and water) then, the mixture of chemicals was added to the chelated pulp and mixed. After, the appropriate charge of H₂O₂ was added separately and directly into the mixer. Final mixing was achieved, ensuring uniform contact of the bleaching liquor with the pulp. The treated pulp was transferred into a polyethylene bag, sealed and heated into a water bath. At the end of the P1 stage, the pulp was thickened by centrifugation so as to reach 35-40% consistency. Here, the filtrate was

also recycled three times to avoid the loss of fines particules and it was recovered. Moreover, the equivalent of 2 g / o.d. pulp was taken in order to evaluate the intermediate brightness. The bleaching procedure for the P2 stage was carried out on 98 g of o.d. pulp in the same way as the P1 stage, except after pulp centrifugation where an additional step was performed. The pulp was washed thoroughly using a Büchner funnel to remove residual chemicals and then a sample of washed pulp was kept to evaluate optical and mechanical pulp properties. The P1 and P2 final bleaching liquors were filtered through a 1.6 µm glass filter (GF/A, Whatman), and then used to determine the residual peroxide. Afterwards, the effluents was treated with sodium sulfite to eliminate the residual peroxide which interfered in COD, R-COD and BOD₅ analyses (Kang et al. 1999; Talinli, Anderson 1991).

This study was based on the conventional bleaching conditions previously established in a research project studying maple CTMP compared to the optimised conditions to substitute the total sodium hydroxide charge during peroxide bleaching with Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ in order to reach the same intermediate and final brightness targets (Table 1a-b).

Table 1a. Bleaching conditions of CTMP maple pulp for first peroxide stage (P1)

| P1 | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ | Ca(OH) ₂ |
|--------------------------------------|------|---------------------|-------------------|---------------------|
| H ₂ O ₂ , % | 2.2 | 2.2 | 2.7 | 2.2 |
| NaOH, % | 1.5 | | | |
| Mg(OH) ₂ , % | | 1.0 | | |
| MgCO ₃ , % | | | 1.8 | |
| Ca(OH) ₂ , % | | | | 1.5 |
| Na ₂ SiO ₃ , % | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Consistency, % | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Temperature, °C | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Reaction time, min | 120 | 120 | 120 | 120 |

Table 1b. Bleaching conditions of CTMP maple pulp for first peroxide stage (P2)

| P2 | NaOH | Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ | Ca(OH) ₂ |
|--------------------------------------|------|---------------------|-------------------|---------------------|
| H ₂ O ₂ , % | 3.4 | 3.4 | 4.4 | 3.4 |
| NaOH, % | 1.7 | | | |
| Mg(OH) ₂ , % | | 0.8 | | |
| MgCO ₃ , % | | | 2.2 | |
| Ca(OH) ₂ , % | | | | 1.7 |
| Na ₂ SiO ₃ , % | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| Consistency, % | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Temperature, °C | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Reaction time, min | 120 | 120 | 120 | 120 |

Bleaching liquor recycling

P1-P2 brightening with spent liquor was conducted identically as described above except that between 69-77% of the bleaching liquor in P2 stage was

recycled liquor from P1 bleaching stage and that P2 liquor was then used to provide peroxide for the P1 stage of the following cycle. P2 spent liquor represented approximately 20% of the total P1 bleaching liquor (Figure 1). Liquor samples were taken for ion metal analysis and for the determination of residual peroxide. Fresh make-up of peroxide was added to achieve the correct concentration taking into account the concentration of the residual in the recycled liquor. The same amounts of alkali and sodium silicate used in P1-P2 bleaching without recycling liquor were added to each cycle and completed with water to maintain the adequate pulp concentration. In an investigation of the effects on bleaching efficiency and the development of strength pulp properties, P1-P2 bleaching sequence experiments were conducted for 3 cycles with the recycled effluent.

Determination of residual peroxide

Residual peroxide was measured by colorimetric assay with titanium chloride at 410 nm (Eisenberg 1943) using the Uvikon 940 spectrophotometer (Kontron instruments).

Environmental measurements

The bleaching effluents were characterized by COD micro-method (ISO 15705:2002), BOD₅ (ISO 5815-1:2003) and recalcitrant COD (R-COD) measurement using the method specifically developed to simulate the 2nd wastewater aerobic treatment with activated sludge (Bertaud et al. 2008) and described in Savoye et al. (2011a). This biodegradability bio-assay was coupled with the measurement of oxygen uptake rate (OUR, biomass respirometry). During biodegradation, the OUR was measured on Strathtox® apparatus (Strathkelvin instruments). The duration of the tests was established according to the OUR follow-up. The biodegradation was ultimate after a decreasing OUR to the blank solution respiration level.

Optical and mechanical pulp properties

The pulp was disintegrated at constant speed but at variable number of rotations according to pulp concentration (ISO 5263-2). Handsheets were then produced according to ISO 5269-2 and 5270. The optical and mechanical pulp properties were measured on handsheets according to ISO standards. For the brightness measurements performed according to ISO 2470-2, it was important to notice that the pH of the pulp suspension was adjusted to approximately 7 and then the handsheets were prepared according to ISO 3688.

ICP-OES analysis

The content of Mg²⁺ and/or Ca²⁺ in bleached pulp was measured by plasma-emission spectroscopy, ICP-OES, after oxidation with nitric acid using Horiba - Jobin Yvon Jy 2000 spectrometer (ISO 11885:2007).

Scanning electron microscopy and X-ray micro-analysis

X-ray microanalysis was carried out with an energy-dispersive spectrometer mounted on a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6400. X-ray microanalysis was performed on each side of the papers and also on the cross-sections in order to have the corresponding energetic spectrum and thereby the chemical composition after sample metallization with carbon. Micrographs were performed with the backscattered emission (composition mode) allowing to visualize the constituents with regard to their chemical composition: organic part appeared in dark whereas minerals appeared in white.

Standard deviation calculation

The conventional Q-P1-P2 bleaching sequence of maple CTMP was carried out eleven times in order to calculate standard deviation of the different measurements (brightness, residual H₂O₂, COD, etc, except the optical and physical pulp properties) for each stage.

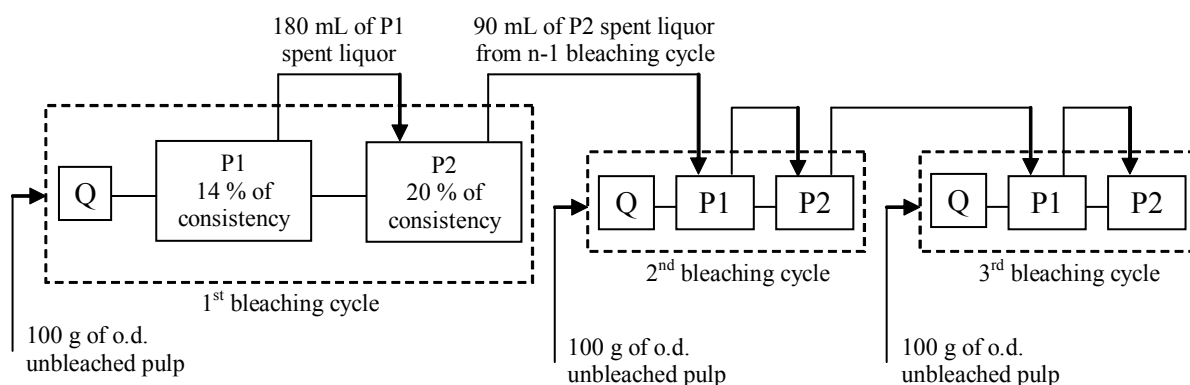


Fig 1. Schema of spent liquor recycling

Then, the standard deviation was used to define the error rate of measurement value for all the bleaching processes.

Results

Chelation stage

The presence of transition metal ions as iron, manganese and copper was generally considered to induce detrimental effects during bleaching of wood pulp with hydrogen peroxide (Brown, Abbot 1995). Under alkaline conditions, metal ions catalysed the decomposition of peroxide leading to a loss of the bleaching reagent efficiency. As a consequence, here, the bleaching sequence started with a chelation stage using the conventional complexing agent, DTPA. Table 2 reflected that the chelation stage was efficient in removing manganese and copper, however iron was partially eliminated.

Table 2. Metal ion content of maple CTMP before and after chelation

| | Manganese (mg.kg ⁻¹) | Iron (mg.kg ⁻¹) | Copper (mg.kg ⁻¹) |
|------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Unchelated | 22.7 | 34.4 | 3.4 |
| Chelated | 0.8 | 9.6 | / |

Additionally, the chelation stage was responsible for 29.7 +/- 2.0 kg O₂ ton⁻¹ of COD and 4.4 +/- 1.1 kg O₂ ton⁻¹ of R-COD after 24 hours of biodegradation with activated sludge according to OUR follow-up (Table 3).

Table 3. Follow-up of activated sludge respirometry along the biodegradation time for control and with the different bleaching effluents of a QPP bleaching sequence applied on a maple CTMP

| | Respiration rate ⁽¹⁾ (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹) | |
|---------|--|------|
| | 3 h | 24 h |
| Blank | 18.9 | 14.5 |
| Control | 94.9 | 23.0 |
| Q | 53.7 | 18.0 |
| P1 | 64.7 | 17.4 |
| P2 | 82.3 | 17.4 |

(1) Respiration rate of the sludge as it was before dilution with the effluents

Substitution of sodium hydroxide by Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ during P1-P2 bleaching

First of all, it was possible to see in figure 2a-b that the total replacement of sodium hydroxide (excepted the small part brought by sodium silicate) by Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ allowed to reach successfully the intermediate and final brightness of approximately 72 and 80% ISO, respectively. For Mg(OH)₂-based bleaching, a lowest amount of

alkali was needed in P1-P2 than the conventional bleaching sequence. For example, 1.5% / o.d. pulp of NaOH was substituted by 1% of Mg(OH)₂ in P1 bleaching stage. The use of Ca(OH)₂ in the same proportion as sodium hydroxide during the two-stages peroxide bleaching of maple CTMP led to the same brightness results. Concerning MgCO₃-based bleaching, both alkali and peroxide charge had to be increased to be as efficient in term of brightness as the sodium hydroxide in the conventional P1-P2 bleaching sequence.

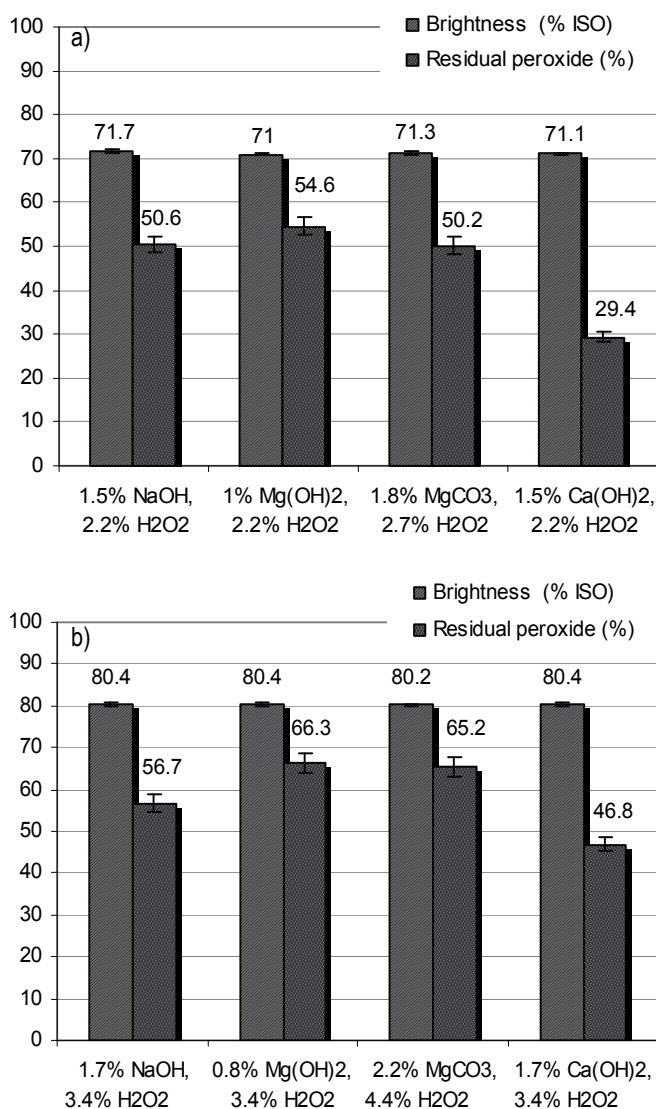


Fig 2. Brightness and residual peroxide for optimum Mg(OH)₂, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based bleaching conditions in comparison with the conventional bleaching process for a maple CTMP, a) P1 stage, b) P2 stage

Moreover, this figure 2a-b showed that the use of Mg(OH)₂ and MgCO₃ resulted in a highest amount of residual peroxide in the second peroxide bleaching stage. P2 bleaching liquor of Mg(OH)₂- and MgCO₃-based processes contained 66.3 and 65.2% of residual peroxide, respectively, whereas

the conventional P2 stage saved 56.7%. Here, in the case of MgCO₃-based bleaching, it could be noticed that there was 1% extra peroxide compared to the charge in the conventional P2 stage which could explain why there was a higher amount of residual peroxide. On the contrary, the consumption of peroxide during Ca(OH)₂-based bleaching sequence increased significantly, about 42% in P1 and 17% in P2 bleaching stage compared to the conventional P1-P2 bleaching sequence. This result was not related to the transition metal content which could decompose the peroxide, since it was the alternative alkali source containing the lower percentage of impurities as previously mentioned. This phenomenon could be explained by two different ways :

- Silicate interacted with high Ca²⁺ concentrations leading to a partial desactivation of the silicate as complexing agent for transition metals (Froass 1992). As a consequence hydrogen peroxide was less stabilized,
- Ca(OH)₂ could react with H₂O₂ to form CaO₂. Subsequently in alkaline medium and at high temperature, CaO₂ decomposes to Ca(OH)₂ and the cycle is completed resulting in H₂O₂ consumption (Vromen et al. 1993).

Regarding all the bleaching processes, it could be noticed that the residual peroxide was high enough to warrant recycling of P1 and P2 bleaching liquor so as to reduce the fresh make-up of peroxide and in turn the chemical cost.

Figure 3 reflected that the use of alternative alkalis during the P1-P2 bleaching sequence induced a decrease in effluent load, demonstrated by the COD reduction of 43, 36 and 27% for Mg(OH)₂-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based two-stage bleaching processes, respectively, in comparison to the conventional P1-P2 bleaching sequence. Moreover, the conventional bleaching sequence of maple CTMP was responsible for 19.6 kg O₂ ton⁻¹ of R-COD after 24 h of second wastewater treatment simulation with activated sludge (Table 3), whereas 13.5, 12.8 and 11.6 kg O₂ ton⁻¹ were generated using Mg(OH)₂, MgCO₃ and Ca(OH)₂ as alkali sources, respectively. Unfortunately, the R-COD measurement was affected by an important standard deviation which impeded the identification of the most eco-friendly alternative alkali generating the lowest amount of recalcitrant compounds in maple CTMP peroxide bleaching effluents. Yet, the reduction of R-COD resulting from the alternative bleaching processes enabled to increase the mill production capacity while remaining consistent with current legislation governing the discharge of waste water into the environment.

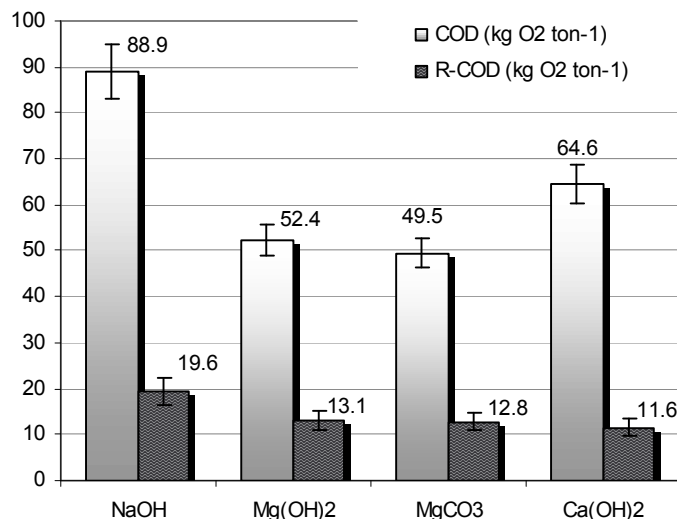


Fig 3. Comparison of the COD and R-COD generated by NaOH-, Mg(OH)₂-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based P1-P2 bleaching processes of a maple CTMP

The replacement of NaOH by weak alkali containing Mg²⁺ or Ca²⁺ during the bleaching sequence was responsible for an accumulation of these cations in both bleaching effluents and bleached pulp (Table 4).

Table 4. Calcium and magnesium contents in P1 and P2 effluents and P1-P2 bleached maple CTMP pulps after NaOH-, Mg(OH)₂-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based bleaching processes

| P | Calcium | | Magnesium | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Pulp (mg.kg ⁻¹) | Effluent (mg.L ⁻¹) | Pulp (mg.kg ⁻¹) | Effluent (mg.L ⁻¹) |
| NaOH | P1 | 30 | | 18 |
| | P2 | 641 | 27 | 106 |
| Mg(OH) ₂ | P1 | | | 393 |
| | P2 | | | 1921 |
| MgCO ₃ | P1 | | | 537 |
| | P2 | | | 4156 |
| Ca(OH) ₂ | P1 | | 841 | |
| | P2 | 7792 | 1924 | |

Ca(OH)₂-based P1-P2 bleached pulp contained 7792 mg Ca²⁺ kg⁻¹ of pulp instead of 641 mg Ca²⁺ kg⁻¹ of pulp for the final conventional bleached CTMP pulp. Scallan and Grignon (1979) had demonstrated that the acidic groups in wood pulps were excellent at exchanging monovalent cations for divalent cations, particularly Ca²⁺. In figure 4c, it could be seen that Ca(OH)₂-based bleaching resulted in the formation of Ca²⁺ accumulation in the pulp, confirmed by X-ray microanalysis (Figure 5) compared to the conventional bleached paper (Figure 4a). Moreover, it was important to notice that this was not observed using Mg-components during the bleaching process (Figure 4b). As a consequence, it could be put forward the hypothesis that calcium aggregates participated to the apparent brightness since they may be responsible for an

increase in the light scattering coefficient (Klungness et al. 1996).

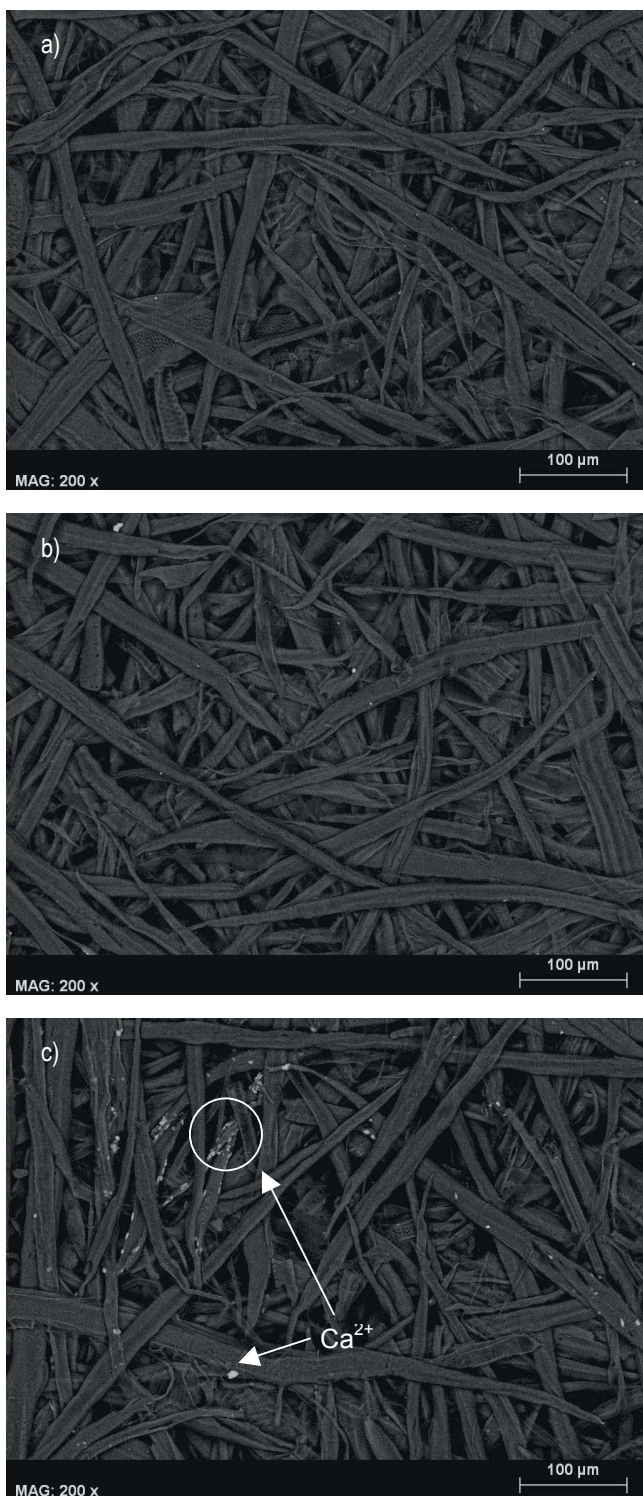


Fig 4. Comparison of the SEM images from a) NaOH-based and b) MgCO₃-based and c) Ca(OH)₂-based bleached paper from maple CTMP

Concerning the effluents, NaOH-based P2 final liquor was characterized by a concentration of 26.5 mg Ca²⁺ L⁻¹ whereas Ca(OH)₂-based generated 1924 mg Ca²⁺ L⁻¹ in P2 effluents. Unfortunately, the high content of Ca²⁺ in bleaching effluents might lead to scaling problems on the papermachine. In 1996,

Froass demonstrated that calcium and magnesium ions interacted with silicate and that calcium silicate caused deposition problems since it was more gelatinous than magnesium silicate.

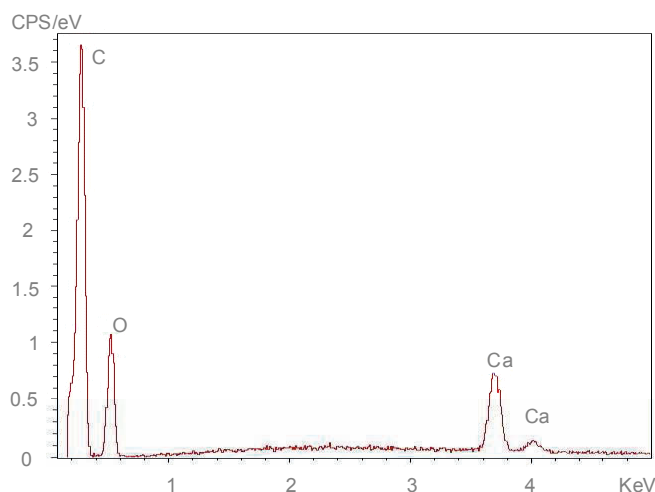


Fig 5. X-ray microanalysis of Ca(OH)₂-based bleached paper from maple CTMP

The total substitution of sodium hydroxide by Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ during P1-P2 bleaching sequence of maple CTMP gave promising results since less pollution load was released in the effluents for the same brightness gain. Yet, it was also important to evaluate the potential impact of using weak alkali sources on optical and mechanical pulp properties.

Optical and mechanical pulp properties

The strength properties of the maple CTMP increased strongly during NaOH-based peroxide bleaching as showed in figure 6. The unbleached pulp was characterized by a tensile index of 8.9 N.m.g⁻¹ which was increased to 16.4 N.m.g⁻¹ after the conventional P1-P2 bleaching sequence.

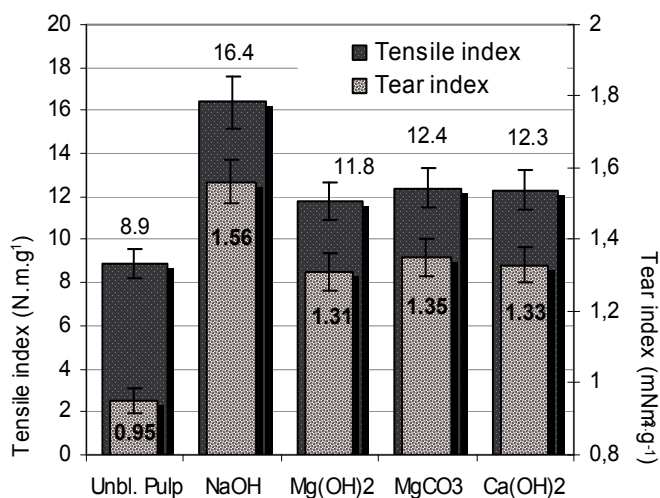


Fig 6. Comparison of mechanical pulp properties for unbleached pulp, NaOH-, Mg(OH)₂-, MgCO₃-, Ca(OH)₂- based bleached maple CTMP

Mg- and Ca(OH)₂-based bleachings induced an increase in the tensile index between 2.9 and 3.1 N.m g⁻¹ of the paper compared to the unbleached pulp. Moreover, the tear index also significantly decreased, about 13 to 16% using weak alkali sources instead of sodium hydroxide during the bleaching sequence. The loss of pulp strength when NaOH was substituted by Mg(OH)₂, MgCO₃ or Ca(OH)₂ could be attributed to the lowest formation of carboxylic groups (Barzyl et al. 1997), the reduction of surface charge of pulp fibres (Zhang et al. 1994) and the lowest removal of hydrophobic materials (lignin and extractives) (Pan 2004) since the mechanisms of strength development during CTMP bleaching were the same as in TMP bleaching processes (Savoie et al. 2011b). Moreover, the binding of Mg²⁺ or Ca²⁺ ions to the carboxylic group in fibres could also be a reason why the strength properties dropped (He et al. 2006).

The bulk of the resulting pulp from the Mg(OH)₂-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based bleaching processes was slightly higher than that from the NaOH-based P1-P2 bleaching sequence as showed in figure 7 (2.57, 2.55 and 2.52 cm³ g⁻¹, respectively versus 2.36 cm³ g⁻¹) since the fibre swelling of the bleached pulp from the weaker alkalis processes was lower (He et al. 2006). Additionally, this result could be attributed to the fact that less organic matter was dissolved during the alternative peroxide bleachings, particularly lignin, leading to more rigid fibres and in turn to an higher bulk than the conventional bleached pulp. As the bulk of the unbleached pulp was 2.85 cm³ g⁻¹, in fact, the loss in bulk during weak alkalis-based bleaching was reduced compared to the conventional bleaching sequence. High bulk could be of particularly practical interest since it was desirable in many applications of maple BCTMP pulp as board, tissue and towelling.

Moreover, weak alkali-based bleached pulp opacity was improved over the NaOH-based process, at 90.3%, 89.7 and 90.3% for Mg(OH)₂, MgCO₃ and Ca(OH)₂ respectively, *versus* 89.3% for NaOH bleaching (Figure 7). As opacity was the opposite of transparency, weak alkali-based bleached paper presented better printing properties (Forsskåhl 2000).

Mg(OH)₂-, MgCO₃ and Ca(OH)₂-based bleaching sequence gave highest light-scattering coefficient of 55.2, 54.9 and 56.1 m² kg⁻¹, respectively, than this of NaOH P1-P2 bleached pulp characterized by a value of 53 m² kg⁻¹. The light scattering coefficients of the handsheets increased appreciably with decreasing tensile strength (Katz, Scallan 1983). As the light-scattering was a measure of unbonded fibre surface area, the results reflected a drop in interfibre

bonding which was the source of a lowest paper strength of the alternative alkali sources bleached pulp.

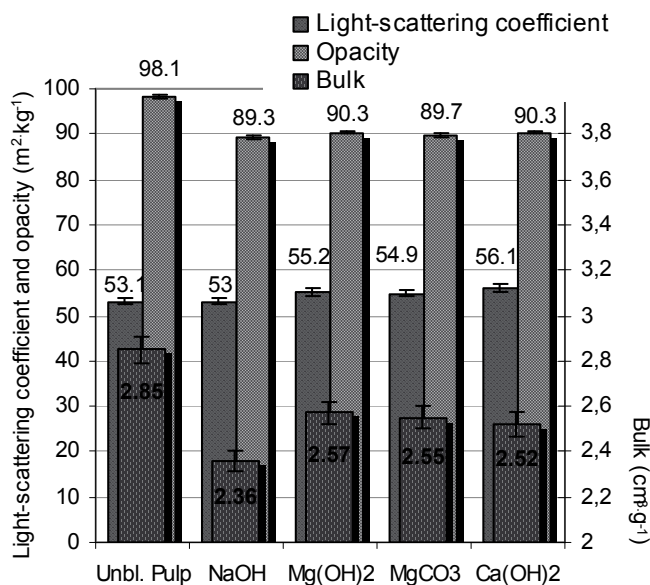


Fig 7. Optical properties of unbleached pulp, NaOH-, Mg(OH)₂-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based bleached maple CTMP

Considering Ca(OH)₂-based bleached pulp, it could be supposed that the increase in light-scattering and opacity compared to the conventional bleached paper could be attributed to calcium aggregate (Figure 4c and figure 5) (Klungness et al. 1996).

Even if the total substitution of sodium hydroxide by alternative alkali sources during two-stage peroxide bleaching of maple CTMP led to the expected reduction of the pollution load for the same brightness efficiency, the use of Mg(OH)₂, MgCO₃ and Ca(OH)₂ had detrimental effects on strength properties of pulp. As a consequence, the obvious solution might be to switch to partial substitution in order to minimize these side effects in order to find the best compromise between the reduction of the R-COD and the conservation of the strength properties.

Most mills which currently use conventional peroxide bleaching to produce high-yield pulp at high brightness level (80% ISO) perform some type of bleach liquor recycling since a large fraction of peroxide remains unreacted and that the cost of peroxide is high (Hook et al. 1989; Lachenal et al. 1989; Loughed, Presley 1989; Stand et al. 1988). In this study, the levels of residual peroxide after P1 and P2 bleaching stage using NaOH, Mg(OH)₂, MgCO₃ and Ca(OH)₂ as alkali sources represented also a significant proportion of the initial peroxide charge. As a consequence, it was imperative to consider the reuse of this residual peroxide and to evaluate the potential impact of Mg²⁺ and Ca²⁺

accumulation on optical and mechanical pulp properties.

Impact of liquor recycling during NaOH-, Mg- and Ca(OH)₂-based P1-P2 bleaching

First of all, it was important to underline that the bleaching sequence of maple CTMP was carried out at medium consistency (14% during P1 stage and 20% in the second one). As a consequence, the recycling was possible as the liquor could be easily recovered by centrifuging or pressing the pulp (Abbot et al. 1992 ; Hook et al. 1989 ; Lachenal et al. 1989).

Table 5 shows that the brightness after conventional P1 and P2 bleaching stage was equal after one or three cycles of spent liquor recycling. Moreover, it could be observed that constant peroxide consumption along the cycle was achieved during P1 and P2 stage of NaOH-based bleaching sequence. Steady state brightness and chemicals consumption could be explained by two opposite phenomenon, the detrimental effect due to the concentration of transition metal, counterbalanced by the benefit of stabilizers accumulation. The “aged” sodium silicate was as effective as fresh one in stabilizing the peroxide as previous demonstrated by Froass et al. (1992).

Table 5. Effect of filtrate recycling on residual H₂O₂, brightness and COD during the NaOH-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based P1-P2 bleaching of a maple CTMP

| N° cycle | P | R-H ₂ O ₂ (%) | Brightness (% ISO) | COD (kg O ₂ .ton ⁻¹) |
|------------------------|----|--|-----------------------|--|
| NaOH-1 | P1 | 41.6 +/- 1.5 | 71.9 +/- 0.3 | 40.0 +/- 1.6 |
| | P2 | 51.0 +/- 1.6 | 80.7 +/- 0.3 | 60.6 +/- 1.6 |
| NaOH-2 | P1 | 42.2 +/- 1.5 | 71.9 +/- 0.3 | 50.3 +/- 2.0 |
| | P2 | 49.7 +/- 1.5 | 80.8 +/- 0.3 | 68.2 +/- 1.8 |
| NaOH-3 | P1 | 38.0 +/- 1.4 | 72.5 +/- 0.3 | 78.6 +/- 3.1 |
| | P2 | 49.6 +/- 1.5 | 81.0 +/- 0.3 | 82.6 +/- 2.2 |
| MgCO ₃ -1 | P1 | 53.3 +/- 1.9 | 72.5 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 68.5 +/- 2.1 | 78.7 +/- 0.3 | / |
| MgCO ₃ -2 | P1 | 60.6 +/- 2.2 | 71.4 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 70.1 +/- 2.2 | 79.8 +/- 0.3 | / |
| MgCO ₃ -3 | P1 | 61.1 +/- 2.2 | 71.1 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 71.3 +/- 2.2 | 80.2 +/- 0.3 | / |
| Ca(OH) ₂ -1 | P1 | 24.7 +/- 0.9 | 70.3 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 40.7 +/- 1.3 | 78.5 +/- 0.3 | / |
| Ca(OH) ₂ -2 | P1 | 21.5 +/- 0.8 | 69.2 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 45.3 +/- 1.4 | 78.3 +/- 0.3 | / |
| Ca(OH) ₂ -3 | P1 | 26.6 +/- 1.0 | 70.8 +/- 0.3 | / |
| | P2 | 46.7 +/- 1.4 | 79.6 +/- 0.3 | / |

Additionally, it could be noticed that the COD in the conventional P1-P2 bleaching liquor increased in the course of the cycle. For example, on one hand, P2 liquor from the first bleaching cycle which was performed using 77% of P1 spent liquor in P2 stage lead to 60.6 kg O₂ ton⁻¹. On the other hand, P2 effluent from the third cycle generated 82.6 kg O₂

ton⁻¹ due to the organic matter accumulation in the resulting effluent because of P1-P2 and P2-P1 recycling (Table 5). Froass et al. (1992) has shown that the organic material in the recycled liquor did not significantly contributed to peroxide consumption if the filtrate was recycled quickly or was stored at 5°C between cycles.

Eventually, the recycling of conventional P1-P2 bleaching liquor did not affect the mechanical pulp properties, as showed in table 6.

Table 6. Evolution of mechanical pulp properties after the NaOH-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based bleaching of a maple CTMP using spent liquor

| N° cycle | Bulk (cm ³ .g ⁻¹) | Tensile index (N.m.g ⁻¹) | Tear index (mN.m ² .g ⁻¹) | Opacity (%) |
|------------------------|---|--|--|----------------|
| NaOH-1 | 2.41 | 14.8 | 1.44 | 89.0 |
| | +/- 0.08 | +/- 1.5 | +/- 0.17 | +/- 0.47 |
| NaOH-2 | 2.38 | 14.7 | 1.59 | 88.7 |
| | +/- 0.06 | +/- 1.9 | +/- 0.21 | +/- 0.21 |
| NaOH-3 | 2.39 | 15.5 | 1.45 | 89.1 |
| | +/- 0.04 | +/- 0.8 | +/- 0.13 | +/- 0.17 |
| MgCO ₃ -1 | 2.52 | 12.6 | 1.34 | 88.9 |
| | +/- 0.03 | +/- 0.7 | +/- 0.10 | +/- 0.09 |
| MgCO ₃ -2 | 2.51 | 11.8 | 1.23 | 89.2 |
| | +/- 0.04 | +/- 1.4 | +/- 0.16 | +/- 0.18 |
| MgCO ₃ -3 | 2.49 | 11.8 | 1.28 | 88.7 |
| | +/- 0.06 | +/- 1.0 | +/- 0.15 | +/- 0.47 |
| Ca(OH) ₂ -1 | 2.42 | 13.5 | 1.31 | 88.9 |
| | +/- 0.03 | +/- 0.7 | +/- 0.11 | +/- 0.13 |
| Ca(OH) ₂ -2 | 2.43 | 13.0 | 1.28 | 88.9 |
| | +/- 0.04 | +/- 0.6 | +/- 0.11 | +/- 0.18 |
| Ca(OH) ₂ -3 | 2.42 | 12.8 | 1.20 | 89.0 |
| | +/- 0.05 | +/- 0.9 | +/- 0.12 | +/- 0.14 |

Concerning MgCO₃- (as an example of Mg-based alkali sources) and Ca(OH)₂-based bleaching, the same conclusions as P1-P2 conventional bleaching sequence could be made, the reuse of spent liquor did not seem to have side effects on both optical and mechanical pulp properties (Table 5 and 6).

Table 7. Evolution of Ca²⁺ and Mg²⁺ content in bleached pulp after successive cycles of NaOH-, MgCO₃- and Ca(OH)₂-based P1-P2 bleaching using recycled liquor

| N° cycle | Ca ²⁺ (mg.kg ⁻¹ of pulp) | Mg ²⁺ (mg.kg ⁻¹ of pulp) |
|------------------------|---|---|
| NaOH-1 | 574 | 55 |
| NaOH-2 | 603 | 57 |
| NaOH-3 | 64 | 57 |
| MgCO ₃ -1 | | 4762 |
| MgCO ₃ -2 | | 4784 |
| MgCO ₃ -3 | | 4936 |
| Ca(OH) ₂ -1 | 7635 | |
| Ca(OH) ₂ -2 | 7796 | |
| Ca(OH) ₂ -3 | 7728 | |

In the table 7, It could be observed that the concentrations of both Mg^{2+} or Ca^{2+} ions in the pulp did not increase along the recycling cycle.

This could be the reason why steady state optical and mechanical pulp properties was maintained. As a conclusion, the use of weak alkali during a two-stage peroxide bleaching sequence was not damageable for the recycling of spent liquor.

Conclusions

The total substitution of NaOH by weak alkali in a two-stage peroxide bleaching of maple CTMP enabled to reach the brightness target of about 80% ISO. The optimal conditions with new alkali sources allowed :

- The reduction of recalcitrant COD by 33, 35 and 41% using $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ and $Ca(OH)_2$ as alkali source in a two-stage peroxide bleaching process, respectively, in comparison with the conventional P1-P2 sequence,

- An increase in the bulk by about 10% and a slightly greater opacity.

Nevertheless, these alternative alkali sources generated an important diminution of the tensile index by 25% and the tear index by 16% versus conventionally bleached papers. Considering this

side effect of weak alkalis on the development of strength properties, it could be planned complete or partial replacement of sodium hydroxide by alternative alkalis, depending on the end-use properties of the resulting pulp and the environmental considerations.

The economic aspect of bleaching CTMP in a two-stage peroxide bleaching process to brightnesses in the range of 80% ISO dictate that recycling of the residual peroxide be considered. In this study, a series of experiments reflected that the use of weak alkali sources during P1-P2 bleaching sequence was compatible with bleaching liquor recycling since steady state optical and mechanical pulp properties was observed throughout the cycle.

Taken together, the results in this study argued that Mg-based compound could be the best alternative alkali sources instead of sodium hydroxide in a two-stage peroxide bleaching of CTMP. Even if $Ca(OH)_2$ - based P1-P2 bleaching process gave also promising results, it could be assumed that calcium aggregate in pulp provided an artefact brightness , and moreover calcium in the effluents may caused precipitation problems in the paper machine.

Literature

Abbot, J., Vanderaa, S., Ritz, A., Wright, P.J. and Ault, K. (1992): Reagent recycling in peroxide bleaching, *Appita* 45 (6), 393-396

Barzyl, D., Page, O.H. and Ragauskas, A. (1997) Acidic group topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength, *J. Pulp Paper Sci.* 23 (2), J59-J61

Berger, M.I., Meier, J., Suess, H.U. and Schmidt, K. (1989): Two stage peroxide bleaching - Method of choice for mechanical pulps, *Pulping Conf.*, Seattle, USA, Oct. 22-25, 1989, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 249-255

Bertaud, F., Fourest, E., Schelcher, M., Antoine, C., Besson, J., Castiglione, C., Chareyre, P. and Masurel, C. (2008): Characterisation of recalcitrant substances responsible for residual COD load: Development of an analytical protocol of biodegraded effluent, *ATIP rev.* 62 (2), 26-36

Brown, D.J. and Abbot, J. (1995): Effects of metal ions and stabilizers on peroxide decomposition during bleaching, *J. Wood Chem. Technol.* 15 (1), 85-111

Carmichael, D. (1988): Bleaching mechanical pulp with peroxides: new processes, new products are possible, *Pulp Paper Can.* 89 (10), 39-42

Eisenberg, G.M. (1943): Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem.* 15 (5), 327-328

Froass, W.C., Dence, C.W., Francis, R.C. and Omori, C. (1992): Factors affecting mechanical pulp brightening when peroxide liquor is recycled, *Pulping Conf.*, Boston, USA, Nov. 1-5, 1992, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 899-910

Froass, W.C., Francis, R.C., Dence, C.W. and Lefevre, G. (1996): The interactions of calcium, magnesium, and silicate under peroxide brightening conditions, *Annual Meeting - Canadian Pulp and Paper Association (CPPA)*, Montreal, Canada, Jan. 30 - Feb. 2, 1996, pp. A227-A238

Forsskåhl, I. (2000) Brightness reversion. In: *Papermaking science and technology. 3. Forest products chemistry*, Joyce, T., Heitner, C., Chapter 5, vol. 19, Eds., Gullichsen, J., Paulapuro, H., Stenius, P., Fapet Ltd., Helsinki, Finland, p. 277-332

He, Z. and Ni, Y. (2008): Peroxide bleaching of eucalyptus CTMP using magnesium hydroxide as the alkali source, *Appita* 61 (6), 450-455

He, Z., Qian, X. and Ni, Y. (2006): The tensile strength of bleached mechanical pulps from the $Mg(OH)_2$ -based and NaOH-based peroxide bleaching processes, *J. Pulp Paper Sci.* 32 (1), 47-52

Hook, J., Wallin, S. and Åkerlund, G. (1989): Optimization and control of two-stage peroxide bleaching, *Pulping Conf.*, Seattle, USA, Oct. 22-25, 1989, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 261-265

Kang, Y.W., Cho, M-J. and Hwang, K-Y. (1999): Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Wat. Res.* 33 (5), 1247-1251

Katz, S. and Scallan, A.M. (1983): Ozone and caustic soda treatments of mechanical pulp, *TAPPI J.* 66 (1), 85-87

- Klungness, J.H., Sykes, M.S., Tan, F., Abubakr, S. and Eisenwasser, J.D.** (1996): Effect of fiber loading on paper properties, *TAPPI J.* 79 (3), 297-301
- Kong, F., Ni, Y. and He, Z.** (2009): A partial magnesium hydroxide substitution for sodium hydroxide in peroxide bleaching of an aspen CTMP, *J. Wood Chem. Technol.* 29 (2), 136-149
- Lachenal, D., Bourson, L. and Lachapelle, R.** (1989) Two-stage peroxide bleaching of mechanical pulp, Annual Meeting - Canadian Pulp and Paper Association (CPPA), Montreal, Canada, Feb. 2-3, 1989, pp. B193-B196
- Lougheed, M. and Presley, J.R.** (1989): The upgrading of a bleach plant: Mill experience with a two-stage bleach plant retrofit, *Pulping Conf.*, Seattle, USA, Oct. 22-25, 1989, TAPPI Press, Atlanta, USA, pp. 261-265
- Ni, Y. and He, Z.** (2010): Review: Using magnesium hydroxide as the alkali source for peroxide bleaching of mechanical pulps - process chemistry and industrial implementation, *Nord. Pulp Paper Res. J.* 25 (2), 170-177
- Pan, G.X.** (2003): Pulp yield loss in alkaline peroxide bleaching of aspen CTMP. Part 1 : Estimation and impacts, *TAPPI J.* 2 (9), 27-32
- Pan, G.X.** (2004): Relationship between dissolution of fiber materials and development of pulp strength in alkaline peroxide bleaching of mechanical pulp, *Holzforschung* 58 (4), 369-375
- Pangalos, G.** (1995): Towards the optimization of multiple-stage bleaching processes: The use of statistical screening designs to optimize the process conditions in pulp bleaching and in particular peroxide brightening, Annual Meeting - Canadian Pulp and Paper Association (CPPA), Montreal, Canada, Jan. 31 - Feb. 3, 1995, pp. B29-B36
- Savoie, L., Meyer, V. and Petit-Conil, M.** (2011a) Reducing environmental impact by using weak alkalis in mechanical pulp bleaching, *ATIP rev.* 65 (1), 14-21
- Savoie, L., Petit-Conil, M. and Meyer, V.** (2011b): Mechanisms of TMP peroxide bleaching using Mg-based alkalis, *Holzforschung*, in press
- Scallan, A.M. and Grignon, J.** (1979): The effect of cations on pulp and paper properties, *Svensk Papperstidn.* 82 (2), 40-46
- Strand, E., Moldenius, S., Koponen, R., Viljakainen, E. and Edwards, L.** (1988): Optimization of peroxide bleaching systems, *TAPPI J.* 17 (7), 130-134
- Talinli, I. and Anderson, G.K.** (1991): Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, *Wat. Res.* 26 (1), 107-110
- Vromen, M., Crowe, R., Dionne, P.Y. and Seccombe, R.** (1993): The use of soda ash and magnesium oxide as alkali sources for the hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp, *Int. Mechanical Pulping Conf. - Technical Association of the Norwegian Pulp and Paper Industry*, Oslo, Norway, June 15-17, 1993, pp. 403-408
- Yu, L., Rae, M. and Ni, Y.** (2004): Formation of oxalate from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching of mechanical pulps, *J. Wood Chem. Technol.* 24 (4), 341-355
- Yu, L. and Ni, Y.** (2006): Decreasing calcium oxalate scaling by partial substitution of magnesium hydroxide for sodium hydroxide in the peroxide bleaching of mechanical pulps, *TAPPI J.* 5 (2), 9-12
- Zhang, J.X., Ni, Y., Zhou, Y. and Joliette, D.** (2004): Magnesium hydroxide-based peroxide process for a CTMP hardwood pulp, Annual Meeting - Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC), Montreal, Canada, Jan. 27-29, 2004, pp. 1419-1422
- Zhang, Y., Sjögren, B., Engstrand, P. and Htun, M.** (1994) Determination of charged groups in mechanical pulp fibres and their influences on the pulp properties, *J. Wood Chem. Technol.* 14 (1), 83-102

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude a eu pour objet d'optimiser les conditions de blanchiment à base d'alcali alternatif afin de réduire la matière organique réfractaire au traitement biologique des effluents tout en atteignant la blancheur ciblée. Pour cela, l'hydroxyde de sodium conventionnellement utilisé dans l'industrie a été substitué par les sources alternatives d'alcali identifiées comme étant les plus prometteuses : l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), le carbonate de magnésium (MgCO_3) et l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cette étude a porté sur l'application des sources alternatives d'alcali lors du blanchiment d'une pâte thermomécanique (TMP) d'épicéa et d'une pâte chimicothermomécanique (CTMP) d'érable.

Dans la première partie de ces travaux, il a été montré, à l'échelle du laboratoire, que la substitution partielle de 2,2% de NaOH par 1% de NaOH et 0,75% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou MgCO_3 lors du blanchiment de la pâte TMP d'épicéa permettait de conserver la même blancheur (75% ISO). De plus, cela a permis de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) de 25 et 30% et la DCO récalcitrante de 25 et 40% respectivement pour les blanchiments à base de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgCO_3 . Par conséquent, l'application des blanchiments à base d'alcali alternatif permettrait une augmentation potentielle de la capacité de production des usines de pâtes qui sont déjà conformes à la législation en matière de rejets industriels polluants. D'un autre côté, les usines en non-conformité pourraient le redevenir. Au cours de cette étude, il a aussi été mis en évidence que l'utilisation de sources alternatives d'alcali à la place de l'hydroxyde de sodium lors du blanchiment au peroxyde d'hydrogène, induisait une augmentation du peroxyde d'hydrogène résiduel de 10-20%. Cependant, la charge initiale de peroxyde d'hydrogène n'a pas pu être diminuée sans impliquer de perte de blancheur. Ces résultats ont été validés avec succès sur un pilote de blanchiment de capacité semi-industrielle. Néanmoins, ces essais ont rappelé l'importance de la pureté de la source d'alcali à base de magnésium sur l'efficacité de blanchiment.

Dans la suite de cette étude, il a été démontré que les blanchiments alternatifs de la pâte TMP d'épicéa éliminaient beaucoup moins de structures de type coniféraldéhydes que le blanchiment conventionnel. D'autre part, il a aussi été observé qu'il y avait un peu moins de quinones résiduelles dans la lignine extraite de la pâte blanchie par les procédés à base d'alcali alternatif. Par conséquent, il a été établi que les pâtes blanchies en présence de NaOH seul ou d'un mélange de NaOH/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou MgCO_3 possédaient une blancheur similaire car l'oxydation des groupements coniféraldéhyde a un impact limité sur le gain de blancheur en comparaison à celui des structures de type quinones. Par ailleurs, il a été montré que la réversion de blancheur de la pâte blanchie en présence d'une source alternative d'alcali diminuait de 2% ISO sur les 40% ISO habituellement perdus par une pâte

mécanique lors d'une exposition aux rayonnements UV. En effet, il a été mis en évidence que le phénomène de re-déposition de matière à la surface des fibres, et notamment de la lignine, est moins important à la fin des blanchiments avec une source alternative d'alcali que dans le cas d'un blanchiment conventionnel car les effluents sont moins chargés en matière organique. Cependant, cette diminution de la réversion de blancheur est trop limitée pour accroître la valeur ajoutée des pâtes blanchies de manière alternative. En parallèle, il a été prouvé que la substitution de l'hydroxyde de sodium par des sources alternatives d'alcali à base de magnésium au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène affectait la résistance à la traction. L'indice de rupture des pâtes blanchies en présence de composés à base de magnésium a été diminué d'environ 10% par rapport à la pâte blanchie de manière conventionnelle. Il a été établi que cette réduction de l'indice de rupture était causée en partie par la diminution du nombre de fonctions carboxyles formés au cours des blanchiments alternatifs. De plus, il a été émis l'hypothèse que les ions Mg^{2+} retenus dans la pâte seraient susceptibles de se lier aux groupements acides des fibres qui sont à l'origine du potentiel de liaisons inter fibres et donc de la résistance à la traction. En outre, il est possible de penser que la présence d'une quantité importante de magnésium dans les pâtes blanchies de manière alternative serait en partie à l'origine de l'augmentation du coefficient de dispersion et de l'opacité.

La troisième partie de cette thèse a montré que la matière organique dissoute (MOD) dans les effluents de blanchiment de la pâte TMP d'épicéa était principalement constituée de lignine et dans une moindre mesure des polysaccharides et de matières extractibles. Ces composés ont aussi été identifiés dans les effluents de blanchiment alternatif mais en plus faible quantité et ce, particulièrement dans le cas de l'effluent issu du procédé à base de $MgCO_3$. Par ailleurs, ces travaux ont mis en évidence que la lignine présente dans l'effluent de blanchiment conventionnel était responsable de la fluorescence pour le couple d'excitation-émission à 300-420 nm. En outre, il a été démontré que cette lignine était caractérisée par les poids moléculaires suivants : 1140, 900 et 300 $g.mol^{-1}$. D'autre part, cette étude macroscopique, qui a permis d'analyser l'ensemble des composés quel que soit leur composition chimique, a mis en évidence que l'effluent de blanchiment conventionnel était constitué de 15% de lignine. De plus, l'analyse de chacun des effluents de blanchiment a montré que les constituants de la MOD étaient caractérisés par les mêmes poids moléculaires. Néanmoins, il a été prouvé que les composés de hauts poids moléculaires apparents étaient moins affectés par l'alcalinité de l'étape de blanchiment que les composés de faibles poids moléculaires.

En conclusion, l'ensemble de ces travaux sur les blanchiments alternatifs de la pâte TMP d'épicéa ont montré que la meilleure alternative à l'hydroxyde de sodium était le carbonate de magnésium.

Cette étude s'est aussi intéressée à l'application d'un procédé d'oxydation avancée (AOP : Advanced Oxidation Process), la photo-oxydation avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/UV), pour traiter les effluents de blanchiment conventionnel de la pâte TMP d'épicéa. Pour cela, le résiduel de peroxyde d'hydrogène dans l'effluent à l'issue du blanchiment a été réutilisé comme oxydant dans le traitement H_2O_2/UV . Cet essai a démontré que la valeur de la DCO de l'effluent de blanchiment conventionnel était sous-estimée de plus de 20% (24 500 au lieu de 20 700 $mg\ O_2.L^{-1}$). En outre, ce traitement H_2O_2/UV a permis de réduire la DCO de plus de 40%. D'autre part, il a aussi été montré que la R-DCO diminuait de 17% indiquant une augmentation de la biodégradabilité de l'effluent. Cependant, la valeur du carbone organique total (COT) est restée identique tout au long du traitement H_2O_2/UV ce qui atteste que la matière organique n'a pas été minéralisée. Dans les conditions définies dans cette étude, le traitement H_2O_2/UV de l'effluent de blanchiment conventionnel de la pâte TMP d'épicéa n'a pas permis d'éliminer de façon significative la matière organique. Il serait préférable d'envisager de l'appliquer en traitement tertiaire pour éliminer plus spécifiquement la matière organique réfractaire rejetée à l'issue du traitement biologique.

Dans la dernière partie de cette étude, il a été montré grâce à des essais en laboratoire que l'hydroxyde de sodium pouvait être substitué totalement par le $Mg(OH)_2$, le $MgCO_3$ ou le $Ca(OH)_2$ lors du blanchiment en deux stades au peroxyde d'hydrogène (P1-P2) d'une pâte CTMP d'érable. Il a été démontré, que ces procédés de blanchiment à base de source alternative d'alcali conduisaient au même niveau de blancheur que le blanchiment P1-P2 conventionnel. De plus, ces procédés alternatifs ont permis de réduire la DCO de 44, 40 et 27% et la R-DCO de 33, 35 et 41% dans les effluents lors de l'usage respectif de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ et $Ca(OH)_2$. Par ailleurs, il a été établi que l'utilisation d'une source alternative d'alcali au lieu de l'hydroxyde de sodium améliorait l'opacité du papier : 90,3; 89,7 et 90,3% pour les pâtes blanchies en présence de $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ et $Ca(OH)_2$, respectivement, contre 89,3% pour la pâte issue du procédé de blanchiment P1-P2 conventionnel. Ainsi, les papiers fabriqués à partir des pâtes blanchies par une source alternative à l'hydroxyde de sodium présenteraient une meilleure aptitude à l'impression. D'autre part, la main a augmenté de 7% par rapport à la pâte ayant subi un blanchiment P1-P2 avec un mélange standard $H_2O_2/NaOH$. Une main forte est recherchée pour les applications de la pâte CTMP. Cependant, l'utilisation de ces sources alternatives d'alcalinité a occasionné une diminution importante de l'indice de rupture d'environ 25% et de l'indice de déchirement de 16% par

rapport à la pâte blanchie de manière conventionnelle. Par conséquent, il est possible d'affirmer que la meilleure solution est de substituer partiellement l'hydroxyde de sodium par ces sources alternatives d'alcalis et ainsi de faire un compromis entre l'abattement de la charge organique relarguée dans les effluents et la conservation de bonnes propriétés de résistance physique de la pâte. Par ailleurs, lors d'un blanchiment en deux stades P1-P2, le peroxyde d'hydrogène résiduel dans la liqueur de blanchiment du stade P2 est traditionnellement réutilisé dans le stade P1 de pré-blanchiment afin de réduire les coûts en produits chimiques. Cette étude a démontré que quelque soit la source d'alcali utilisée, le recyclage de la liqueur de blanchiment n'avait aucun impact sur les propriétés optiques et mécaniques de la pâte. Le procédé de blanchiment en deux stades P1-P2 à base de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ semblerait intéressant compte tenu de la faible proportion de R-DCO générée dans les effluents. Cependant, il a été mis en évidence la présence d'agrégats de calcium dans la pâte qui pourrait artificiellement augmenter la blancheur. Parallèlement, il est essentiel de garder en mémoire les problèmes de précipitation que peut engendrer le calcium contenu dans les effluents, aussi bien dans les circuits de machines à papier que dans la station d'épuration des eaux usées. Il a été prouvé que le blanchiment en deux stades P1-P2 de la pâte CTMP d'érable avec des sources d'alcali à base de magnésium semblait donc la meilleure alternative industrielle à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

La première perspective de cette étude serait, de comprendre pourquoi en fonction du type de pâte et de l'essence de bois, il est possible de remplacer totalement ou seulement partiellement l'hydroxyde de sodium par une source alternative d'alcali. Pour cela, il serait judicieux d'étudier l'influence de la composition chimique de différentes essences de bois ayant subi le même procédé de mise en pâte mais aussi pour une même essence de considérer l'impact du procédé de mise en pâte. Il serait également intéressant de substituer l'hydroxyde de sodium par le MgCO_3 pendant un temps donné à l'échelle industrielle tel que cela a déjà été fait pour l'hydroxyde de magnésium pour évaluer l'impact sur la machine à papier et le traitement des effluents. Finalement, il serait pertinent d'envisager d'autres voies pour traiter les effluents de blanchiment telles que la méthanisation. C'est un processus naturel biologique de dégradation de la matière organique en absence d'oxygène qui produit de l'énergie sous forme de méthane. La méthanisation avec valorisation du biogaz produit (production d'énergie thermique et/ou électrique par combustion du méthane) a toute sa place parmi l'ensemble des diverses solutions de production d'énergie renouvelable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbot, J., Brown, D.G. (1990) The influence of magnesium and other additives on iron catalysed decomposition of alkaline hydrogen peroxide. *Appita J.* 43(6):415-420
- Abbot, J., Brown, D.G. (1990) The stabilization of iron catalysed hydrogen peroxide decomposition by magnesium. *Can. J. Chem.* 68(9):1537-1543
- Abbot, J. (1995) Reactions of ortho-quinones and the model compound 4-t-Butyl-1,2-Benzoquinone in alkaline peroxide. *Res. Chem. Intermed.* 21(3-5):535-562
- Adler, E., Marton, J. (1959) Zur kenntnis der carbonylgruppen im lignin I. *Acta Chem. Scand.* 13(1):75-96
- Adler, E. (1977) Lignin chemistry - Past, present and future. *Wood Sci. Technol.* 11:169-218
- Agnemo, R., Gellerstedt, G. (1979) The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part II. Factors influencing the decomposition of phenolic structures. *Acta Chem. Scand.* B33:337-342
- Alén, R. (2000a) Structure and chemical composition of wood. In : *Papermaking science and technology. 3. Forest products chemistry.* Eds., Gullichsen, J., Paulapuro, H., Stenius, P., Fapet Ltd., Helsinki, Finland, p. 9-55
- Alén, R. (2000b) Basic chemistry of wood delignification. In : *Papermaking science and technology. 3. Forest products chemistry.* Eds., Gullichsen, J., Paulapuro, H., Stenius, P., Fapet Ltd., Helsinki, Finland, p.58-104
- Ali, T., McArthur, D., Stott, D., Fairbank, D., Whiting, P. (1986) The role of silicate in peroxide bleaching of mechanical pulp. 1. The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency. *J. Pulp Paper Sci.* 12(6):J166-J172
- Ali, M., Sreekrishnan, T.R. (2001) Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Ad. Env. Res.* 5(2):175-196
- Allison, R.W. (1983) Peroxide bleaching of mechanical pulp from *pinus radiata*. *Appita J.* 36(5):362-370
- Åman, P. (1993) Composition and structure of cell wall polysaccharides in forages. In: *Forage cell wall structure and digestibility.* Eds., Jung, H.G., Buxton, D.R., Halfield, R.D., Ralph, J., American Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA p. 183-189
- Andrews, D.H., Singh, R.P. (1979) Peroxide bleaching. In: *The bleaching of pulp.* Eds., Singh, R.P., 3rd edition, TAPPI Press, Atlanta, Georgia, Chapter 8, p. 211-253
- Bailey, C.W., Dence, C.W. (1969) Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-groundwood lignin and spruce groundwood, *TAPPI* 52(3):491-500
- Bertaud, F., Fourest, E., Schelcher, M., Antoine, C., Besson, J., Castiglione, C., Chareyre, P., Masurel, C. (2008) Characterisation of recalcitrant substances responsible for residual COD load: Development of an analytical protocol of biodegraded effluent. *ATIP rev.* 62(2):26-36

- Blechs Schmidt, J., Heinemann, S. (2006) Latency and properties of mechanical pulp. In: Handbook of pulp. Eds., Sixta, H., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Book 2, Chapter 7, p.1137-1145
- Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M. (2003) Lignin biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 54:519-546
- Bräuer, P., Kappel, J., Bjerke, P. (1995) Operating experiences with a high consistency bleach plant for TMP. *Int. Mechanical Pulping Conf.*, Ottawa, Canada, pp. 277-280, 12-15 June 1995
- Brogdon, B.N., Mancosky, D.G., Lucia, L.A. (2004) New insights into lignin modification during chlorine dioxide bleaching sequences (I): Chlorine dioxide delignification. *J. Wood Chem. Technol.* 24(3):201-237
- Brunow, G., Sivonen, M. (1975) The yellowing of lignin. Part II. The participation of oxygen in the photodehydrogenation of lignin model compounds. *Paperi Ja Puu* 57(4):215-220
- Brunow, G., Lundquist, K., Gellerstedt, G. (1999) Lignin. In: Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Eds., Sjostrom, E., Alen, R., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p.77-124
- Burnet, A., Fabry, B., Ayala, C., Carré, B. (2010) New possibilities in bleaching wood-containing DIP: Alternative to alkaline peroxide bleaching. *Prog. Pap. Recycling* 19(1):18-21
- Cardot, C. (1999) Les traitements de l'eau - Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses, Paris, p. 247
- Castrantas, H.M., Gibilisco, R.D. (1990) Destruction of phenolic compounds under alkaline conditions. In: *Emerging technologies in hazardous waste management*, Chapter 6, pp. 76-99
- Circulaire du 16.05.2007 relative à l'actualisation des arrêtés préfectoraux autorisant l'exploitation des installations visées par les rubriques 2430 "Préparation de la pâte à papier" et/ou 2440 "Fabrication de papier, carton" de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement
- Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W. (1988) Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part I: Hydrogen peroxide stability in the absence of stabilizing systems. *J. Pulp Paper Sci.* 14(6):126-132
- Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W. (1989) Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the absence of sodium silicate. *J. Pulp Paper Sci.* 15(1):3-10
- Colodette, J.L., Dence, C.W. (1989) Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part IV: The effect of transition metals in Norway spruce TMP on hydrogen peroxide stability. *J. Pulp Paper Sci.* 15(3):79-83
- Davidson, G.F. (1947) The determination of methylene blue. *J. of the Textile Institute Transactions* 38(12):T408-T418

- Dence, C.W., Omori, S. (1986) A survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulp - Factors affecting the brightness. TAPPI J. 69(10):120-125
- Depew, M.C., Antimirova, T., Chen, Y.G., Wan, J.K.S. (1999) Bleaching mechanical pulps with H₂O₂: A unique alkali-free approach. Res. Chem. Interm. 25(5):497-504
- Dick, R.H., Andrews, D.H. (1965) The bleaching of groundwood pulp with peroxide - the influence of certain metals on bleach response. Pulp Paper Mag. Can. 66(3):T201-T208
- Dietz, T., Schmidt, K., Suess, H.U. (2008) Aspects of optimization of mechanical pulp bleaching: A comparison of alternative alkali sources for hydrogen peroxide bleaching. Int. Papwirtsch. 12:39-43
- Dionne, P.Y., Seccombe, R., Vromen, M., Crowe, R. (1993) The use of soda ash and magnesium oxide as alkali sources for the hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. Int. Mechanical Pulping Conf., Oslo, Norway, pp. 403-408, 15-17 June 1993
- Easty, D.B., Borchardt, L.G., Wabers, B.A. (1978) Wood derived toxic compounds: Removal from mill effluents by waste treatment processes. TAPPI 61:57-60
- Eisenberg, G.M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. 15(5):327-328
- Ekman, R., Holmbom, B. (1989) Analysis by gas chromatography of wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce. Nord. Pulp Paper Res. J. 4(1):16-24
- Evtuguin, D.V., Paulino, P.D., Pascoal, N.C., Carvalho, A.P. (1998) Study on residual lignin structure and extractives in Eucalyptus Kraft pulps with different bleachabilities. European workshop on lignocellulosics chemistry for ecologically friendly pulping and bleaching technologies, Aveiro, Portugal, pp.401-404, 30 August-2 September 1998
- Fairbank, M.G., Colodette, J.L., Ali, T., McLellan, F., Whiting, P. (1989) The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. 4. The role of silicate as a buffer during peroxide brightening. J. Pulp Paper Sci. 15(4):132-135
- Fengel, D., Wegener, G. (1984) Wood. chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter ed., Berlin, New York
- Franzén, R., Jantunen, E. (1993) BAT 1999, mechanical pulping. In: Environmental issues within the Nordic pulp and paper industry. The Nordic Council of Ministers, Report 1993:601, vol. 2
- Freudenberg, K., Neish, A.C. (1968) Constitution and biosynthesis of lignin. In: Molecular biology, biochemistry and biophysics. Eds., Kleinzeller, A., Springer, G.F., Wittman, H.G., vol.2, Springer-Verlag, New York, vol. 2, p.1-129
- Gellerstedt, G., Pettersson, E.L. (1977) Light-induced oxidation of lignin. Part 2. The oxidative degradation of aromatic rings. Svensk Papperstidn. 80(1):15-21
- Gellerstedt, G., Agnemo, R. (1980) The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part III. The oxidation of conjugated carbonyl structures. Acta Chem. Scand. B34:275-280

- Gellerstedt, G., Hardell, H.L., Lindfors, E.L. (1980) The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part IV: Products from the oxidation of quinone model compounds. *Acta Chem. Scand.* B34:669-673
- Gellerstedt, G., Pettersson, I., Sundin, S. (1981) Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Stockholm, Sweden, vol. 2, pp. 120-124, 9-12 June 1981
- Gellerstedt, G., Pranda, J., Lindfors, E-F. (1994) Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 14(4):467-482
- Gibson, A.R., Wajer, M., Branch, B.A., Johnson, D.A., Genco, J.M., Park, S. (2002) Hydrogen peroxide bleaching of TMP pulps using magnesium hydroxide. *Fall Technical Conference and Trade Fair*, San Diego, USA, 8-11 September 2002
- Gierer, J., Lin, S.Y. (1972) Photodegradation of lignin - A contribution to the mechanism of chromophore formation. *Svensk Papperstidn.* 75(7):233-239
- Gierer, J., Imsgard, F. (1977) The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. *Svensk Papperstidn.* 80(16):510-518
- Gierer, J. (1986) Chemistry of delignification. Part 2: Reactions of lignins during bleaching. *Wood Sci. Technol.* 20:1-33
- Gierer, J. (1990) Basic principles of bleaching. Part 2: Anionic processes. *Holzforschung* 44(6):395-400
- Gierer, J., Jansbo, K., Yang, E., Yoon, B.H., Reitberger, T. (1991) On the participation of hydroxyl radicals in oxygen and hydrogen peroxide bleaching processes. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Melbourne, Australia, vol. 1, pp. 93-97, 30 April-3 May 1991
- Gravelin, G. (1966) Current trends in methods of bleaching mechanical pulp. *Paper Trade J.* 150(26):42-46
- Griffiths, P., Abbot, J. (1994) Magnesium oxide as a base for peroxide bleaching of radiate pine TMP. *Appita J.* 47(1):50-54
- Gullichsen, J., Paulapuro, H. (2000) Chemical pulping. In: *Papermaking Science and Technology*. Eds., Gullichsen, J., Fogelholm, C.J., Fapet Oy, Helsinki
- Haber, F., Weiss, J. (1932) Über die katalyse des hydroperoxydes. *Naturwissenschaften* 20(51):948-950
- Hadj-Sadok, Z.M. (1999) Modélisation et estimation dans les bioréacteurs ; prise en compte des incertitudes : Application au traitement de l'eau, Ph.D. dissertation, Sofia Antipolis, Nice, France
- Hafner, V., Hoevens, G., Hopf, B., Korn, W., Nimmerfroh, N., Reinold, A., Schmidt, K., Suess, H.U. (1990) Natriumcarbonat as alkaliquelle bei der holzstoffbleiche. *Das Papier* 44(10):521-529
- Hafrén, J. (1999) Ultrastructure of the wood cell wall. Ph.D. dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

- Handbook of chemistry and physics (1989-1990) Eds., Weast R.C., Lide, D.R., Astle, M.J., Beyer, W.H., p. B 207-B208
- Hayashi, T. (1989) Xyloglucans in the primary cell wall. *Plant Physiol.: Plant Mol. Biol.* 40:139-168
- He, Z., Wekesa, M., Ni, Y. (2004) Pulp properties and effluent characteristics from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching process. *TAPPI J.* 3(12):27-31
- He, Z., Wekesa, M., Ni, Y. (2006a) A comparative study of magnesium hydroxide based and sodium hydroxide based peroxide bleaching of TMP : anionic trash formation and its impact on filler retention. *Pulp Paper Can.* 107(3):29-32
- He, Z., Qian, X., Ni, Y. (2006b) The tensile strength of bleached mechanical pulps from the Mg(OH)₂-based and NaOH-based peroxide bleaching processes. *J. Pulp Paper Sci.* 32(1):47-52
- He, Z., Ni, Y. (2008) Peroxide bleaching of eucalyptus CTMP using magnesium hydroxide as the alkali source. *Appita* 61(6):450-460
- He, Z., Yang, Y., Ni, Y. (2008) Comparison of oxalate formation in peroxide bleaching of softwood and hardwood mechanical pulps. *J. Pulp Paper Sci.* 34(3):153-160
- Heitner, C., Schmidt, J.A. (1991) Light-induced yellowing of wood-containing papers - A review of fifty years of research. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Melbourne, Australia, vol. 1, pp. 131-149, 30 April - 3 May 1991
- Herrick, F.W. (1983) *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 37:993-1023
- Hietanen, T. (2009) Reduction of organic loads in effluents by using magnesium hydroxide in peroxide bleaching of mechanical pulp. *PTS Symposium Water and Environmental Technology*, Munich, Germany, 10-11 November 2009
- Higuchi, T. (1985) Biosynthesis of lignin. In: *Biosynthesis and biodegradation of wood components*. Academic Press, New York, p.141-160
- Higuchi T. (2002) Biochemistry of wood components: biosynthesis and microbial degradation of lignin. *Wood Res.* 89:43-51
- Higuchi T. (2006) Look back over the studies of lignin biochemistry. *J. Wood Sci.* 52(1):2-8
- Hobbs, G.C., Abbot, J. (1992) The role of radical species in peroxide bleaching processes. *Appita* 45(5):344-348
- Holladay, P.C., Solari, R.J. (1963) Peroxides in pulp bleaching processes. In: *The bleaching of pulp.*, Eds., Rapson, W.H., Atlanta: TAPPI Monograph, Chapter 9, p. 180-198
- Holmbom, B., Ekman, R., Sjöholm, R., Eckerman, C., Thornton, J. (1991) Chemical changes in peroxide bleaching of mechanical pulp. *Papier* 45(10A):V16-V22
- Holmbom, B., Sundberg, A. (2003) Dissolved and colloidal substances accumulating in papermaking process water. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 31(21):1305-1311

- Holmbom, B., Konn, J., Pranovich, A. (2005) What is the true yield of TMP and CTMP? What is lost in refining and bleaching? Int. Mechanical Pulping Conf., Oslo, Norway, pp. 98-101, 7-9 June 2005
- Hon, D.N.S., Glasser, W.G. (1979) On possible chromophoric structure in wood and pulp - A survey of the present state of knowledge. *Plym. Plast. Technol. Eng.* 12(2):159-179
- Hosoya, S., Seike, K., Nakano, J. (1976) Bleaching of high yield pulp: reactions of quinones polymers with some oxidizing and reducing agents. *Mokuzai Gakkaishi* 22(5):314-319
- Hosoya, S., Kondo, T., Nakano, J. (1979) Reactivity of lignin toward alkaline hydrogen peroxide. *Mokuzai Gakkaishi* 25(12):777-782
- Hosoya, S., Nakano, J. (1980) Reaction of α -carbonyl group in lignin during alkaline hydrogen peroxide bleaching. *Mokuzai Gakkaishi* 26(2):97-101
- Hu, H., Zhang, H., Ni, Y. (2006) Further understanding on COD and its measurement during peroxide bleaching of a TMP. Int. Symp. Emerging Technologies of Pulping and Papermaking, Guangzhou, China, pp. 731-735, 8-10 October 2006
- Hu, H., Zhang, H. (2009) Substitution of sodium hydroxide with magnesium hydroxide as an alkali source in the peroxide bleaching of softwood TMP. *Cellulose Chem. Technol.* 43(7-8):325-330
- Hynninen, P. (1998) Environmental control. In: Papermaking science and technology. TAPPI Press, Helsinki, Finland, Chapter 4, Book 5, p. 31-41
- Imsgard, F., Falkehag, S.I., Kringstad, K.P. (1971) On possible chromophoric structures in spruce wood. *TAPPI* 54(10):1680-1684
- Isbell, H.S., Frush, H.L., Orhanovic, Z. (1974) Reactions of carbohydrates with hydroperoxide. III. Oxidation of sodium salts of alduronic and glyculosonic acids by sodium peroxide. *Carbohydrates Res.* 36(2):283-291
- Jin, Z., Katsumata, K.S., Lam, T.B., Iiyama, K. (2006) Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods. *Biopolymers* 83:103-110
- Jodin, P. (1994) *Le bois matériau d'ingénierie*. Nancy, Imprimerie Bialec
- Joseleau, J.P., Gancet, C. (1981) Selective degradation of the lignin-carbohydrate complex from Aspen wood. *Wood Sci. Technol.* 15:123-127.
- Joseleau, J.P., Kesraoui, R. (1986) Glycosidic bonds between lignin and carbohydrates. *Holzforschung* 40:163-168
- Kang, G.J., Ni, Y. (2007) The formation of peracetic acid and its impact on peroxide bleaching of mechanical pulps. *Appita J.* 60(1):70-73
- Katz, S., Liebergott, N., Scallan, A.M. (1981) A mechanism for alkali strengthening of mechanical pulps. *TAPPI* 64(7):97-100
- Kempf, A.W., Dence, C.W. (1975) The reactions of hardwood lignin model compounds with alkaline hydrogen peroxide. *TAPPI* 58(6):104-108

- Knecht, J. (2007) Magnesium hydroxide; an alternative alkali source in hydrogen peroxide bleaching of wood pulp. Int. Mechanical Pulping Conf., Minneapolis, USA, 7-9 May 2007
- Kong, F., Ni, Y., He, Z. (2009) A partial magnesium hydroxide substitution for sodium hydroxide in peroxide bleaching of an aspen CTMP. *J. Wood Chem. Technol.* 29(2):136-149
- Korpela, A. (2002) Improving the strength of PGW pine pulp by alkaline peroxide treatment. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 17(2):183-186
- Koubek, E., Haggett, M.L., Battaglia, C.J., Ibne-Rasa, K.M., Pyun, H.Y., Edwards, J.O. (1963) Kinetics and mechanism of the spontaneous decompositions of some peroxyacids, hydrogen peroxide and t-butyl hydroperoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 85:2263-2268
- Kringstad, K.P. (1969) Degradation of wood and high yield pulps by light - A survey on the present state of knowledge. *TAPPI* 52(6):1070-2301
- Kringstad, K.P., Lin, S.Y. (1970) Mechanism in the yellowing of high yield pulps by light: Structure and reactivity of free radical intermediates in the photodegradation of lignin. *TAPPI* 53(12):2296-2301
- Kutney, G.W., Evans, T.D. (1985) Peroxide bleaching of mechanical pulps. Part 2. Alkali darkening - Hydrogen peroxide decomposition. *Svensk Papperstidn.* 88(9):R84-R89
- Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R. (1989) Two-stage peroxide bleaching of mechanical pulp. 75th Annual Meeting Pulp and Paper Technical Association of Canada, Technical Section, Montreal, Canada, Book B, pp. B193-B196, 2-3 February 1989
- Laleg, M., Collins, R., Heitner, C., Léger, F. (2001) Blanchiment au peroxyde de la PTM en utilisant d'autres sources d'alcali - Une méthode pour réduire les substances dissoutes et colloïdales ainsi que la demande cationique. Congrès Francophone du Papier, Québec, Canada, pp. 101-108, 30 May - 1 June 2001
- Lam, T.B.T., Liyama, K., Stone, B.A. (1990) Primary and secondary walls of grasses and other forage plants: Taxonomic and structural considerations. In: *Microbial and plant opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants*. Elsevier, New York, USA, p.43-69
- Lapierre, C., Monties, B., Rolando, C. (1986) Thioacidolysis of poplar lignins: Identification of monomeric syringyl products and characterisation of guaiacyl-syringyl lignin fractions. *Holzforschung* 40(2):113-118
- Leary, G.J. (1968) The yellowing of wood by light. Part II. *TAPPI* 51(6):257-260
- Leary, G., Giampaolo, D. (1997) The darkening of TMP during its bleaching by alkaline peroxide. Int. Symp. Wood Pulping Chem., Montreal, Canada, vol. 1, pp D4-1-D4-6, 9-12 June 1997
- Leduc, C., Martel, J., Daneault, C. (2010) Efficiency and effluent characteristics from Mg(OH)₂-based peroxide bleaching of high-yield pulps and deinked pulp. *Cellul. Chem. Technol.* 44(7-8):271-276

- Lee, D.Y., Tachibana, M., Sumimoto, M. (1988) Mechanochemistry of lignin II. Mechanochemical reactions of coniferyl alcohol methyl ether. *Cell. Chem. Technol.* 22:201-210
- Lee, D.Y., Sumimoto, M. (1990) Mechanochemistry of lignin III: Mechanochemical reactions of β -O-4 lignin model compounds. *Holzforschung* 44(5):347-350
- Lee, H-B., Peart, T.E., Kaiser, K.L.E. (1996) Determination of nitrilotriacetic, ethylenediaminetetraacetic and diethylenetriaminepentaacetic acids in sewage treatment plant and paper mill effluents. *J. Chromatography A* 738:91-99
- Lewis, N., Yamamoto, E. (1990) Lignin, occurrence, biogenesis and biodegradation. *Annu. Rev. Plant Mol. Biol.* 41:455-496
- Li, Z., Court, G., Belliveau, R., Crowell, M., Murphy, R., Gibson, A., Wajer, M., Branch, B., Ni, Y. (2005) Using magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) as the alkali source in peroxide bleaching at Irving Paper. *Pulp Paper Can.* 106(6):24-28
- Lindström, T., Söremark, C., Westman, L. (1977) The influence on paper strength of dissolved and colloidal substances in white water. *Svensk Papperstidn.* 80(1):341-345
- Lindhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.G., Lorz, R. (1987) Anionic trash: Controlling detrimental substances. *TAPPI J.* 70(10):79-85
- Lorås, V. (1980) Bleaching of chemical pulps. In: *Pulp and paper - Chemistry and chemical technology*. 3rd edition, Eds., Casey, J.P., John Wiley and Sons Inc., New York, Vol. 1, pp. 663-702
- Lorås, V. (1981) Bleaching of mechanical and chemimechanical pulp. *Svensk Papperstidn.* 84(14):35-45
- Lundquist, K. (1976) Low molecular weight lignin hydrolysis products. *Applied Polymer Science* 28:1393-1407
- Mac Neil, M., Darvill, A.G., Fry, S.C., Albersheim, P. (1984) Structure and function of the primary cell walls of plants. *Ann. Rev. Biochem.* 53:625-663
- Mahagaonkar, M., Abbot, J. (1995) Peroxide bleaching of radiate pine TMP and *eucalyptus regnans* cold caustic soda pulps with sodium hydroxide and magnesium oxide. *Appita* 48(1):40-44
- Manahan, S.E. (1991) *Environmental chemistry*. 5th Edition, Lewis publishers, Chelsea, Michigan, p. 49
- Martin, D.M. (1957) The bleaching of eastern spruce groundwood with alkaline peroxide. I. Reaction kinetics. *TAPPI J.* 40(2):65-75
- Mattans, A.L., Soteland, N. (1987) Bleached CTMP using magnesium as the only base throughout the process. *ATIP rev.* 41(7):335-338
- Merewether, J.W.T., Samsuzzaman, L.A.M., Cooke, R.G. (1972) Studies on a lignin-carbohydrate complex. Part III. Nature of the complex. *Holzforschung* 26(6):193-197

- Meshitsuka, G., Lee, Z.Z., Nakano, J., Eda, S. (1983) Contribution of pectic substances to lignin-carbohydrate bonding. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Tsukuba, Japan, vol. 1, pp.149-152, 23-27 May 1983
- Moldenius, S. (1982) The stoichiometry of peroxide bleaching of mechanical pulps. *Svensk Papperstidn.* 85(15):R116-R120
- Moldenius, S. (1984) The effects of peroxide bleaching on the strength and surface properties of mechanical pulping. *J. Pulp Paper Sci.* 10(6):J172-177
- Ni, Y., He, Z. (2010) Review: Using magnesium hydroxide as the alkali source for peroxide bleaching of mechanical pulps - Process chemistry and industrial implementation. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 25(2):170-177
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C. (1990) Use of UV radiation in water treatment : measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Wat. res.* 24(2):157-168
- Nonni, A.J., Dence, C.W. (1988) The reactions of alkaline hydrogen peroxide with lignin model dimmers. Part III. 1,2-diaryl-1,3-propanediols. *Holzforschung* 41(1):37-46
- Nyström, M., Pykäläinen, J., Lehto, J. (1993) Peroxide bleaching of mechanical pulp using different types of alkali. *Pap. Puu* 75(6):419-425
- Omori, S., Dence, C.W. (1981) The reactions of alkaline hydrogen peroxide with lignin model dimmers. Part 2. Guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether. *Wood Sci. Technol.* 15:113-123
- Pan, G.X. (2004) Relationship between dissolution of fiber materials and development of pulp strength in alkaline peroxide bleaching of mechanical pulp. *Holzforschung* 58(4):369-375
- Paulapuro, H., Vaarasalo, J., Mannström, B. (1983) Mekaanisen massan valmistus. In: *Puumassan valmistus*. 2nd Edition, Eds., Virkola, N-E., SPIY, TTA, Truku, pp. 621
- Petrie, T., Gibson, A., Schmidtchen, P., Wajer, M. (2005) Magnesium hydroxide: An alternative chemical for pulp bleaching. *Engineering, Pulping and Environmental Conference*, Philadelphia, USA, 28-31 August 2005
- Pew, J.C., Connors, W.J. (1971) Color of coniferous lignin. *TAPPI* 54(2):245-251
- Pranovich, A.V., Holmbom, B., Sjöholm, R. (1994) Characterization of dissolved lignins in thermomechanical pulp suspensions. *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Stockholm, Sweden, pp. 219-222, 28-31 August 1994
- Pranovich, A.V., Sundberg, K.E., Holmbom, B.R. (2003) Chemical changes in thermomechanical pulp at alkaline conditions. *J. Wood Chem. Technol.* 23(1):89-112
- Presley, J.R., Hill, R.T. (1996) Peroxide bleaching of (chemi)mechanical pulps. In: *Pulp bleaching - Principles and practice*. Section V: The technology of mechanical pulp bleaching. Eds., Dence, C.W., Reeve, W., TAPPI Press, Atlanta, Chapter 1, p. 457-489
- Pryke, D. (2003) ECF is on a roll. *Pulp Paper Int.* 45(8):27-29
- Pykäläinen, J., Lehto, J., Nyström, M. (1993) COD decrease with new alkalis in peroxide bleaching of mechanical pulps. *Int. Mechanical Pulping Conf.*, Oslo, Norway, pp. 154-157, 15-17 June 1993

- Qui, Z., Ni, Y., Yang, S. (2003) Using DTPA to decrease manganese-induced peroxide decomposition. *J. Wood Chem. Technol.* 23(1):1-11
- Rapson, W.H., Wayman, M., Anderson, C.B. (1965) Hydrosulfite and peroxide bleaching of nine pure species groundwoods. *Pulp Paper Mag. Can.* 66(5):T255-T274
- Raven, A.V., Koch, H-G., Mayer, H. (1991) Peroxid bleiche von holzstoffen im neutralen bis schwach alkalischen pH-bereich mit neuartigem activator / stabilisator system, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 119(20):824-829
- Rees, D.A., Morris, E.D., Thom, D., Madden, J.K. (1982) Shapes and interactions of carbohydrate chains. In: *The polysaccharides*. Eds., Aspinall, G.O., Academic Press, New York, Vol. 1, p.195-200
- Reeves, R.H., Pearl, I.A. (1965) Reaction products formed upon the alkaline peroxide oxidation of lignin-related model compounds. *TAPPI* 48(2):121-125
- Reid, I.D., Ricard, M. (2000) Pectinase in papermaking: Solving retention problems in mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide. *Enzyme and Microbial Technol.* 26:115-123
- Rigol, A., Latorre, D., Lacorte, D., Barceló, J. (2003) Direct determination of resin and fatty acids in process waters of paper industries by liquid chromatography / mass spectroscopy. *J. of Mass Spectroscopy* 38(4):417-426
- RISI (2008) World pulp annual historical data. Resource Information Systems, Inc. Bedford
- Rowell, R.M., Pettersen, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A. (2005) Cell wall chemistry. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Eds., Rowell R.M., CRC Press, Boca Raton, p.35-74.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (1993) *Environmental organic chemistry*. Wiley & Sons, New York, p. 523
- Seaman, J.F., Moore, W.E., Mitchell, R.L., Millet, M.A. (1954) Techniques for determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. *TAPPI* 37:336-343
- Sevillano, R.M., Mortha, G., Barelle, M., Lachenal, D. (2001) ^{19}F NMR spectroscopy for quantitative analysis of carbonyl groups in lignins. *Holzforschung* 55(3):286-295
- Sewing, D. (2008) Alternative fibre bleaching using calcium hydroxide as alkali. *Int. Papwirtsch.* 11:62-64
- Sjögren, B., Danielsson, J., Engstrand, P., Gellerstedt, G., Zachrisson, H., Reitberger, T. (1989) The importance of radical reactions for brightness increase in hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps. *Int. Symp. Wood Pulping Chem., Raleigh, USA, vol. 1., pp. 161-166, 22-25 May 1989*
- Sjöström, E. (1993) *Wood chemistry. Fundamentals and applications*. 2nd Edition, Academic press, San Diego, p.293
- Sjöström, J., Allen, R. (1999) *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*. Springer-Verlag, Berlin

- Soteland, N., Abadie Maumert, F.A., Arnevik, T.A. (1988) Use of MgO or CaO as the only alkaline source in peroxide bleaching of high yield pulps. Int. Mechanical Pulping Conf., Orlando, USA, pp. 231-236, 5-9 June 1988
- Soteland, N., Omholt, I. (1991) Magnesium BCTMP. TAPPI Pulping Conference, Orlando, USA, book 2, pp. 987-996, 3-7 November 1991
- Soteland, N. (1993) Modern bleaching of high yield pulps. Int. Mechanical Pulping Conf., Oslo, Norway, pp. 373-383, 15-17 June 1993
- Strunk, W.G. (1987) Peroxide bleaching. In: Pulp and Paper manufacture. 3rd edition, Eds., Leask, A., Kocurek, M.J., TAPPI Press and CPPA joint textbook committee of the paper industry, vol.2, p. 238-251
- Suess, H.U., Nimmerfroh, N.F. (1991) Substitution of caustic soda with soda ash in peroxide brightening of mechanical pulp. TAPPI Pulping Conference, Orlando, USA, pp. 979-986, 3-7 November 1991
- Suess, H.U., Del Grosso, M., Schmidt, K., Hopf, B. (2001) Options to bleach mechanical pulp with a lower COD load. Int. Papwirtsch. 12:52-58
- Suess, H.U. (2006) Bleaching of mechanical pulp. In :Handbook of pulp. Eds., Sixta, H., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Book 2, Chapter 6, p.1123-1136
- Suess, H.U., Janik, M., (2007) On the decomposition of hydrogen peroxide in peroxide in bleaching processes by the peroxocarbonic acid anion. Int. Symp. Wood Pulping Chem., Durban, South Africa, 25-28 May 2007
- Sundberg, K., Sundberg, A., Thornton, J.W., Holmbom, B. (1998) Pectins acids in the production of wood-containing paper. TAPPI J. 81(7):131-136
- Sundholm, J. (1999) Mechanical pulping. In: Papermaking science and technology., TAPPI Press, Helsinki, Finland, Book 5, Chapter 11, p. 313-343
- Tamper, J., Hietanen, T., Manner, H. (2007) Alternative alkalis in peroxide bleaching of mechanical pulp. Int. Mechanical Pulping Conf., Minneapolis, USA, 7-9 May 2007
- Thomas, R.J. (1977) Wood structure and chemical composition. Wood technology: Chemical aspects. G.I.S. Washington, USA, ACS Symposium Series 43:1-23
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. (2001) The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. Bioresource Technology 77(3):275-286
- Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., Eckerman, C. (1993) Release of potential "anionic trash" in peroxide bleaching of mechanical pulp. Paperi Puu 75(6):426-431
- Thornton, J. (1993) Dissolved and colloidal substances in the production of wood containing paper. Ph.D. dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland
- Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., Örså, F. (1994) Polysaccharides dissolved from Norway spruce in thermomechanical pulping and peroxide bleaching. J. Wood Chem. Technol. 14(2):159-175

- Ulmgren, P., Rådeström, R. (1999) Solubility of calcium oxalate in the presence of magnesium ions, and solubility of magnesium oxalate in sodium chloride medium. *Nord. Pulp Paper Res. J.* 14(4):330-335
- Valent, B.S., Albersheim, P. (1974) The structure of plant cell walls. V: On the binding of xyloglucan to cellulose fibers. *Plant Physiol.* 54:105-108
- Valette, P., De Choudens, C. (1989) *Le bois, la pâte, le papier*. Troisième édition, Centre technique de l'industrie des papiers, cartons et celluloses, Grenoble, France
- Vincent, A.H.D., Rizzon, E., Zooeff, G. (1997) Magnesium oxide driven peroxide bleaching, an economical and environmentally viable process. *Appita Annual General Conference*, Melbourne, Australia, Book 2, pp. 411-418, 28 April - 2 May 1997
- Vromen, M., Crowe, R., Dionne, P.Y., Seccombe, R. (1993) The use of soda ash and magnesium oxide as alkali sources for the hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulp. *Int. Mechanical Pulping Conf.*, Oslo, Norway, pp. 403-408, 15-17 June 1993
- Vromen, M.R., Crowe, R.W. (1993) Magnesium oxide: An alkali substitute for sodium hydroxide in the bleaching of TMP pine, CSSC eucalypt and bisulfite pine. *Appita Annual Conference*, Rotorua, New Zealand
- Wang, H., He, Z., Ni, Y. (2008) A kinetic model of the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching process of a TMP. *J. Wood Chem. Technol.* 28(1):55-65
- Wardrop, A.B. (1971) Occurrence and formation in plants. In: *lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, Eds., Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H., Wiley-interscience, New York, p.19-42
- Watanabe, T. (2003) Analysis of native bonds between lignin and carbohydrate by specific chemical reactions. In: *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*, Eds., Koshijima, T., Watanabe, T., Springer-Verlag, Heidelberg. p.91-130
- Willför, S. (2002) *Water-soluble polysaccharides and phenolic compounds in Norway spruce and scots pine stemwood and knots*. PhD dissertation, Åbo Akademi University, Turku, Finland
- Wong, D.F., Schmidt, J.A., Heitner, C. (2006) Magnesium-based alkalis for hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps. *Pulp Paper Can.* 107(12):68-73
- Yamasaki, T.S., Hosoya, S., Chen, C.L., Gratzl, J.S., Chang, H.M. (1981) Characterisation of residual lignin in kraft pulp. *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Stockholm, Sweden, vol. 2, pp 34-42, 9-12 June 1981
- Yu, L., Rae, M., Ni, Y. (2004) Formation of oxalate from the magnesium hydroxide-based peroxide bleaching of mechanical pulps. *J. Wood Chem. Technol.* 24(4):341-355
- Yu, L., Ni, Y. (2006) Decreasing calcium oxalate scaling by partial substitution of magnesium hydroxide for sodium hydroxide in the peroxide bleaching of mechanical pulps. *TAPPI J.* 5(2):9-12
- Zhang, J.X., Ni, Y., Zhou, Y., Joliette, D. (2004) Magnesium hydroxide-based peroxide process for a CTMP hardwood pulp. *Annual Meeting Pulp and Paper Technical Association of Canada*, Montreal, Canada, Book B, pp. B1419-B1422, 27-29 January 2004

REFERENCES NORMATIVES

- (¹) ISO 8245 : 1999, Qualité de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (COT) et du carbone organique dissous (COD)
- (²) ISO 15705 : 2002, Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé
- (³) ISO 5815-1 : 2003, Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1: Méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthiourée
- (⁴) ISO 11923 : 1997, Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension par filtration sur filtre en fibres de verre
- (⁵) ISO 11885 : 2007, Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)
- (⁶) ISO 5263-2 : 2004, Pâtes - Désintégration humide en laboratoire - Partie 2: Désintégration des pâtes mécaniques à 20 degrés C
- (⁷) ISO 5269-2 : 2004, Pâtes - Préparation des feuilles de laboratoire pour essais physiques - Partie 2: Méthode Rapid-Köthen
- (⁸) ISO 5270 : 1998, Pâtes - Feuilles de laboratoire - Détermination des propriétés physiques
- (⁹) ISO 187 : 1990, Papier, carton et pâtes - Atmosphère normale de conditionnement et d'essai et méthode de surveillance de l'atmosphère et de conditionnement des échantillons
- (¹⁰) ISO 534 : 2011, Papier et carton - Détermination de l'épaisseur, de la masse volumique et du volume spécifique
- (¹¹) ISO 1924-2, 2008, Papier et carton - Détermination des propriétés de traction - Partie 2: Méthode à gradient d'allongement constant (20 mm/min)
- (¹²) ISO 1974 : 1990, Papier - Détermination de la résistance au déchirement (Méthode Elmendorf)
- (¹³) ISO 3688 : 1999, Pâtes - Préparation des feuilles de laboratoire pour le mesurage du facteur de réflectance diffuse dans le bleu (degré de blancheur ISO)
- (¹⁴) ISO 2470-2 : 2008, Papier, carton et pâtes - Mesurage du facteur de réflectance diffuse dans le bleu - Partie 2: Conditions de lumière du jour extérieure (degré de blancheur D65)
- (¹⁵) ISO 2471 : 1998, Papier et carton - Détermination de l'opacité sur fond papier - Méthode de réflexion en lumière diffuse
- (¹⁶) ISO 9416 : 2009, Papier - Détermination des coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière (utilisation de la théorie de Kubelka-Munk)

Résumé :

L'utilisation d'une source d'alcali forte, telle que l'hydroxyde de sodium (NaOH), au cours du blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) des pâtes mécaniques a pour inconvénient majeur de solubiliser certains composés du bois. Or, cette matière organique dissoute (MOD) induit une forte valeur de demande chimique en oxygène (DCO) dans les effluents de blanchiment. De plus, une fraction de cette matière organique, nommée DCO récalcitrante (R-DCO), n'est pas biodégradable dans les stations de traitement des eaux usées industrielles. Cette étude a prouvé qu'il était possible d'atteindre la blancheur cible de 75 % ISO en substituant partiellement le NaOH par l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂) ou le carbonate de magnésium (MgCO₃) lors du blanchiment en un stade au peroxyde d'hydrogène d'une pâte TMP d'épicéa. Parallèlement, la consommation en peroxyde d'hydrogène diminuait fortement lors des blanchiments à base de Mg(OH)₂ et MgCO₃. La DCO a ainsi été réduite de 26 et 31%, respectivement, pour les blanchiments alternatifs en comparaison du blanchiment conventionnel. En outre, seulement 10 et 8 kg O₂.ton⁻¹ de R-DCO ont été générés au cours des procédés de blanchiment à base de Mg(OH)₂ et MgCO₃ contre 13,3 kg O₂.ton⁻¹ lors du procédé conventionnel. L'analyse par chromatographie à exclusion stérique couplée à l'absorbance UV, la fluorescence et au carbone organique dissous (HPSEC/UVA-Fluo-COD) a permis de montrer que la MOD dans les effluents de blanchiments conventionnel et alternatifs était caractérisée par les mêmes masses moléculaires. Ces travaux ont également mis en évidence que les blanchiments alternatifs avec des sources d'alcali à base de magnésium affectaient la résistance de la pâte blanchie. Il a été montré que l'indice de rupture diminuait de 10% par rapport à la pâte blanchie de manière conventionnelle. Par ailleurs, la réversion de blancheur de la pâte blanchie avec une source d'alcali alternative a diminué de 2% ISO durant le photo-vieillessement à la lumière. L'analyse structurale de la lignine a également permis de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu en fonction de la source alcaline utilisée au cours du blanchiment. Dans le cas d'une pâte chimicothermomécanique (CTMP d'érable), il est envisageable de remplacer totalement le NaOH avec différentes sources d'alcali alternatives mais au détriment des propriétés physiques de la pâte (-25 et 16% sur l'indice de rupture et déchirement).

Mots-clés :

Blanchiment, pâte mécanique, peroxyde d'hydrogène, DCO récalcitrante

Abstract :

The use of a strong alkali source, such as sodium hydroxide (NaOH), during hydrogen peroxide (H₂O₂) bleaching of mechanical pulps is responsible for the solubilization of some wood components. Yet, this dissolved organic matter (DOM) induces a high value of chemical oxygen demand (COD) in the bleaching effluents. In addition, a fraction of this organic matter, called recalcitrant COD (R-COD), is not biodegradable in industrial wastewater treatment plants. This study has proven that it was possible to reach the brightness target of 75% ISO during a one stage peroxide bleaching of spruce TMP when NaOH was partially substituted by magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) or magnesium carbonate (MgCO₃). Meanwhile, hydrogen peroxide consumption decreased significantly during Mg(OH)₂- and MgCO₃-based bleachings. COD has been reduced by 26 and 31%, respectively, during alternative bleachings in comparison with the conventional one. Furthermore, only 10 and 8 kg O₂.t⁻¹ R-COD were generated during Mg(OH)₂- and MgCO₃-based processes respectively against 13.3 kg O₂.t⁻¹ during the conventional process. DOM analysis by size exclusion chromatography coupled with UV absorbance, fluorescence and dissolved organic carbon (HPSEC/UVA-Fluo-DOC) has shown that the MOD in conventional and alternative bleaching effluents were characterized by the same molecular weights. This work has also pointed out that alternative bleachings with magnesium-based alkali sources affected bleached pulp strength properties. A reduction up to 10% of the tensile index was measured compared to the conventional bleached pulp. Otherwise, the brightness reversion of alternative bleached pulps decreased by 2% ISO during photo-ageing under UV irradiation. Structural analysis of lignin enabled us to understand reaction mechanisms brought into play during alternative bleaching. In the case of a chemithermomechanical pulp (CTMP maple), it is feasible to completely replace NaOH by different alternative alkali but at the expense of the strength properties of the bleached pulp (-25 and 16 % on tensile and tear indexes).

Keywords:

Bleaching, hydrogen peroxyde, mechanical pulp, recalcitrant COD