

Photo Chatelain.

L'un des laboratoires de la Section « blanchiment » de la Division de Cellulose du C. T. F. T.

LE BLANCHIMENT DES PATES CHIMIQUES DE BOIS TROPICAUX

par Jacqueline DOAT,
Ingénieur de Recherches
au Centre Technique Forestier Tropical.

SUMMARY

THE BLEACHING OF CHEMICAL PULPS MADE FROM TROPICAL WOODS

This article gives an account of the work carried out at the Centre Technique Forestier Tropical on the bleaching of chemical pulps made from tropical woods. The tests have been made mostly on kraft pulps, apart from a few tests on sulphite pulps and pre-hydrolysed kraft pulps.

A special study has been made of :

Chlorination : the influence of the dryness of the pulp, the pH value of the treatment, and the addition of ClO_2 during the first stage of bleaching, have been determined. Oxygen treatment tests are just now in progress.

Alkaline extraction : extractions with soda, lime, ammonia, sodations with a high concentration of reagent, sodations under pressure, and sodations in an oxidising medium have been conducted.

Bleaching itself : the following reagents have been tested : hypochlorites (on chlorosodated and unbleached pulps), peroxides (during multi-stage bleaching or pulp storage), ClO_2 , peracetic acid, trichloroacetic acid, potassium borohydride, and tlenso-active agents. A new technique has also been developed enabling pulps to be bleached very rapidly.

From the practical point of view, two types of bleaching have been chosen. They are applied systematically to all pulps, and make it possible to compare tropical species with one another.

The laboratory results have been confirmed at the semi-industrial and industrial levels in the case of okoumé pulps, pulps made from mixtures of Gabonese or Congolese woods ; bamboos, pine and reed pulps. These tests have shown that tropical kraft pulps may be bleached in a similar way to pulps made from woods of temperate regions, and that bleached pulps of very good quality can be obtained from hardwoods, softwoods, and heterogenous mixtures of tropical origin.

RESUMEN

EL BLANQUEO DE LAS PASTAS QUIMICAS DE MADERAS TROPICALES

En este artículo figura la síntesis de los trabajos efectuados por el Centro Técnico Forestal Tropical de Francia, en cuanto al blanqueo de pastas químicas tropicales. Los ensayos se han referido principalmente a las pastas kraft, con excepción de algunas pruebas efectuadas con pastas al bisulfito o con pastas kraft prehidrolizadas. Se ha estudiado, en particular :

— la cloración : se ha determinado la influencia del grado de sequedad de la pasta, del pH del tratamiento, de la adición de bióxido de cloro durante esta primera etapa de blanqueo. Se encuentran en curso diversos ensayos de tratamiento al oxígeno.

— la extracción alcalina : se han efectuado extracciones por medio de sosa, por cal, por amoníaco, sodaciones con fuerte concentración de reactivo, sodaciones a presión y asimismo sodaciones en medio oxidante.

— el blanqueo propiamente dicho : los reactivos siguientes han sido sometidos a prueba : hipocloritos (con pastas cloro-sodadas y pastas crudas), peróxidos (durante el transcurso de un blanqueo multietapa o durante el transcurso del almacenamiento de las pastas), bióxido de cloro, ácido paracético, ácido triclorocianúrico, borohidruro de potasio y agentes tlensoactivos. También se ha puesto a punto una nueva técnica que permite blanquear las pastas muy rápidamente.

Desde el punto de vista práctico, se han seleccionado para los ensayos de rutina, dos tipos de blanqueo que son aplicados sistemáticamente a todas las pastas y que permiten situar las variedades tropicales unas en relación con otras.

Los resultados de laboratorio han quedado confirmados en la etapa semi-industrial o industrial en el caso de las pastas de okoumé, de mezclas gabonesas o congoleesas ; de bambús, de pino y de cañas. Estos ensayos han servido para demostrar que el blanqueo de pastas kraft de maderas tropicales puede ser llevado a cabo de forma análoga al blanqueo de las pastas de maderas de las regiones templadas y, asimismo, que es posible obtener pastas blanqueadas de muy buena calidad por medio de maderas frondosas, coníferas y mezclas heterogéneas tropicales.

INTRODUCTION

On trouvera dans cet article une synthèse des travaux effectués au Centre Technique Forestier Tropical, au cours d'une quinzaine d'années de recherches sur le blanchiment. Les essais réalisés sont très divers : application au cas des pâtes tropicales de techniques classiques de blanchiment, mise au point de nouveaux procédés, étude de produits chimiques récemment introduits sur le marché, blanchiments au stade industriel ou semi-industriel, etc...

Chaque étude particulière a d'ailleurs fait l'objet en son temps de rapports détaillés qui peuvent être éventuellement consultés à la division de Cellulose.

Il a semblé intéressant, cependant, de résumer ici les essais réalisés et de grouper les principaux résultats obtenus de façon à faire le point des connaissances acquises dans le domaine du blanchiment des pâtes chimiques tropicales.

RAPPEL DES POSSIBILITÉS D'INDUSTRIALISATION PAPETIÈRE DES PAYS TROPICAUX.

Dans de nombreux pays en voie de développement, les demandes en produits papetiers sont encore faibles. Mais on observe un élargissement progressif des marchés locaux avec des pourcentages d'accroissement supérieurs à ceux des pays industrialisés pouvant aller dans certains cas jusqu'à plus de 10 % par an.

Il semble donc que l'implantation d'une petite industrie papetière locale puisse être envisagée

pour l'approvisionnement du marché intérieur d'un ou de plusieurs pays liés par un protocole d'entente économique. Les fabrications d'une unité industrielle devraient être alors très diversifiées : pâtes, papiers de presse, d'emballage, cannelure, cartons, etc... Elles devraient tirer parti au maximum des matières premières locales et éventuellement avoir recours à des pâtes importées. Les pâtes fabriquées sur place seraient des

pâtes diverses, écrues ou blanchies, et dans ce dernier cas, les blanchiments feraient appel à des techniques simples ne nécessitant pas d'appareillage ou de produits chimiques coûteux.

Une autre possibilité d'industrialisation tropicale pourrait être la création de grandes unités produisant de la pâte à commercialiser sur le marché international. Dans cette hypothèse, l'obtention de prix de revient compétitifs serait conditionnée par la capacité de l'usine. On avait avancé, il y a quelques années, comme seuil de rentabilité, le chiffre de 150.000 t/an de pâte (nécessitant 300.000

à 350.000 t/an de bois). Actuellement, les tonnages préconisés sont encore plus importants. Des unités de production de 250.000 à 300.000 tonnes de pâte par an font l'objet d'études dans certains pays africains. De telles usines utiliseraient la forêt naturelle hétérogène et des essences de plantation à croissance rapide. La pâte fabriquée serait de la pâte blanchie jusqu'à un très haut degré de pureté conforme aux exigences des utilisateurs. Pour ce type de pâte en particulier, le blanchiment est un problème important qui conditionne, au même titre que la cuisson, la qualité de la fabrication.

MARCHÉ INTERNATIONAL DES PÂTES

Au cours des 15 dernières années, la consommation mondiale en pâte à papier a subi une forte augmentation. Cette consommation qui était de 50 millions de tonnes en 1956 est en effet passée à 60 millions en 1960 et à 94 millions en 1968. De plus, pour 1980, les prévisions de la F. A. O. se situent autour de 200 millions de tonnes.

Sur la production globale mondiale, 90 à 85 % sont consommés sur place ou exportés dans des pays voisins. Les 10 à 15 % restants sont commercialisés sur de plus grandes distances et constituent le « marché international » des pâtes.

Autrefois, ces exportations de pâtes, étaient composées presque uniquement de pâtes de résineux. Actuellement la demande en pâtes chimiques de feuillus blanchies s'accroît nettement. Les cours de ce type de pâte qui étaient en 1967 de

l'ordre de 650 FF la tonne sont remontés à plus de 800 FF à la fin de 1969. Une nouvelle hausse a été enregistrée en avril 1970, portant en France le prix de la tonne C. I. F. Rouen à 955 FF et, C. I. F. Marseille à 982 FF. De plus, on ne prévoit pas de baisse spectaculaire pour les prochaines années.

Les principales régions exportatrices de pâtes sont actuellement le Canada et la Scandinavie, mais depuis peu on trouve aussi, parmi les exportateurs, de nouveaux pays comme le Maroc et le Portugal qui produisent actuellement une pâte d'Eucalyptus très appréciée par de nombreux utilisateurs. En fait, on assiste actuellement à une pénurie de pâte chimie blanchie de fibres courtes, pénurie qui ne peut être que favorable à l'Afrique dont le potentiel forestier est presque uniquement composé d'essences feuillues.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE BLANCHIMENT

Les pâtes papetières sont préparées par différentes techniques de cuisson visant à délignifier le bois initial tout en conservant au maximum la cellulose et les hémicelluloses du matériau initial. Mais l'élimination de la lignine n'est jamais complète et après ce traitement, les pâtes contiennent encore des impuretés qui leur confèrent une teinte plus ou moins foncée ; ces impuretés sont des restes de lignine ou plutôt des produits de transformation de la lignine ainsi que d'autres substances en plus petites quantités telles que des tanins, des résines, des graisses, des flavones et autres produits colorants. Selon le procédé de cuisson utilisé et les quantités de réactifs introduites, la pâte écrue est plus ou moins « dure », c'est-à-dire qu'elle contient plus ou moins de restes de lignine. Les dépenses en produits chimiques au cours du blanchiment sont liées à la dureté de la pâte, qu'il est intéressant de connaître. La

« dureté » d'une pâte peut être mesurée par différents indices : indices de chlore, de permanganate, indice KAPPA. On utilise au C. T. F. T., l'indice de permanganate (AFNOR) qui correspond au nombre de ml de MnO_4K N/10 consommés par un gramme de pâte écrue dans des conditions opératoires bien définies et normalisées. Une pâte chimie douce a un indice de MnO_4K qui va de 10 à 15, une pâte de dureté moyenne 15 à 25. Au-dessus de 30, les pâtes sont très dures et au-dessus de 35-40 on arrive au domaine des pâtes mi-chimiques à haut rendement.

Le but du blanchiment est la production d'une pâte blanche et stable, non dégradée (c'est-à-dire conservant le plus possible les propriétés de la pâte écrue), avec un prix de revient acceptable et un bon rendement. Ceci est obtenu par des procédés en plusieurs phases faisant appel à des réactifs différents. Les principaux agents indus-

trials de blanchiment et de purification des pâtes sont le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de chlore ; on utilise aussi les peroxydes de sodium ou d'hydrogène (eau oxygénée).

En fait, le blanchiment d'une pâte chimique peut se décomposer en deux parties distinctes, à savoir :

- d'une part, une élimination de la lignine résiduelle par formation de composés solubles. Pour cela on utilise presque toujours du chlore qui donne des chlorolignines solubles dans l'eau ou dans la soude ;

- d'autre part, une oxydation des substances colorées qui sont solubilisées ou transformées en leucodérivés. C'est à ce stade ou plutôt à ces stades (car cette oxydation s'effectue en 2 à 5 phases) que l'on se sert d'hypochlorite, de peroxyde, de bioxyde de chlore.

A côté de ces réactifs classiques, couramment employés dans l'industrie il existe d'autres composés qui sont étudiés au stade du laboratoire par différents chercheurs, tels : les borohydrures alcalins, l'acide peracétique, l'acide sulfamique, l'oxygène etc...

Le contrôle d'un blanchiment se fait tout d'abord par la mesure des températures, des pH ; le dosage des différents réactifs pour lesquels les quantités introduites ou consommées sont souvent exprimées en pouvoir oxydant (« chlore actif » dans le cas des produits chlorés ou « oxygène actif » dans le cas des peroxydes).

On détermine aussi :

- la « blancheur » des pâtes, caractéristique commerciale normalisée. Elle correspond à la mesure, avec une cellule photo-électrique, du flux de lumière de longueur d'onde de $457 \pm 1 \text{ m}\mu$, diffusée par des feuilles de pâtes ou de papiers. Ce flux est comparé à celui diffusé, dans les mêmes conditions, par le carbonate de magnésium utilisé comme étalon 100 et par un corps noir qui correspond à l'étalon O. L'appareil utilisé au C. T. F. T. pour ces mesures a été fabriqué par la Photovolt Corporation (U. S. A.).

Les pâtes au sulfate écreu ont généralement un photovolt de 20 à 35, les pâtes au bisulfite écreu 55 à 65, les pâtes mécaniques 50 à 60, les pâtes moyennement blanchies 80 à 85, les pâtes super vendues sur le marché international de 89 à 92.

ÉTUDES EFFECTUÉES AU LABORATOIRE SUR LE BLANCHIMENT DES PÂTES CHIMIQUES TROPICALES

La première phase du blanchiment.

ÉTUDE DE LA CHLORATION.

Le chlore est le réactif le plus utilisé pour la première phase du blanchiment. C'est un gaz

— la « stabilité » de la blancheur. La blancheur enregistrée en fin de blanchiment, après le dernier lavage de la pâte, doit être durable dans le temps et la pâte ne doit pas jaunir de façon excessive pendant la durée plus ou moins longue de son stockage. De nombreuses études ont été faites pour déterminer les causes du jaunissement que l'on attribue en particulier au nombre de groupements carbonyles de la cellulose, aux résines ou tanins se trouvant dans la pâte blanchie à l'état incolore mais qui foncent à la lumière et à la chaleur, aux quantités de pentosanes dans la pâte, aux « points faibles » dans la chaîne de cellulose etc...

La méthode utilisée par la division de cellulose pour essayer de chiffrer ce phénomène consiste à faire vieillir artificiellement à l'air une pâte en la maintenant pendant 72 h à $105^\circ\text{C} \pm 1$, à mesurer au photovolt la blancheur résultante après ce traitement et à calculer la « stabilité » selon la formule :

$$\frac{\text{blancheur après vieillissement}}{\text{blancheur initiale}} \times 100$$

Une pâte papetière blanchie convenablement a une stabilité qui varie de 85 à 92 %.

les caractéristiques chimiques de la cellulose blanchie : en particulier l'indice de cuivre (ou poids de cuivre réduit par 100 g de pâte) qui mesure le pouvoir réducteur de la pâte soit le nombre de groupements aldéhydes et le degré de polymérisation qui mesure la longueur moyenne des chaînes de cellulose donc l'état de dégradation. Cette longueur de chaînes dépend de plusieurs facteurs, en particulier de l'essence elle-même puis du type de cuisson et de blanchiment et des quantités de produits oxydants introduites ainsi que des pH et des températures des phases. Le degré de polymérisation (DP) d'une cellulose est déterminé par la mesure de la viscosité d'une solution de cette cellulose dans la cupriéthylènediamine.

— les caractéristiques mécaniques à savoir la résistance à la déchirure, à l'éclatement, à la rupture, au pliage etc... des papiers préparés à partir des pâtes blanchies. Les caractéristiques doivent se rapprocher le plus possible de celles de la pâte écreu initiale. C'est le cas quand le blanchiment a été conduit de façon telle que la cellulose a été ménagée.

jaune, suffocant, 2 fois et demi plus lourd que l'air. En présence d'eau, il réagit selon la formule : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClH} + \text{ClOH}$. L'équilibre de cette réaction dépend du pH :

— pour un pH inférieur à 2, l'équilibre se

déplace vers la gauche, on est uniquement en présence de chlore ;

— pour un pH de 4 à 5, on est en présence d'acide hypochloreux ;

— pour un pH supérieur à 9, on est en présence d'hypochlorite. Entre ces pH, on a affaire à des mélanges.

Sur la pâte écrue, le chlore a un effet délignifiant ; il réagit sur la lignine par substitution, addition et oxydation. Les réactions de substitution (remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore et formation d'acide chlorhydrique) et d'addition (sur les chaînes non saturées) sont les plus rapides. Elles durent quelques minutes, au cours desquelles la plus grande partie du chlore est consommée. La réaction d'oxydation est plus lente, on a intérêt à la limiter à ce stade du blanchiment.

Influence de la concentration de la pâte au cours de la chloration.

La chloration d'une pâte peut être conduite de deux façons. On peut faire agir le chlore gazeux sur les pâtes écrues essorées encore humides (siccité : 25 à 35 %), c'est la chloration à « haute densité », ou traiter les pâtes écrues à « basse densité », par de l'eau de chlore (concentration en pâte : 3 à 8 %). Les deux techniques de chloration ont été essayées sur plusieurs pâtes kraft tropicales, en particulier une pâte d'Okoumé du Gabon, une pâte de mélange de 10 bois congolais et une pâte de mélange de 8 bois de Côte-d'Ivoire. Les indices de MnO^4K de ces pâtes étaient respectivement 16,2, 22 et 26,7. Après chaque chloration, les pâtes ont été sodées puis blanchies à l'hypo-

chlorite en deux phases dans les mêmes conditions.

Les résultats enregistrés sont consignés au tableau n°1.

On peut faire les remarques suivantes :

Le blanchiment à haute densité est beaucoup plus rapide que celui effectué à basse densité. Les durées des chloration sont respectivement 5 mn et 1 h. La dépense en chlore est un peu plus importante pour le traitement à l'eau de chlore (10 % de plus environ). Les blancheurs, les stabilités et les caractéristiques chimiques des pâtes sont équivalentes quelle que soit la technique de chloration. A la suite de ces essais, il semble qu'il faille préférer la méthode de chloration à haute densité car elle est plus rapide et un peu plus économique.

Influence du pH au cours de la chloration.

Au cours de la formation des chlorolignines, il y a libération d'acide chlorhydrique par substitution. Cet acide maintient en général un pH de 1,5 à 2. Mais dans le cas de pâtes douces contenant peu de lignine, ou dans le cas d'une pâte insuffisamment lavée donc conservant une réaction légèrement alcaline, il faut soigneusement contrôler le pH qui ne doit pas trop s'élever sous peine de dégradation, ceci en particulier au cours de phases longues comme la chloration à basse densité. On a contrôlé ce fait sur la pâte de mélange de Côte-d'Ivoire citée précédemment, en effectuant en parallèle deux chloration à l'eau de chlore, l'une conduite à un pH peu différent de 1,5-2 et l'autre à un pH de 3,5 (obtenu en introduisant du CO^2Ca). Après sodation et oxydation

TABLEAU N° 1

Comparaison entre chloration à haute densité et à basse densité

Essence	Mélange 8 bois de Côte-d'Ivoire		Mélange 10 bois du Congo		Okoumé du Gabon	
Indice de MnO^4K des pâtes écrues	26,7		22		16,2	
D. P. moyen des pâtes écrues . . .	1.215		750		1.250	
Chloration	Cl ² gazeux	Eau de Cl	Cl ² gazeux	Eau de Cl	Cl ² gazeux	Eau de Cl
Cl consommé %	6,4	7,3	5	5,75	3,3	3,45
Concentration en pâte	30 % env.	5 %	30 % env.	5 %	30 % env.	5 %
Durée	5 mn	1 h	5 mn	1 h	5 mn	1 h
pH	—	1,9	—	1,8	—	2
Température	20°	20°	20°	20°	20°	20°
Sodation (1 h à 60°)						
NaOH consommée %	2,8	2,4	2,8	2,3	1,1	1,25
Hypochloritisation (6 h à 35°)	(2 phases)	(2 phases)	(2 phases)	(2 phases)	(1 phase)	(1 phase)
Cl consommé %	1,8	1,9	2,4	2,9	1,45	1,35
Cl total consommé	8,2	9,2	7,4	8,65	4,4	4,7
Photovolt final	79,5	80	77,5	77,5	78	78
Stabilité %	87,5	86,5	84	84,5	86	87
D. P. moyen	975	970	520	530	1.020	1.000
Indice de cuivre	0,45	0,55	—	—	—	—

à l'hypochlorite dans les mêmes conditions pour les deux essais, on a trouvé que le degré de polymérisation moyen avait diminué de 130 points quand le pH était passé de 2 à 3,5. Ceci prouve bien qu'en milieu ClOH, la cellulose subit une dégradation qui se traduit par une coupure des chaînes cellulosiques. Il est donc nécessaire de surveiller strictement le pH qui doit rester inférieur à 2 au cours de la chloration.

ADDITION DE BIOXYDE DE CHLORE AU COURS DE LA CHLORATION.

Depuis quelques années, certains laboratoires papetiers étudient la possibilité d'introduire au cours de la première phase du blanchiment non plus seulement du chlore, mais aussi du bioxyde de chlore pour minimiser la dégradation de la cellulose. Un essai au stade industriel a même été réalisé récemment au Canada. Des études ont été effectuées dans ce sens au Centre Technique Forestier Tropical. La première série de ces essais qui date de huit ans, a été réalisée avec de petites quantités de bioxyde de chlore (inférieures à 10 % du Cl total) ajoutées simultanément avec le chlore sur deux pâtes kraft préparées l'une à partir d'un mélange de 18 essences feuillues congolaises (indice de $MnO_4^+K = 24,2$) et l'autre à partir d'Okoumé du Gabon (indice de $MnO_4^+K = 13,4$). Une deuxième série d'essais plus récente, a été effectuée avec des quantités plus importantes de ClO_2 (20 à 80 % du chlore total) ajoutées simultanément ou successivement avec le chlore. Cette étude a porté sur cinq autres pâtes kraft : une pâte de Bambou du Cameroun, une pâte de *Pinus*

pâtula de Madagascar, une pâte d'*Eucalyptus naudiniana* du Congo, une pâte de roseau du Nagaland (Inde) et une pâte d'Okoumé du Gabon. Les duretés respectives de ces pâtes étaient de 27, 21,7, 22,8, 12,5 et 15,3. On trouvera sur les graphiques A les principaux résultats enregistrés sur les trois dernières pâtes.

A la suite de ces essais, on a tiré les conclusions suivantes :

L'addition de petites quantités de bioxyde de chlore au cours de la chloration n'a pratiquement pas apporté d'amélioration de la blancheur finale des pâtes.

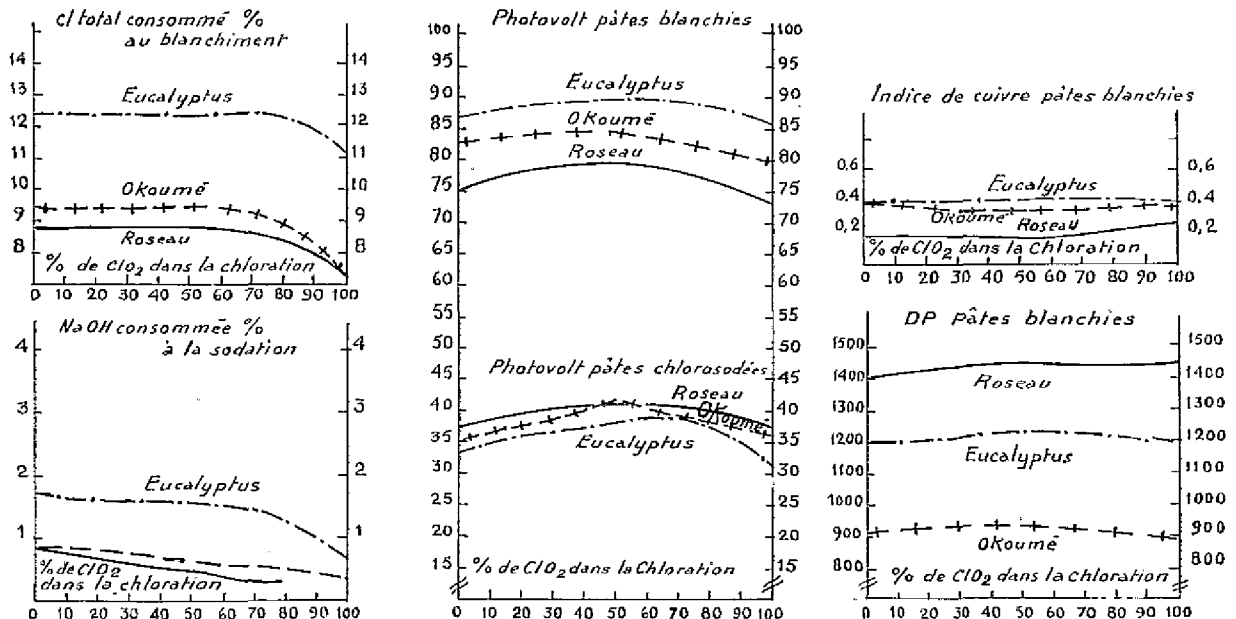
Par contre, l'addition de pourcentages plus importants, a permis, sans augmenter la dépense en chlore total et en économisant de la soude, d'améliorer légèrement le photovolt des pâtes sans dégradation de la cellulose.

Les meilleures conditions de traitement correspondaient à une proportion Cl- ClO_2 de 50-50 et à une température de réaction de 20°.

L'addition successive de bioxyde de chlore puis de chlore n'a pas apporté d'amélioration sensible par rapport à un traitement en mélange.

Le traitement au chlore gazeux à haute densité, d'une pâte imprégnée au chlorite de sodium a permis d'obtenir, par rapport à une pâte témoin chlorée uniquement au chlore gazeux, un gain en blancheur analogue à celui enregistré à basse densité avec des mélanges de chlore et bioxyde de chlore ainsi qu'une diminution de la durée du blanchiment. Le remplacement du chlorite par du chlorate activé n'a pas donné de résultats intéressants.

Graphiques A. Addition de ClO_2 au cours de la chloration.





Echantillons de pâtes et papiers blanchis d'Okoumé.

Photo Chatelain.

BLANCHIMENT A L'OXYGÈNE.

On étudie actuellement sur une pâte kraft de mélange hétérogène de bois de la région d'Edéa au Cameroun, les possibilités de traitement à l'oxygène au lieu et place de la chlorosodation en début de blanchiment. Cette technique consiste, après rinçage acide et lavage de la pâte écrue, en un traitement à l'oxygène sous pression en milieu alcalin. Les quantités de soude à ajouter, pour une pâte de dureté moyenne ($I. MnO^4K = 21$) sont de 4 à 5 %, la température de 110 et 120°, la pression en oxygène de 12 Bars et la durée de phase de 1/2 h à 1 h. Au cours des premiers essais, on a trouvé que la pâte tropicale était assez « sensible » à l'action de l'oxygène et que la présence d'un protecteur de dégradation (CO^3Mg) était absolument nécessaire. Les premiers résultats obtenus montraient que la réponse au blanchiment était du même ordre après traitement à l'oxygène et chlorosodation mais que les caractéristiques mécaniques et le D. P. étaient nettement moins favorables, même avec CO^3Mg , après blanchiment à l'oxygène. Au cours d'une deuxième série d'essais, on est arrivé à améliorer les caractéristiques

chimiques et mécaniques sans toutefois atteindre tout à fait celles de la pâte écrue et de la pâte chlorosodée. Le nombre de tests réalisés n'est toutefois pas suffisant pour pouvoir tirer une conclusion définitive au sujet de ce nouveau type de blanchiment.

La deuxième phase du blanchiment.

La deuxième phase du blanchiment correspond à l'extraction alcaline des chlorolignines insolubles dans l'eau. La technique classique de ce traitement est la sodation qui consiste à faire agir de la soude (2 à 4 % par rapport à la pâte selon la dureté) sur de la pâte chlorée, à basse ou moyenne densité (5 à 12 %) et à chaud. Cette extraction alcaline est nécessaire car elle facilite l'oxydation ultérieure du blanchiment proprement dit. Mais elle présente un certain inconvénient car elle assombrit de façon importante la teinte de la pâte.

ETUDE DE LA SODATION OXYDANTE.

Pour palier cet inconvénient, on a envisagé la possibilité d'effectuer des sodations oxydantes, en

introduisant au cours de la sodation des réactifs, tels que l'eau oxygénée, le peroxyde de sodium, l'hypochlorite de sodium, le bioxyde de chlore, pour détruire partiellement cette coloration brune. Cette étude a été effectuée sur une pâte kraft obtenue à partir d'un mélange de 18 bois de la forêt de Dimonika au Congo (indice de $MnO^4K = 24,2$), et sur une pâte kraft d'Okoumé du Gabon (indice de $MnO^4K = 13,4$).

Le détail des résultats obtenus sur la 1^{re} pâte par sodation oxydante aux peroxydes et à l'hypochlorite est donné dans les graphiques B et C.

On est arrivé aux conclusions suivantes :

L'introduction d'une phase de sodation oxydante au cours du blanchiment des pâtes kraft de bois tropicaux entraîne une dépense en soude un peu plus élevée mais permet d'améliorer la blancheur finale ou d'obtenir le même photovolt en diminuant le nombre de phases du blanchiment, et ceci sans dégradation importante de la cellulose. L'eau oxygénée, le peroxyde et l'hypochlorite de sodium conviennent bien, en revanche le bioxyde de chlore ne donne pas d'amélioration pour des quantités acceptables de réactif.

Au point de vue chimique, les résultats obtenus sont du même ordre pour les trois types de traitement retenus, à l'exception de la stabilité qui serait un peu plus favorable pour les pâtes traitées à l'eau oxygénée et au peroxyde de sodium.

Au point de vue économique, c'est le procédé à l'eau oxygénée qui semblerait le plus onéreux. Pour les faibles gains en blancheur, on pourrait recommander l'utilisation de peroxyde de sodium. Pour une augmentation plus importante du photovolt, la méthode à ClONa paraît plus économique, mais elle peut diminuer un peu la stabilité des pâtes.

REMARQUE : Une autre série d'essais a été effectuée dans le cas des sodations oxydantes à l'hypo-

chlorite. Le but recherché était d'augmenter la rapidité du blanchiment en supprimant le lavage intermédiaire entre la chloration et la sodation. Pour cela, on a introduit, au cours de la première phase du blanchiment au chlore, un excès de réactif (de 0,5 à 1 % par rapport à la pâte) puis sans rinçage intermédiaire, on a alcalinisé la pâte de façon à transformer l'excès de chlore en hypochlorite et donc de réaliser une sodation en milieu oxydant. Ces essais ont été faits sur trois pâtes tropicales : une pâte kraft d'Eucalyptus 12 ABL (indice de $MnO^4K = 19,7$), une pâte kraft d'Harongana (indice de $MnO^4K = 20,2$) et une pâte kraft d'*Eucalyptus robusta* (indice de $MnO^4K = 12,4$) ; ces trois essences provenaient de Madagascar.

On a trouvé (voir tableau n° 2) que l'absence de lavage intermédiaire entraînait une consommation très importante d'alcali utilisé pour neutraliser l'acidité de la chloration et réagir sur les chlorolignines normalement solubilisées au cours du lavage. L'excès de chlore n'a pratiquement pas donné d'amélioration du photovolt final. Cette technique de traitement ne paraît donc pas intéressante.

AUTRES ESSAIS DE SODATION.

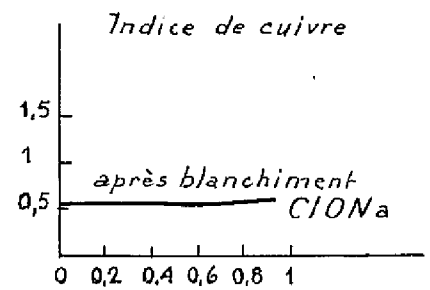
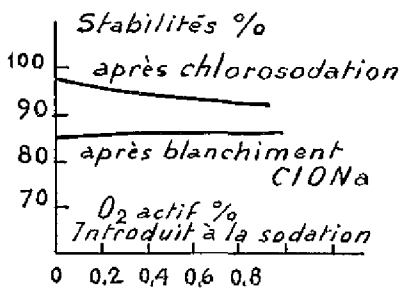
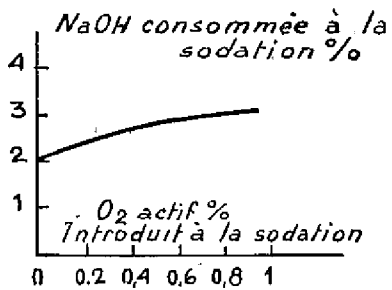
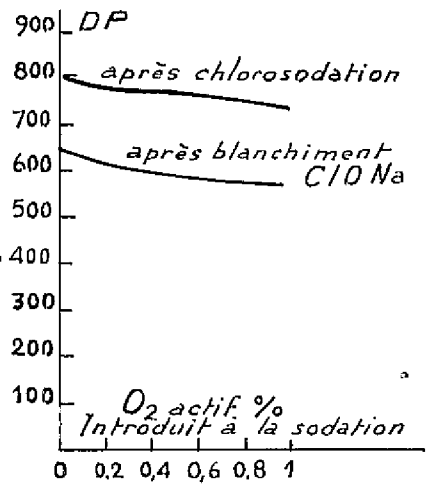
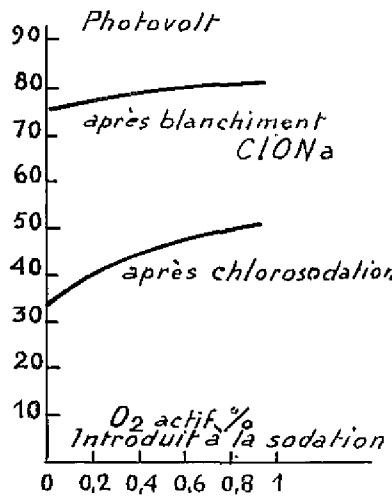
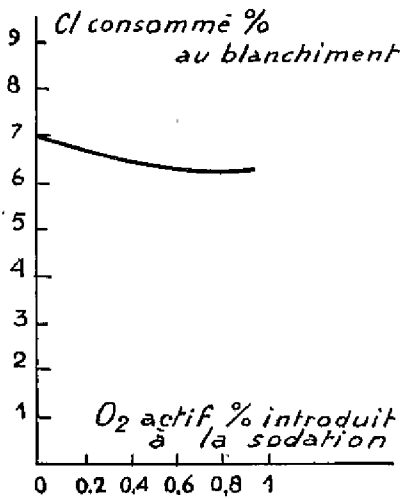
Quelques autres techniques de sodation, différentes du traitement classique par la température ou la concentration en soude, ont été essayées sur une pâte kraft de mélange de Côte-d'Ivoire.

On a d'abord effectué un traitement à température élevée (120°) et sous pression. En fait, ce traitement revenait à faire subir à la pâte chlorée une cuisson ménagée en lessiveur. On a trouvé une baisse de rendement en comparaison du traitement classique. Après blanchiment à l'hypochlorite en une phase dans des conditions identiques, la pâte sodée à chaud avait une blancheur

TABLEAU N° 2

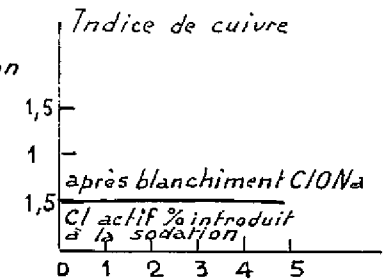
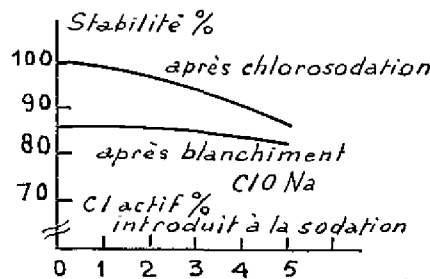
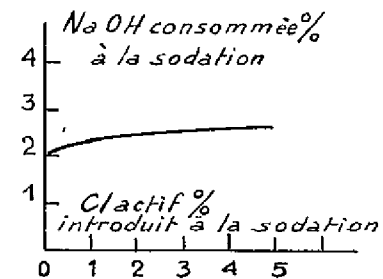
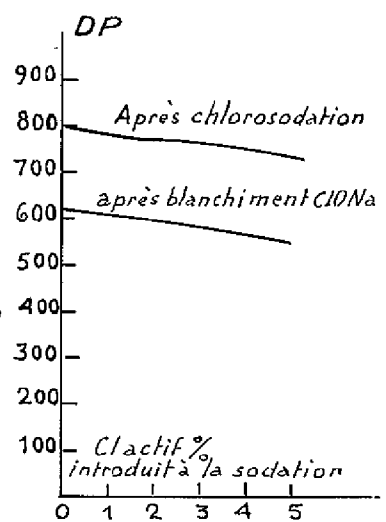
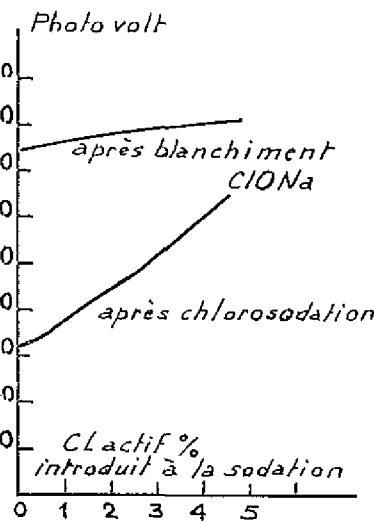
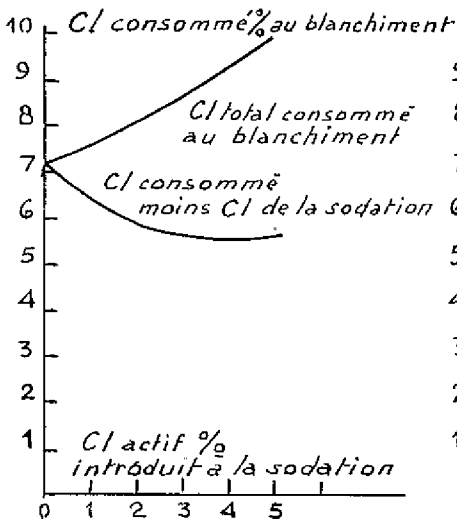
Essais complémentaires de sodations oxydantes à l'hypochlorite de sodium

Essence	Eucalyptus 12 ABL		Eucalyptus robusta		Harongana	
Chloration Cl int. %	6	6,5	4,5	5	6	7
Cl en excès	0	0,5	0	0,5	0	1
Lavage	oui	non	oui	non	oui	non
Sodation NaOH cons. %	0,65	6,2	0,45	3,25	0,75	5,6
Photovolt	32	32	50,5	51	32,5	36
Hypochloritations						
Cl cons. %	1,95	2	0,8	0,95	2	1,8
Photovolt	74	73,5	84,5	84	75	76
Stabilité	85	85	89,5	89,5	85,5	85,5
D. P.	565	560	485	485	710	700
I. Cu	0,6	0,6	0,45	0,4	0,3	0,35
Cl total consommé au blanchiment %	7,95	8,5	5,3	5,95	8	8,8



Graphiques B. Sodation oxydante aux peroxydes.

Graphiques C. Sodation oxydante à l'hypochlorite.



supérieure de 2 points à celle de la pâte de référence mais on remarquait une certaine dégradation, soit un D. P. de 545 et un indice de cuivre de 0,9 alors que ceux de la pâte de référence étaient de 625 et 0,6.

On a aussi traité la même pâte chlorée avec de forts pourcentages de soude (20 % par rapport à la pâte au lieu de 4 %) à température ambiante. La sodation a donc été conduite dans de la soude à 10 g/l. A cette concentration, non seulement les chlorolignines ont été dissoutes mais aussi les chaînes courtes cellulosiques (celluloses β et γ) ainsi qu'une partie des pentosanes. Après ce traitement le D. P. moyen était en effet remonté de 625 à 785. Le rendement en pâte blanchie devenait de ce fait très bas. D'autre part, la pâte résultante avait un aspect floconneux et présentait une nette dégradation au point de vue mécanique.

Ces deux types de traitement ne paraissent pas présenter de l'intérêt par rapport à un traitement classique à 60° avec 4 % de soude.

EXTRACTION ALCALINE A LA CHAUX.

On a essayé de remplacer la sodation par un traitement à la chaux. On a traité ainsi des pâtes d'essences malgaches : une pâte kraft préhydrolysée d'*Eucalyptus robusta* (indice de $MnO^4K = 12,4$) et une pâte kraft d'Harongana (indice de $MnO^4K = 20,2$). Les résultats obtenus sont consignés au tableau n° 3. On remarque que la quantité de chaux consommée est trois fois plus importante que la quantité de soude et que la dépense en chlore total est supérieure bien que la blancheur finale soit inférieure de 2 à 4 points pour les pâtes extraites à la chaux. La conclusion de ces essais est donc négative. Le procédé d'extraction à la chaux est inférieur au procédé à la soude.

EXTRACTION ALCALINE A L'AMMONIAQUE.

On a déterminé quelles étaient les possibilités d'utilisation de l'ammoniaque en remplacement de la soude pour l'extraction alcaline des chlorolignines. Les essais ont été réalisés sur cinq pâtes chimiques kraft de bois tropicaux (pâtes de Filao du Sénégal, d'E. deglupta et d'E. citriodora du Congo, d'Hévéa du Cambodge et d'Ovok du Gabon). Les duretés de ces cinq pâtes étaient respectivement de 20,2 — 19,5 — 16,9 — 13,8.

Dans une première série d'essais, on a cherché quelles étaient les conditions optimales du traitement à l'ammoniaque en faisant varier les différents paramètres opératoires : température, durée de la phase, quantité de réactif ajouté, dilution etc...

On a trouvé que l'emploi de l'ammoniaque était possible et que les meilleures conditions d'utilisation pouvaient se résumer ainsi : ammoniaque à ajouter de l'ordre de 2 %, durée du traitement 1/2 h à 1 h, température 50 à 60°. L'extraction peut être conduite à basse concentration (5 à 10 %) ou à concentration élevée (gaz ammoniac sur pâte à 30 % de siccité environ).

On a ensuite effectué quelques tests de traitement à l'ammoniaque en présence de peroxyde. Il est connu, en effet, que le mélange eau oxygénée-ammoniaque possède un pouvoir éclaircissant. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux enregistrés précédemment pour le traitement non oxydant. Les chiffres trouvés ont montré qu'avec une addition de peroxyde, on arrive, en fin de blanchiment, pour un même nombre de phases, à une pâte plus claire. Il convient cependant, au cours du traitement oxydant de ne pas trop prolonger la durée de contact et de ne pas trop élever la température pour éviter de dégrader la cellulose.

Des essais comparatifs d'extraction à la soude

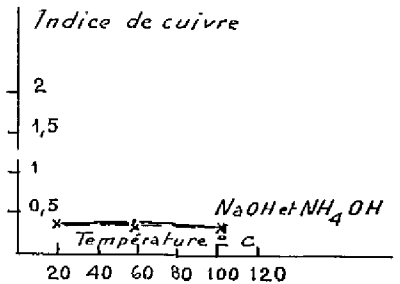
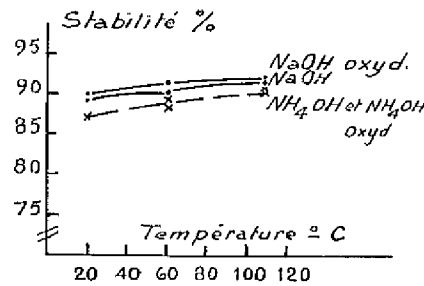
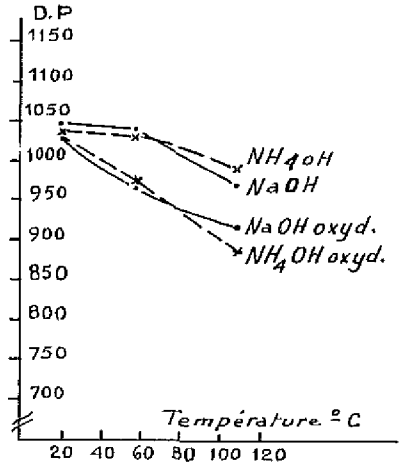
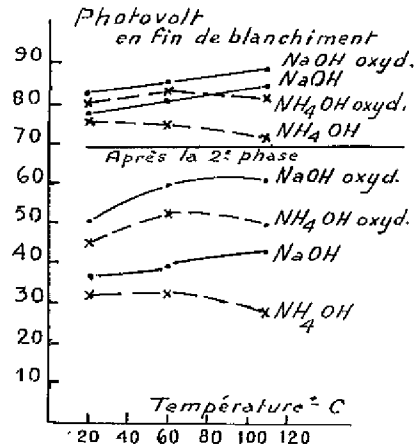
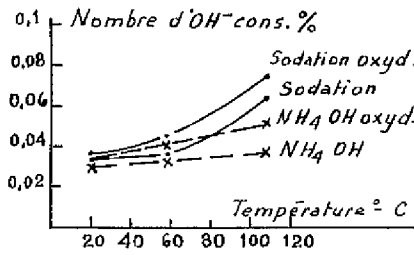
TABLEAU N° 3

Comparaison entre extraction alcaline à la soude et à la chaux

Essence	Harongana		Eucalyptus robusta	
Chloration	Cl cons. = 5,93 %		Cl cons. = 4,45 %	
Extraction	NaOH cons. = 0,75 % 32,5	CaO cons. = 2,05 % 30	NaOH cons. = 0,45 % 50,5	CaO cons. = 1,45 % 48
Photovolt				
Hypochloritations				
Cl cons.	2	2,25	0,8	1,15
Photovolt	75	73,5	84,5	80
Stabilité %	85,5	84,5	89,5	90,5
D. P.	710	720	485	485
I. Cu	0,3	0,3	0,45	0,45
Cl total consommé au blanchiment %.....	7,93	8,18	5,25	5,60

et à l'ammoniaque, en milieu oxydant ou non, ont montré que l'ammoniaque était un peu moins efficace que la soude pour l'extraction des chloro-lignines. Les photovolt des pâtes sodées sont, en effet, toujours supérieurs à ceux des pâtes traitées à l'ammoniaque et les stabilités de la blancheur un peu plus favorables. Les caractéristiques chimiques sont voisines pour les deux types d'extraction alcaline. On trouvera à titre d'exemple, à la série de graphiques D les variations, en fonction de la température, des quantités de réactif consommées, de la blancheur, de la stabilité et des caractéristiques chimiques d'une pâte d'Ovok traitée parallèlement par la soude et l'ammoniaque. On remarquera que la blancheur des pâtes sodées croît en fonction de la température, alors que le photovolt des pâtes à l'ammoniaque passe par un maximum situé vers 60 °C.

A la suite de cette étude, on peut conclure que l'emploi de l'ammoniaque ne peut donc être envisagé pour remplacer la soude que dans des cas très particuliers (ammoniaque disponible à très bas prix, utilisation des liqueurs résiduaires comme engrais etc...)



Graphiques D. Comparaison entre traitement à la soude et à l'ammoniaque au cours de la seconde phase du blanchiment.

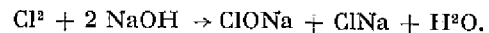
Le blanchiment final.

Le blanchiment proprement dit comprend en général une ou plusieurs phases d'oxydation. Au cours de ces traitements, l'oxygène réagit sur la petite quantité de lignine résiduelle et sur les impuretés de la pâte pour former de nouveaux composés solubles dans l'eau qui peuvent donc être éliminés par lavage. C'est en combinant plusieurs types de traitements avec filtrations et lavages intermédiaires que l'on obtient des blancheurs élevées avec un minimum de dégradation de la cellulose et une économie maximum de produits chimiques.

BLANCHIMENT A L'HYPOCHLORITE.

Les hypochlorites ont été les premiers produits de blanchiment employés industriellement. Actuellement c'est l'hypochlorite de sodium ClONa qui est le plus utilisé. Il est préparé en faisant agir du

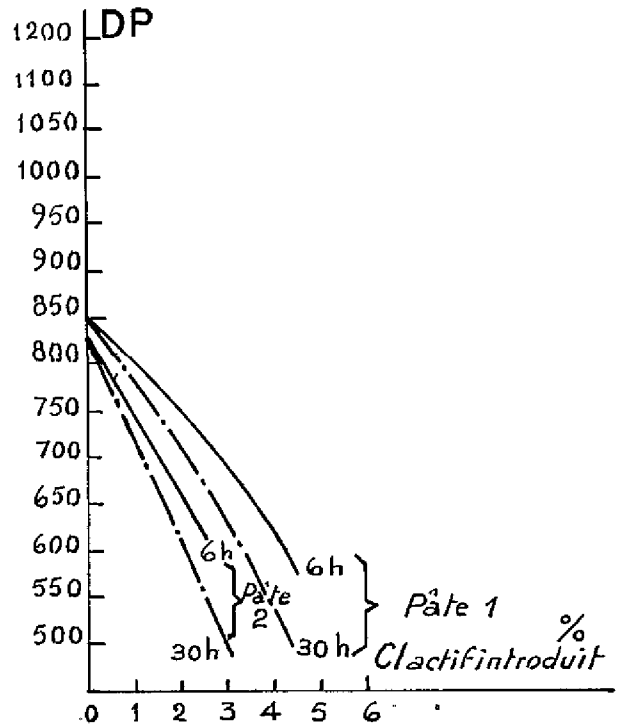
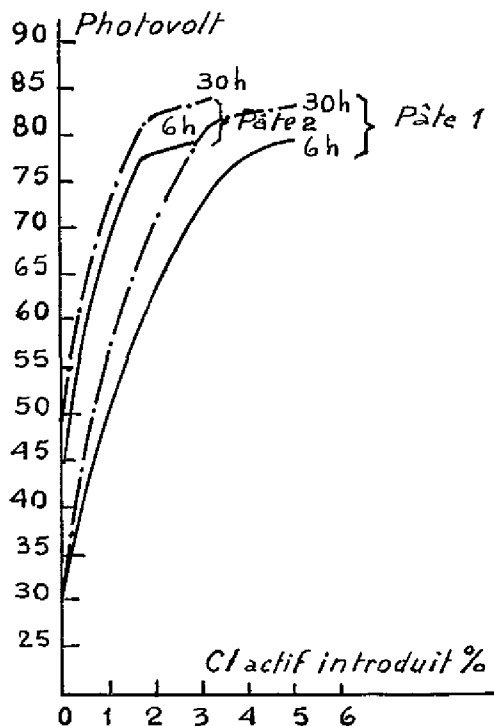
chlore sur de la soude, produits provenant tous deux de l'électrolyse du chlorure de sodium dissout.



Selon le pH, les hypochlorites peuvent se comporter comme des oxygénants (pH 7 à 9) ou comme oxydants (pH supérieur à 9). Bien que, dans ce dernier cas, les vitesses de réactions soient un peu plus faibles, il est préférable de travailler à un pH 9,5 à 10 car ces conditions sont moins dégradantes pour les polysaccharides. Une élévation de température accélère la réaction mais présente l'inconvénient d'accélérer aussi la dégradation. Pratiquement il ne faut pas dépasser 40 °C.

Traitement à l'hypochlorite des pâtes chlorosodées.

Il est très important, à ce stade, de déterminer avec exactitude les quantités de réactifs oxydants à ajouter au cours du traitement à l'hypochlorite. En effet, si l'on introduit un pourcentage de chlore



Graphiques E. Blanchiment à l'hypochlorite de sodium.

insuffisant, non seulement on n'atteint pas la blancheur finale souhaitée mais on obtient aussi un phénomène de reversion de la couleur dès qu'il ne reste plus de chlore actif en contact avec la pâte. D'autre part, si l'on introduit une quantité de chlore trop importante, ce chlore en excès réagira sur la cellulose qui n'est pratiquement plus protégée, la plus grande partie des matières incrustantes ayant été enlevée par la chlorosodation, en entraînant un « sur-blanchiment » soit une coupure des chaînes moléculaires et une diminution des caractéristiques mécaniques des papiers résultants. Un excès de chlore de 1 % à 1,5 % par rapport à la pâte (soit de 20 à 40 %, selon la dureté de la pâte, par rapport au chlore à introduire) permet bien de gagner quelques points de photovolt mais le gain en blancheur se solde par une dégradation sensible du matériau cellulosique. Ce fait a été souvent vérifié, on citera à titre d'exemple les essais effectués sur deux pâtes chlorosodées de mélanges de 20 bois congolais, illustrés par les graphiques E représentant la blancheur et le D. P. en fonction de la quantité de chlore introduit. Même pour des durées de traitement de 6 h, la chute du D. P. est très sensible pour une augmentation peu importante du photovolt. Le choix du pourcentage de chlore actif à ajouter doit donc être fait judicieusement. Ce pourcentage est fonction, dans une certaine mesure, de la dureté initiale de la pâte. Ainsi de nombreux auteurs préconisent des quantités de

réactifs de l'ordre de la moitié ou du tiers de la quantité de chlore consommé au cours de la chloration. Cette formule est valable pour certaines pâtes tropicales mais elle ne peut pas être appliquée de façon générale. En effet, de nombreuses fibres de bois tropicaux, en particulier les fibres longues et épaisses de certains feuillus à forte densité et de bambous, demandent davantage de réactifs. Aussi, pour l'ensemble des pâtes tropicales, on préfère procéder, avant le blanchiment à l'hypochlorite à des tests préliminaires. C'est à la suite de ces essais pilotes que l'on fixe le pourcentage de chlore nécessaire à la pâte.

La durée de la phase à l'hypochlorite est de plusieurs heures. La réaction est rapide au cours des deux premières heures du traitement puis la courbe d'augmentation de la blancheur tend vers une limite quand le blanchiment se prolonge. Il est donc inutile de continuer le blanchiment au-delà de 5 à 6 h. Un blanchiment en deux phases avec lavage intermédiaire peut être recommandé car il donne des résultats plus favorables au point de vue photovolt et D. P. qu'un blanchiment en une phase de longue durée. Par contre, un blanchiment en trois phases n'apporte pas de nouvelle amélioration.

Traitement à l'hypochlorite des pâtes écruës.

Le traitement à l'hypochlorite des pâtes écruës, avant la phase de chloration, a été préconisé par certains auteurs pour améliorer les caractéris-

tiques finales des pâtes. On a essayé cette technique de blanchiment sur plusieurs pâtes tropicales : une pâte au bisulfite de *Pinus patula* de Madagascar, une pâte d'Ozigo du Gabon, une pâte kraft préhydrolysé de *Gmelina arborea* de Côte-

d'Ivoire. Comparativement chaque pâte a été blanchie selon un procédé plus classique (chlore, soude, hypochlorite). Les résultats obtenus après un même nombre de phases de blanchiment ont été comparés (Voir tableau n° 4).

TABLEAU N° 4

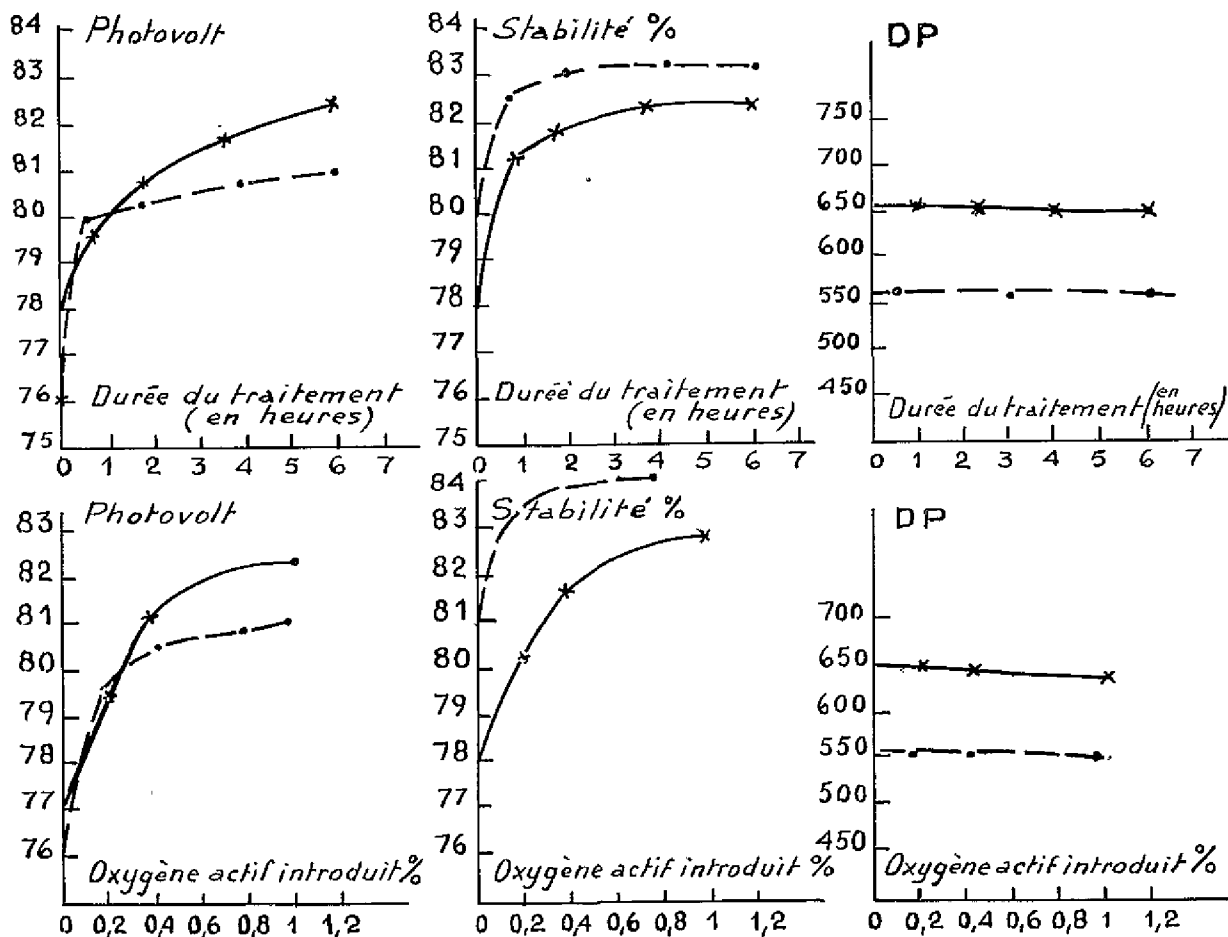
Comparaison entre blanchiment classique et blanchiment avec ClONa en première phase

Essence	<i>Pinus patula</i> de Madagascar		Ozigo du Gabon		<i>Gmelina arborea</i> de Côte d'Ivoire	
Type de pâte	Bisulfite		Kraft		Kraft préhydrolysé	
I. MnO ⁴ K.....	9,3		29,1		13,3	
Hypochloritisation						
Cl int. %	2	0	4	0	2	0
Cl cons. %	2	0	4	0	2	0
Photovolt	52,5	43,5	37	23	—	—
Chlorosodation						
Cl cons. %	2,63	3,48	3,65	5,71	1,68	2,30
NaOH cons. %	0,59	0,88	1,20	1,97	0,68	0,90
Photovolt	58	50	45,5	34,5	—	—
Hypochloritisations						
Nombre de phases	2	3	2	3	1	2
Cl cons. %	0,49	0,87	1,30	1,81	0,35	1,20
Photovolt	83	83,5	80,5	82,5	81,5	82,5
Stabilité %	91	91	87	88	87,5	88,5
Nombre total de phases au blanchiment	5	5	5	5	4	4
Cl total consommé au blanchiment %	5,12	4,34	8,96	7,62	4,03	3,50
D. P.	1.010	1.015	770	765	580	590
Indice de cuivre	1,1	1,2	0,6	0,5	0,5	0,3
Résines dans pâte blanchie %...	0,26	0,27	0,12	0,17	2,16	2,06

Vue générale de l'usine de la « Cellulose du Maroc » produisant de la pâte blanchie d'*Eucalyptus*.

Photo Petroff.





Graphiques F. Blanchiment aux peroxydes.

De ces essais, il ressort qu'il vaut mieux débiter le blanchiment par une chlorosodation plutôt que par une hypochloritisation. On obtient, dans le premier cas, avec une dépense en chlore total plus faible de 15 %, un photovolt un peu plus élevé de 1 à 2 points, une stabilité équivalente ou même parfois légèrement supérieure et des caractéristiques chimiques analogues. Le blanchiment avec ClONa en premier stade ne paraît pas devoir être particulièrement recommandé dans le cas des pâtes kraft tropicales.

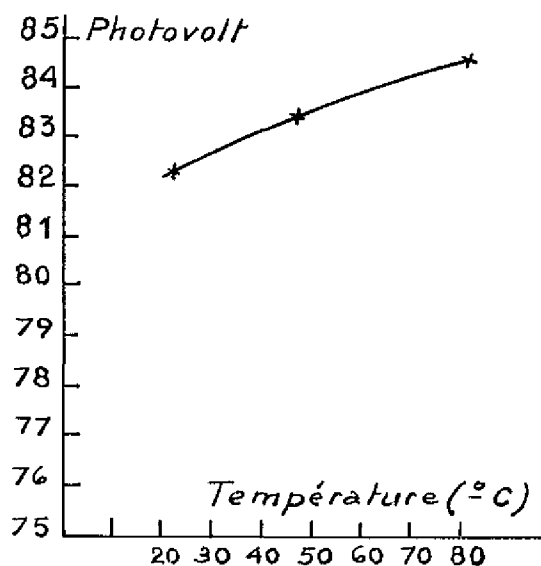
En conclusion, on peut préconiser, pour un blanchiment peu poussé des pâtes chimiques tropicales, l'addition après chlorosodation de deux phases d'hypochloritisation. Pour ces deux phases on travaillera à pH alcalin (autour de 10) à une température de 35 à 40°, avec des durées de blanchiment de 5 à 6 h. Les quantités de chlore à ajouter doivent être, pour le premier hypochlorite, déterminées à l'aide d'essais pilotes ; pour le deuxième hypochlorite, les pourcentages doivent être faibles (0,3 à 0,5 % de Cl actif par rapport à la pâte). Avec ce mode opératoire, les blancheurs

atteintes varieront selon la nature de l'essence de 79 à 83° photovolt.

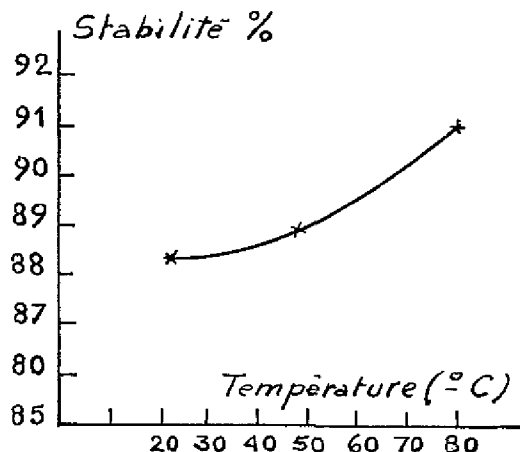
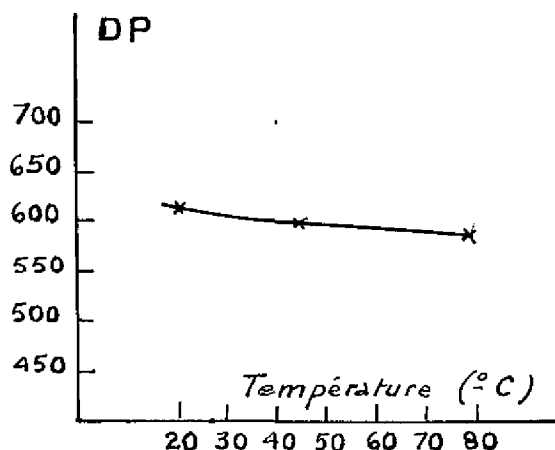
BLANCHIMENT AUX PEROXYDES.

On peut utiliser pour ce blanchiment, l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) ainsi que le peroxyde de sodium. L'eau oxygénée est produite par électrolyse de solutions concentrées d'acide sulfurique ou de bisulfate. L'industrie chimique fournit de l'eau oxygénée en solutions concentrées de 35 % à 50 % (100 à 150 volumes d'oxygène). Le peroxyde de sodium est préparé par réaction du sodium sur l'oxygène. Il se présente sous la forme d'une poudre blanc jaunâtre qui mise au contact de l'eau, libère de l'eau oxygénée et de la soude ($\text{Na}_2\text{O}^2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}^2$). L'action des peroxydes est assez complexe. Ils peuvent se comporter, comme oxydants énergiques en milieu acide, comme oxygénants en milieu alcalin, et même comme réducteurs sous pression d'oxygène.

Diverses théories ont été formulées sur les réactions de ces composés chimiques au cours du



Graphiques F'. Blanchiment aux peroxydes.



blanchiment. Les conditions optimales de traitement se situant à des pH élevés (10 à 11), le pouvoir blanchissant des peroxydes serait dû principalement à une oxygénation. Pour obtenir un pH de 11, on admet qu'il faut avoir, dans la liqueur de blanchiment, une quantité d'alcali correspondant environ au double de l'oxygène actif mis en œuvre. Il convient donc d'ajouter de la soude si l'on se sert d'eau oxygénée et d'ajouter de l'acide sulfurique si l'on se sert de peroxyde de sodium. Dans les mêmes conditions d'alcalinité et à quantité égale d'oxygène actif, on a trouvé que le peroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène donnaient des résultats équivalents.

Les peroxydes se décomposant facilement, il est nécessaire d'ajouter à la liqueur de blanchiment des stabilisants : du silicate de sodium et même de petites quantités de sulfate de magnésium si l'eau utilisée est de l'eau douce. Dans certains cas, on peut préconiser d'introduire des

séquestrants : polyphosphates, EDTA etc... qui sont des produits susceptibles de former avec les ions métalliques gênants des complexes stables.

Traitement aux peroxydes au cours d'un blanchiment multistade.

Une étude du blanchiment aux peroxydes a été réalisée au laboratoire sur deux pâtes de mélange de 10 bois congolais préblanchies par chlorosodation et traitement à l'hypochlorite. Les résultats enregistrés sont indiqués sur les graphiques F et F'. Ils montrent que l'addition d'une phase de peroxyde se traduit par un gain en blancheur et en stabilité de plusieurs points sans dommage pour la longueur moyenne des chaînes moléculaires. Le traitement peut être assez court (3 h par exemple) et les pourcentages de réactif oxydant assez faibles de 0,1 à 0,3 % d'oxygène actif, il est préférable de travailler à température élevée (60 à 70°). L'amélioration de la stabilité est une

TABLEAU N° 5

Comparaison entre blanchiments aux peroxydes et à l'hypochlorite

	Traitement final	Réactif cons. %	Photovolt	Stabilité %	D. P.
Pâte congolaise n° 1	0	0	77	79	685
	Hypochlorite	Cl actif = 0,15	82,5	79	645
	Peroxyde	O actif = 0,05	82	82,5	655
Pâte congolaise n° 2	0	0	82,5	80,5	665
	Hypochlorite	Cl actif = 0,05	85	81	610
	Peroxyde	O actif = 0,02	85,5	83,5	615

action caractéristique des peroxydes qui présente un grand intérêt car elle permet de « rattraper » certaines pâtes peu stables. On trouvera à titre d'exemple au tableau n° 5, les résultats obtenus par traitement comparatif au peroxyde (3 h à 60°) et à l'hypochlorite (6 h à 35°) de deux pâtes congolaises préblanchies ayant une mauvaise stabilité. On a noté que, si les blancheurs et les D. P. étaient analogues pour les deux traitements effectués en parallèle, les pâtes blanchies au peroxyde avaient une stabilité supérieure de 3 points environ à celle des pâtes blanchies à l'hypochlorite et à celle des pâtes initiales.

Traitement aux peroxydes au cours du stockage des pâtes.

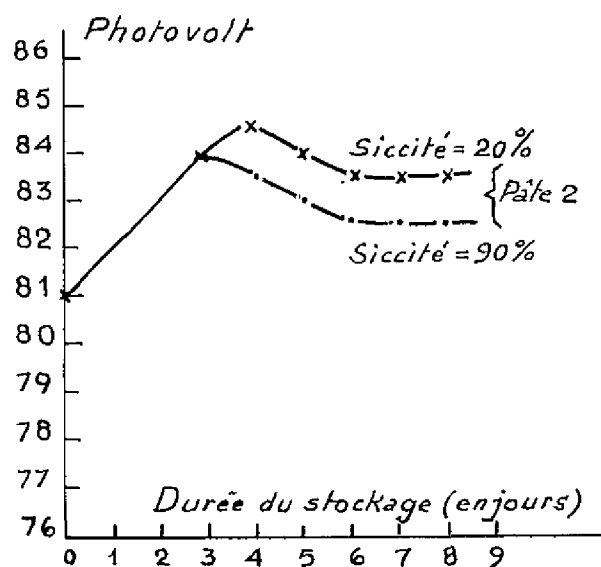
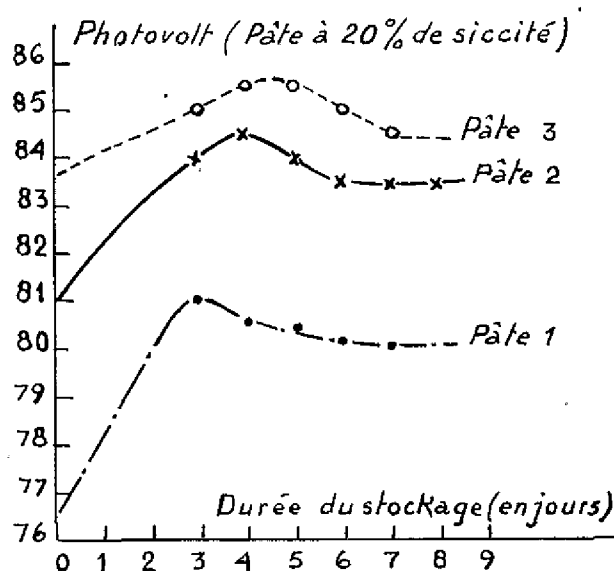
L'addition du peroxyde peut aussi être effectuée sur des pâtes blanchies devant subir un stockage plus ou moins prolongé pour éviter une reversion de la blancheur au cours de ce stockage. Dans ce cas, le traitement a lieu à froid et peut se poursuivre pendant un temps assez long.

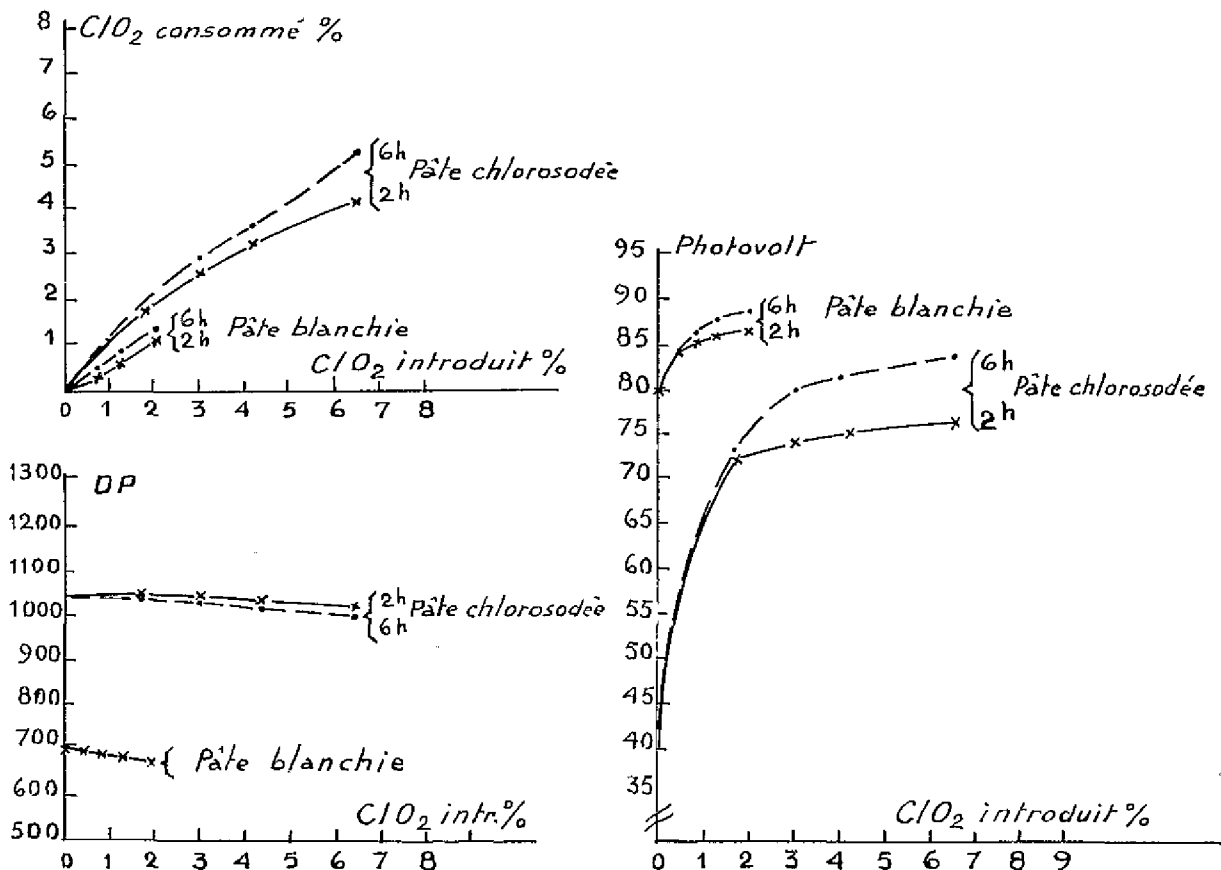
De tels essais réalisés sur trois pâtes de mélange congolais (voir graphiques G) ont montré que la

blancheur des pâtes passait par un maximum pour des durées de rétention de 3 à 4 jours mais que l'on notait malgré tout un gain de blancheur par rapport à la pâte initiale. Il semblerait que l'effet de ce blanchiment soit plus intéressant sur les pâtes stockées à l'état humide (à 20 % de siccité environ) que sur les pâtes sèches (à 90 % de siccité environ).

En conclusion de ces essais de blanchiments aux peroxydes, on peut dire, que l'addition d'eau oxygénée (ou de peroxyde de sodium) au cours d'un blanchiment multistade des pâtes chimiques tropicales est intéressante car, en plus d'un gain en photovolt de quelques points sans dégradation sensible de la cellulose, elle augmente nettement la stabilité des pâtes. Les conditions de traitement qui peuvent être retenues pour des pâtes préblanchies sont les suivantes : température élevée (60 à 70°) durée de traitement : 3 à 4 h, pH alcalin (autour de 11), quantité de réactif à ajouter : de l'ordre de 0,1 à 0,25 % d'oxygène actif (soit en Na^2O^2 : 0,5 à 1 % et en H^2O^2 = 0,2 à 0,5 % environ). L'addition de peroxyde au cours du stockage des pâtes blanchies, permet d'éviter une reversion de la blancheur.

Graphiques G. Blanchiment aux peroxydes en cours de stockage.

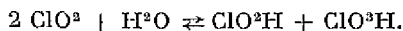




Graphique H. Blanchiment au bioxyde de chlore.

BLANCHIMENT AU BIOXYDE DE CHLORE.

Le bioxyde de chlore est un gaz toxique, de couleur jaune, à odeur caractéristique. A concentration élevée, il explose spontanément ; par contre, dilué dans un gaz inerte, à une concentration inférieure à 10 %, tout risque d'explosion est éliminé. Le bioxyde de chlore est soluble dans l'eau. En solution, il peut s'hydrolyser en donnant des acides chloreux et chloriques :



Le bioxyde de chlore est un oxydant assez doux, sélectif de la lignine, son pouvoir oxydant correspond à 2,63 fois son poids.

Le ClO_2 a été découvert en 1815, mais ce n'est qu'après la dernière guerre mondiale qu'il a été utilisé industriellement, tout d'abord en Suède puis aux Etats-Unis et en Europe, pour le blanchiment des pâtes à papier : son prix de revient, assez élevé au début, a été rendu compétitif depuis ces dix dernières années par la mise au point de ses techniques de fabrication.

Le bioxyde de chlore est fabriqué à l'usine par réduction du chlorate en milieu acide. Différents réducteurs sont utilisés dont les principaux sont l'acide chlorhydrique (procédé Kesting), le gaz

sulfureux (procédés Persson, Mathieson, CIP), le Méthanol (procédé Solvay), le chlorure de sodium en milieu sulfurique (procédé Rapson R²). Au laboratoire, le ClO_2 peut être préparé à partir du chlorite en milieu acide ou à partir de mélanges de chlorite et de chlore :



Le bioxyde de chlore est un agent de blanchiment intéressant car il permet d'atteindre des blancheurs élevées sans dégradation de la cellulose donc avec de bons rendements. Les conditions optimales d'emploi sont les suivantes : température élevée (de 60 à 70 °C), pH légèrement acide (de 4,5 à 6), durée de l'ordre de 4 heures. Le bioxyde de chlore peut être appliqué sur pâtes chlorosodées comme sur pâtes préblanchies. Les quantités de réactif à ajouter sont de l'ordre de 1,5 à 2 % dans le premier cas et de l'ordre de 0,5 % dans le second. Ces quantités dépendent de la dureté de la pâte initiale et du photovolt que l'on souhaite obtenir. Mais, à l'inverse des hypochlorites, le bioxyde de chlore, même en excès, n'attaque pas la cellulose *. Le graphique H donne les résultats

* Voir * page suivante.

TABLEAU N° 6

Comparaison entre blanchiments au bioxyde de chlore, aux peroxydes et à l'hypochlorite

Matière première	Mélange 10 bois du Congo			Mélange 43 bois du Congo		Mélange 43 bois du Congo			Mélange 20 bois du Congo		
Pâte initiale	Kraft blanchi			Kraft chlorosodé		Kraft blanchi			Kraft blanchi		
Photovolt	77			31		81			75		
D. P.	520			1.030		725			780		
Traitement effectué	ClONa	Na ² O ²	ClO ²	2 ClONa	2 ClO ²	ClONa	H ² O ²	ClO ²	ClONa	H ² O ²	ClO ²
Réactif cons. %	0,31	0,10	0,44	3,25	3,15	0,17	0,21	0,34	0,16	0,43	0,48
Photovolt	80	80,5	82	85	90	85	85	88,5	78,5	81,5	83
Stabilité %	82,5	85	82,5	85	86,5	85	87,5	85	86	90	87
D. P.	460	490	520	705	980	705	710	720	755	745	775

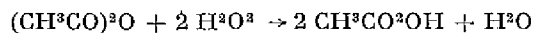
tats obtenus avec des quantités croissantes de ClO² après chlorosodation et après hypochloritation d'une pâte kraft préparée à partir d'un mélange de 43 essences feuillues congolaises. Même pour des quantités élevées de bioxyde de chlore, le D. P. varie peu.

Si l'on compare l'action du bioxyde de chlore à celle d'autres réactifs classiques du blanchiment tels qu'hypochlorites et peroxydes (voir tableau n° 6), on voit que les pâtes les plus blanches et les moins dégradées sont celles qui ont été traitées par ClO². Toutefois, les stabilités maximales ont été enregistrées pour les pâtes blanchies aux peroxydes car le bioxyde de chlore conserve la stabilité initiale d'une pâte mais ne l'améliore pas de façon très sensible. Le bioxyde de chlore doit être préféré à l'hypochlorite chaque fois que cela est possible. Mais, bien que donnant de meilleurs photovolts et des D. P. plus élevés, il ne peut remplacer les peroxydes du point de vue de l'amélioration de la stabilité.

* *Remarque* : Cette propriété particulière du bioxyde de chlore est d'ailleurs utilisée pour la mesure du D. P. de la pâte écrue. En effet, une pâte contenant de la lignine se dissout souvent assez mal dans la solution de cupriéthylènediamine ; un traitement préalable au bioxyde de chlore permet d'éliminer cette lignine sans modification sensible de la longueur des chaînes, d'effectuer la solubilisation de la cellulose et d'en mesurer la viscosité sans difficulté.

BLANCHIMENT A L'ACIDE PERACÉTIQUE.

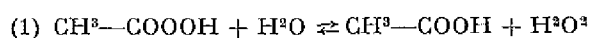
L'acide peracétique CH³—COOOH est le plus simple des peracides organiques. Il est dérivé du peroxyde d'hydrogène par substitution d'un groupement acétyle à un atome d'hydrogène. Sa préparation peut s'effectuer selon plusieurs techniques. Une des plus courantes consiste à faire agir avec précaution de l'eau oxygénée sur de l'anhydride acétique en présence de SO⁴H² agissant comme catalyseur.



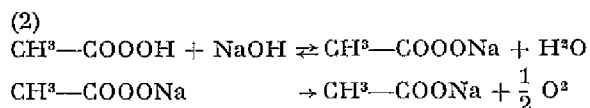
On peut également utiliser de l'acide acétique ou du chlorure d'acétyl en remplacement de l'anhydride acétique.

L'acide peracétique pur est un liquide de densité = 1,226, bouillant à 105 °C. Mais il ne peut être utilisé que dilué car à l'état pur et même à concentration supérieure à 50 %, il est doué de propriétés explosives. Par contre, à une concentration inférieure à 40 %, les risques d'accidents sont pratiquement éliminés. L'acide peracétique a des propriétés oxydantes. Selon le pH, il réagit différemment :

— en milieu acide, il y aurait décomposition en acide acétique et eau oxygénée selon la réaction :



— en milieu alcalin, il y aurait formation d'ion peracétate qui se décomposerait en dégageant de l'oxygène.



L'acide peracétique, ainsi que d'autres peracides organiques, voient leur usage se développer dans différentes industries : dans l'industrie chimique comme agent de synthèse, dans l'industrie textile comme agent de blanchiment du coton, de la rayonne ou du nylon. Il n'est pas employé actuellement dans l'industrie papetière car son prix est encore trop élevé mais son utilisation a fait l'objet de recherches et d'études de laboratoire pour le blanchiment des pâtes ainsi que pour le blanchiment du papier. Il nous a paru intéressant de l'essayer sur les pâtes tropicales.

On a d'abord cherché à déterminer les conditions optimales d'utilisation de l'acide peracétique qui se sont avérées les suivantes :

Température du traitement : 60°

Durée : 3 à 4 h.

Concentration en pâte : 7 à 8 %

Quantité d'APA sur pâtes préblanchies de l'ordre de 0,5 %

Il est nécessaire d'ajouter un stabilisant, on peut choisir soit le silicate de sodium (à raison de 10 % par rapport à la pâte), le blanchiment

devra être conduit alors en milieu légèrement alcalin ; soit le phosphate acide de sodium (à raison de 2 à 5 % par rapport à la pâte), le pouvoir maximum de cet additif se situant à un pH voisin de la neutralité.

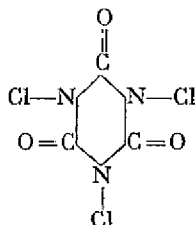
Deux pâtes kraft ont été traitées selon cette technique : une pâte d'*Eucalyptus camaldulensis* du Congo et une pâte de *Pinus patula* du Swaziland.

Les indices de permanganate de ces pâtes étaient respectivement = 17,2 et 16,3.

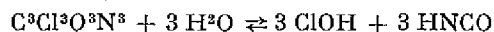
A la suite de ces essais, on est arrivé aux conclusions suivantes : l'acide peracétique utilisé comme seul agent de blanchiment après la chlorosodation ne semble pas intéressant ; les quantités d'APA à ajouter sont assez importantes et la blancheur finale pas très élevée. L'acide peracétique peut être employé dans les dernières phases d'un blanchiment multistade à raison de 0,3 à 0,5 % par rapport à la pâte. Son action paraît analogue à celles des peroxydes, on obtient en particulier des blancheurs, des stabilités et des caractéristiques chimiques équivalentes. Comme les peroxydes, ce réactif a la faculté d'augmenter la stabilité. Toutefois son coût encore élevé (actuellement 2,5 fois celui de l'eau oxygénée) limite ses possibilités d'utilisation industrielle en papeterie, pour le moment.

BLANCHIMENT A L'ACIDE TRICHLOROCYANURIQUE.

L'acide trichlorocyanurique $C^3Cl^3O^3N^3$ ou



présente sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'eau à 1 % qui donne à cette concentration un pH de 2,9. Sa dissolution dans l'eau entraîne sa décomposition selon une réaction encore mal établie mais qui donne vraisemblablement de l'acide isocyanique (monomère) HNCO et du ClOH,



La molécule d'acide trichlorocyanurique serait donc susceptible de libérer 3 ClOH, équivalent de 6 Cl actif.

L'acide trichlorocyanurique est déjà utilisé dans les produits d'entretien ménager et pour la purification de l'eau. Des débouchés se dessinent dans l'industrie pour le blanchiment des textiles. Malgré un prix de revient assez élevé, il nous a semblé intéressant d'essayer d'un point de vue théorique ce réactif pour le blanchiment des pâtes à papier tropicales. On a traité ainsi quatre pâtes kraft, une pâte de bambou du Gabon, une pâte de

Pinus khasya de Madagascar, une pâte de mélange de 10 feuillus congolais ainsi qu'une pâte de Hêtre comme référence. Les meilleures conditions d'utilisation de l'acide trichlorocyanurique paraissent être les suivantes :

Température ambiante de l'ordre de 20°

Durée du traitement : 4 à 6 h.

pH du traitement : 5,5 à 6

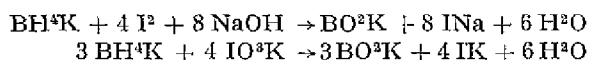
Quantité de produit à introduire sur pâte préblanchie (photovolt : 75 à 85) : de l'ordre de 0,5 %.

Il faut souligner cependant, que les gains en blancheur enregistrés avec ce produit sont assez peu spectaculaires et que ces gains en blancheur s'amenuisent quand le photovolt de la pâte initiale croît. Ainsi on a trouvé une augmentation de 6 points pour un photovolt initial de 73 et une augmentation de 1 point seulement pour des photovolts initiaux de 80 à 85. Ces résultats sont d'ailleurs analogues à ceux obtenus par traitement à froid avec une même quantité d'eau de chlore. Ils sont inférieurs à ceux obtenus avec 0,5 % d'eau oxygénée. Bien qu'offrant l'avantage d'être un produit en poudre, soluble dans l'eau, réagissant à froid donc facile à utiliser, l'acide chlorocyanurique ne présente pas à notre avis, un très grand intérêt pour le blanchiment des pâtes tropicales.

BLANCHIMENT AU BOROHYDRURE DE POTASSIUM.

Le borohydrure de potassium BH^4K se présente sous la forme d'une poudre blanche. Comme les produits précédents (acide peracétique, acide trichlorocyanurique) c'est un réactif assez coûteux. Il a fait l'objet d'études de laboratoire, mais il n'est pas encore utilisé dans l'industrie papetière car son prix de revient n'est pas compétitif actuellement. Cependant, les techniques de l'industrie chimique s'améliorant d'année en année, il est possible que le coût de ce produit soit réduit sensiblement ; c'est dans cette optique que le borohydrure a été essayé pour le blanchiment des pâtes tropicales.

A l'inverse des réactifs précédents qui sont des oxydants, le borohydrure de potassium est un composé réducteur. En présence d'oxydants tels que l'iode ou l'iodate de potassium, il est transformé en borate de potassium selon les formules suivantes :



L'action du borohydrure de potassium a été étudiée au cours du blanchiment de deux pâtes tropicales, une pâte kraft d'*Eba santiriopsis* du Gabon et une pâte kraft d'*Eucalyptus saligna* du Congo. La réaction du borohydrure sur la cellulose est rapide. Une durée de traitement de 2 heures semble suffisante. Un pH légèrement alcalin semble devoir être recommandé car en milieu acide, il se produit une certaine décomposition du réac-

tif. Le traitement peut être conduit à température ambiante, une élévation de la température de 20° à 60° ne donne pas une meilleure blancheur mais se traduit par une amélioration encore plus importante de la stabilité. On a trouvé que l'addition de 0,5 % de BH⁴K sur une pâte préblanchie (photovolt : 74) entraînait un gain de blancheur de 2 à 3 points ainsi qu'une augmentation de la stabilité de 2 à 4 points. L'indice de cuivre des pâtes traitées au borohydrure diminue ce qui prouve que les groupements carbonyles de la cellulose sont réduits par ce réactif. Les chaînes cellulose ne sont pas dégradées.

En résumé, on peut dire que l'on obtient avec le borohydrure une très bonne stabilité au moins équivalente à celle enregistrée après traitement aux peroxydes avec un D. P. légèrement supérieur. C'est le prix de revient de ce réactif qui conditionne actuellement son utilisation.

MISE AU POINT D'UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE BLANCHIMENT.

Une nouvelle technique de blanchiment a été mise au point, il y a plus de dix ans, à la division de Cellulose. Cette technique, permet de blanchir très rapidement une pâte kraft. Elle consiste en un traitement de la pâte chlorosodée par de l'hypochlorite naissant. La durée de la phase d'hypochloritisation est ainsi ramenée à quelques minutes. Les études ont été faites sur plusieurs pâtes kraft de mélange de Côte-d'Ivoire. Le traitement à l'hypochlorite naissant s'effectue à haute densité et à froid. On fait passer un courant de chlore gazeux sur de la pâte chlorosodée imprégnée de soude. L'hypochlorite, formé instantanément à l'état naissant sur les fibres, blanchit très rapidement la pâte. Il est important de contrôler de façon très stricte ce blanchiment, et en particulier de calculer exactement les quantités de soude et de chlore mises en oeuvre pour que le pH reste alcalin pendant les quelques minutes que dure le traitement. Un abaissement du pH en dessous de la neutralité, jusqu'à 3 à 4, entraîne un gain en blancheur encore plus spectaculaire mais se traduit aussi pour une très grande dégradation de la cellulose dont le D. P. tombe rapidement. Un traitement final avec de petites quantités d'hypochlorite acidifié « *in situ* » à pH 1 à 2, à froid et à basse densité, permet de gagner sans dégradation un à deux points de photovolt.

L'intérêt de cette technique réside dans sa grande rapidité. Les pâtes résultantes ont des caractéristiques comparables à celles des pâtes traitées à l'hypochlorite de façon classique, c'est-à-dire en deux stades de 6 h. en milieu alcalin.

ADDITION D'AGENTS TENSIO-ACTIFS AU COURS DU BLANCHIMENT.

Le terme « tensio actifs » ou « surfactifs » ou « agents à activité superficielle » désigne toute

une série de composés ayant les propriétés générales suivantes ou certaines de ces propriétés :

- 1) Un pouvoir mouillant : faciliter la pénétration d'un liquide.
- 2) Un pouvoir dispersant : mettre en suspension un solide et éviter sa reprécipitation sur la fibre.
- 3) Un pouvoir émulsionnant : permettre la dispersion de 2 liquides non miscibles.
- 4) Un pouvoir moussant : provoquer l'émulsion d'un gaz dans un liquide.
- 5) Un pouvoir détergeant : détacher une salissure de son support et éviter sa redéposition.

Les propriétés intéressant particulièrement le blanchiment correspondent évidemment aux n° 1, 2 et 5, le n° 4 c'est-à-dire le pouvoir moussant, peut par contre, représenter plutôt un inconvénient.

Au point de vue chimique, les produits tensio-actifs sont obtenus en réunissant dans leur molécule un groupe lipophile (affinité pour les graisses) et un groupe hydrophile (solubilité dans l'eau).

Ces composés se divisent :

— *en anioniques* : l'ion négatif renferme la partie lipophile de la molécule (sulfates et sulfonates d'alcool et acides gras) ;

— *en cationiques* : l'ion positif renferme la partie lipophile (sels d'amines grasses) ;

— *en non ioniques* : non ionisables (produits par la condensation d'oxyde d'éthylène avec des acides gras alcools etc...) Ce sont les produits les plus stables et qui peuvent être employés dans les cas les plus variés en présence de nombreux composés chimiques.

On a pensé que l'addition de produits tensio-actifs au cours du blanchiment pouvait faciliter la pénétration des réactifs et, peut-être, permettre avec des quantités égales d'agents chimiques d'arriver à une meilleure blancheur. D'autre part, du fait de leur pouvoir détergent, l'action des surfactants devrait pouvoir se traduire par une meilleure solubilisation des produits extractibles contenus dans les pâtes (résines, cires, graisses etc.) qui sont responsables, dans une certaine mesure, du jaunissement à la chaleur ou à la lumière. Pour ces essais, on a choisi parmi la nombreuse liste de produits de ce type proposés dans le commerce, trois composés non ioniques car ces composés, stables aux acides, aux alcalis, aux réducteurs, aux dérivés chlorés, à l'eau oxygénée, semblaient susceptibles de donner *a priori* de bons résultats au cours des différents stades du blanchiment. Ces tensio-actifs dont les noms commerciaux sont : Cimigel S, Hydramine PEN, et Lauropal 9, sont des produits liquides, un peu visqueux, de couleur blanc jaunâtre à brun clair. On a aussi essayé, un composé anionique le Sétalène L (sulfonate d'alcool gras laurique) qui se présente sous la forme d'une poudre blanche. On ne s'est pas intéressé aux produits cationiques

car ils ne sont pas stables en milieu alcalin et une certaine acidité peut aussi les perturber.

Cette étude a été réalisée sur trois pâtes papières kraft : une pâte d'Okoumé du Gabon (indice de $MnO^4K = 13,4$), une pâte d'Eucalyptus de Madagascar (indice de $MnO^4K = 32,8$), une pâte de mélange de 20 feuillus du Congo (indice de $MnO^4K = 24$) et sur trois pâtes kraft préhydrolysées pour rayonne : une pâte d'Okoumé du Gabon (indice de $MnO^4K = 11,8$), une pâte d'Eucalyptus de Madagascar (indice de $MnO^4K = 9,9$), une pâte de mélange de 10 essences congolaises (indice de $MnO^4K = 20,5$).

Les recherches effectuées avaient pour but de fixer la quantité minimale de produit à ajouter, de déterminer à quel stade du blanchiment cette addition devait avoir lieu et de comparer l'efficacité des différents produits testés. A la suite de cette étude, on a pu tirer les conclusions suivantes :

L'addition de produits tensio-actifs au cours

du blanchiment des pâtes tropicales permet d'abaisser la teneur en résines de (25 à 75 % selon l'essence) d'améliorer la stabilité (de 2 à 4 points) et, dans quelques cas, la blancheur. Ce sont les composés non ioniques, stables en milieu acide, alcalin et oxydant qui conviennent le mieux. L'efficacité du mouillant est différente selon l'essence traitée, mais elle est maximum à température élevée, en milieu alcalin et sur pâte déjà éclaircie. L'introduction du produit tensio-actif doit donc être effectuée de préférence vers la fin du blanchiment. (Par exemple, au cours d'un traitement aux peroxydes). Il n'est pas nécessaire d'introduire de grandes quantités de mouillant : 0,5 % de produit par rapport à la pâte (soit 0,2 g/l) est suffisant. L'action de ces composés paraît être surtout détergente et dispersante (solubilisation partielle des résines) plutôt que mouillante (les quantités de réactifs chimiques consommées n'ont que peu varié et les D. P. moyens sont restés constants).

CONCLUSION

Les recherches précédentes montrent que le blanchiment des pâtes tropicales, comme celui des pâtes de bois des régions tempérées, nécessite l'application de techniques modernes multistades faisant intervenir des réactifs variés.

Sur le plan industriel, le choix d'un procédé de blanchiment peut dépendre de nombreux facteurs, en particulier des conditions locales (lieu d'implantation de l'usine par rapport aux matières premières, tonnage fabriqué, coût de l'énergie et

Usine de « la Cellulosa do Ultramar Portugues » (Angola) : les électrolyseurs.

Photo Petroff.



des transports etc.), ainsi que des considérations économiques et des impératifs de qualité qui sont différents selon l'usage auquel la pâte est destinée (marché local ou international).

Sur le plan du laboratoire, la division de Cellulose du C. T. F. T. a normalisé, pour ses essais, deux modes opératoires qui peuvent également être retenus pour des fabrications industrielles dans des usines de conception classique. Ces deux modes opératoires permettent de situer les uns par rapport aux autres, les différentes essences ou les différents mélanges hétérogènes et de déterminer comment ils « répondent » au blanchiment. Le plus simple consiste en un traitement en quatre phases : chloration, sodation, deux hypochloritations ; on obtient ainsi des pâtes de blancheur moyenne (photovolt 80 à 82) avec des caractéristiques légèrement inférieures à celles des pâtes écrues mais cependant tout à fait acceptables. Le second mode opératoire comporte cinq stades de blanchiment : chloration, sodation oxydante, phase au bioxyde de chlore, phase au peroxyde, phase finale au bioxyde de chlore. Il donne de meilleurs résultats ; le photovolt atteint et même dépasse 90 ; la cellulose ne subit pratiquement pas de dégradation. Au laboratoire, où ces deux procédés sont appliqués systématiquement à toutes les pâtes chimiques tropicales préparées par la division, on a trouvé qu'à l'exception des *Eucalyptus 12 ABL* malgaches, de certains bambous et de quelques rares essences comme le *Coula edulis*, les pâtes de bois et même les pâtes de mélanges hétérogènes de bois tropicaux donnaient dans leur ensemble des blancheurs tout à fait comparables à celles enregistrées sur les meilleures pâtes de bois européens.

Ces résultats de laboratoire ont été confirmés par plusieurs essais semi-industriels, en particulier dans le cas de pâtes d'Okoumé et de bambou du Gabon, de pâtes de mélanges hétérogènes congolais ou gabonais, de pâtes de *Pinus palula* de Madagascar et de roseaux indiens. Ces essais ont été réalisés en France dans les stations de l'Ecole Française de Papeterie de Grenoble, de la société Air Liquide à Aubervilliers et du Centre Technique de l'Industrie des Papiers-Cartons à Gières.

On a également produit de la pâte blanchie à l'échelle industrielle à partir d'Okoumé et d'un mélange de 26 bois gabonais. Ces essais, réalisés sur plusieurs centaines de tonnes de bois, correspondaient à 24 h de marche d'une usine produisant habituellement deux cents tonnes/jour de pâte kraft de Hêtre blanchi. Le blanchiment comportait cinq phases dont deux au bioxyde de chlore. Le traitement de la pâte d'Okoumé n'a offert aucune difficulté et il a été possible d'obtenir une blancheur de 93 ; il en a été de même pour la pâte de mélange qui a donné un photovolt de 90 à 91. (La blancheur habituelle de la pâte industrielle de Hêtre est 91 à 92). Les caractéristiques mécaniques de ces deux pâtes se sont avérées équivalentes et même, dans bien des cas, supérieures à celles de la pâte industrielle de Hêtre.

On peut donc admettre que la plupart des essences tropicales et même des mélanges hétérogènes de bois prélevés dans la forêt naturelle sont susceptibles de donner de bons résultats permettant d'envisager non seulement une utilisation locale des produits blanchis, mais également une commercialisation éventuelle sur le marché international.

