

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

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

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

**PAR  
CARL PEDNEAULT**

**ÉTUDE DU BLANCHIMENT RÉDUCTEUR À L'AIDE  
DE DÉRIVÉS DU BORE**

**OCTOBRE 1997**

## REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet n'aurait pu s'effectuer sans la contribution et la collaboration de plusieurs personnes. Je tiens donc à remercier tout particulièrement mon directeur de recherches, le Dr Sylvain Robert qui a su me guider, me conseiller et m'apporter toute l'aide nécessaire lorsque j'en avais besoin. Son sens de la rigueur exemplaire fut une source de motivation constante.

Je voudrais également remercier M. Christian Pellerin qui fut mon bras droit durant la majeure partie de la maîtrise. Sans lui, il aurait été difficile d'abattre tout ce travail aussi rapidement avec autant de dynamisme et de patience.

Au Dr. Claude Daneault, je veux aussi exprimer toute ma gratitude car si au tout départ il y a 6 ans, il ne m'avait offert un emploi, le domaine des pâtes et papiers ne m'aurait probablement jamais intéressé. C'est également tout le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers que je veux remercier pour le soutien constant qui me fut apporté. Je remercie le Fond d'Intervention Spéciale de l'UQTR pour la bourse qui me fut accordé.

Finalement, je veux profiter de ces dernières lignes pour remercier tendrement mon épouse Danielle. Pour tous ces soirs et toutes ces nuits à étudier et à travailler devant l'ordinateur. Pour sa patience et son soutien affectueux, c'est à elle que je dédie ce travail.

## RÉSUMÉ

Le blanchiment des pâtes à haut rendement a connu de grands développements au cours des dernières années. Il est généralement accepté par le monde papetier que les séquences oxydantes de blanchiment donnent de meilleurs gains de blancheur que les séquences réductrices (les plus connues étant le borohydrure de sodium et l'hydrosulfite de sodium). Ainsi, le blanchiment à l'aide d'agents réducteurs est limité presque seulement à l'utilisation de l'hydrosulfite de sodium.

L'objectif principal de ce travail est d'identifier un produit susceptible de conduire à des gains de blancheur supérieurs à ceux que l'on obtient avec des agents réducteurs déjà connus tout en essayant de se rapprocher des gains obtenus par des séquences oxydantes de blanchiment. L'effet du blanchiment à l'aide de trois nouveaux agents réducteurs, le borohydrure de sodium sulfuré, le borane-ammoniac et le tert-butylamine-borane a donc été étudié pour connaître l'impact sur la blancheur et sur la coordonnée de couleur  $b^*$ . Des trois agents réducteurs proposés, le borane-ammoniac et le tert-butylamine-borane se sont avérés être efficaces pour modifier les chromophores de la lignine et augmenter la blancheur d'une pâte thermomécanique. Le borohydrure sulfuré de son côté nous a permis de n'obtenir que des résultats marginaux.

À titre d'objectif secondaire, il a aussi été nécessaire de vérifier la possibilité d'utiliser les agents réducteurs potentiels à l'intérieur de séquences oxydantes-réductrices et réductrices-oxydantes. Les gains de blancheur obtenus ont été significatifs et supérieurs à ceux obtenus avec l'hydrosulfite de sodium.

Finalement, l'effet des agents réducteurs sur le jaunissement et sur les propriétés mécaniques a aussi été évalué dans le but de démontrer que les nouveaux agents réducteurs proposés ne dégradent pas ou affectent très peu la cellulose qui constitue le papier.

# TABLE DES MATIÈRES

Page

## REMERCIEMENTS

## RÉSUMÉ

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I INTRODUCTION

## CHAPITRE II THÉORIE

### 2.1 Le blanchiment du papier

#### 2.1.1 Évolution du blanchiment

#### 2.1.2 Le blanchiment réducteur et sa problématique

### 2.2 Les procédés de blanchiment des pâtes thermomécaniques

#### 2.2.1 Une séquence oxydante, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ )

#### 2.2.2 Les séquences réductrices

##### 2.2.2.1 Le borohydrure de sodium ( $NaBH_4$ )

##### 2.2.2.2 L'hydrosulfite de sodium ( $Na_2S_2O_4$ )

##### 2.2.2.3 Le réactif de Lalancette ( $NaBH_2S_3$ )

##### 2.2.2.4 Les boranamines : *le tert*-butylamine-borane borane-ammoniac ( $(NH_3 \cdot BH_3)$ ou BA )

#### 2.2.3 Le blanchiment en deux stades

### 2.3 Propriétés optiques et colorimétriques

#### 2.3.1 La blancheur

#### 2.3.2 Les coordonnées de couleurs

#### 2.3.3 Les systèmes de mesure

##### 2.3.3.1 Les mesures de réflectance

##### 2.3.3.2 La spectroscopie UV-Visible

##### 2.3.3.3 La spectroscopie FTIR

- 2.3.4 La réversion de blancheur
- 2.4 Le plan expérimental d'essai
  - 2.4.1 Plan statistique de "Box-Behnken"
  - 2.4.2 Le coefficient de corrélation
  - 2.4.3 La régression

### **CHAPITRE III MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

- 3.1 Plan expérimental
- 3.2 Synthèse du réactif de Lalancette
- 3.3 Les méthodes de blanchiment
  - 3.3.1 Prétraitement de la pâte
  - 3.3.2 Blanchiment en un stade
    - 3.3.2.1 Blanchiment au peroxyde (P)
    - 3.3.2.2 Blanchiment au borohydrure de sodium (B)
    - 3.3.2.3 Blanchiment à l'hydrosulfite (Y)
    - 3.3.2.4 Blanchiment avec le réactif de Lalancette (L)
    - 3.3.2.5 Blanchiment avec le borane-ammoniaque (BA)
    - 3.3.2.6 Blanchiment avec le *tert*-butylamine
  - 3.3.3 Les blanchiments multistades
- 3.4 Formation des feuilles et mesure des propriétés papetières
  - 3.4.1 Fabrication des feuilles
  - 3.4.2 Mesures des propriétés mécaniques
  - 3.4.3 Mesures des propriétés optiques
- 3.5 Mesures spectroscopiques par UV-Visible
  - 3.5.1 Vieillissement accéléré du papier
  - 3.5.2 Utilisation du spectrophotomètre UV-Visible
- 3.6 Mesures spectroscopiques par infrarouge à

### **CHAPITRE IV DISCUSSION ET RÉSULTATS**

- 4.1 Présentation des résultats
- 4.2 Résultats des blanchiment en un seul stade
  - 4.2.1 Blanchiment avec le réactif de Lalancette
    - 4.2.1.1 Synthèse du réactif de Lalancette

- 4.2.1.2 Détermination des conditions
- 4.2.1.3 Effet du borohydrure sulfuré sur la
- 4.2.1.4 Conclusions sur le réactif de Lalancette
- 4.2.2 Blanchiment le borane-ammoniac (BA)
  - 4.2.2.1 Détermination des conditions
- 4.2.3. Blanchiment avec le *tert*-butylamine borane (TBAB)
  - 4.2.3..1 Détermination des conditions
- 4.2.4 Effet des dérivés borés (BA et TBAB) sur
- 4.2.5 Tableau de synthèse des résultats
- 4.3 Les blanchiments multistades
- 4.4 Effet de la réversion de blancheur pour
  - 4.4.1 Mesures spectroscopiques par infrarouge à
- 4.5 Mesures des propriétés mécaniques
- 4.6 Analyse de rentabilité

## **CHAPITRE V CONCLUSIONS**

## **CHAPITRE VI BIBLIOGRAPHIE**

### **LISTE DES TABLEAUX**

### **LISTE DES FIGURES**

### **LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS**

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

Il existe un intérêt de plus en plus grand envers l'utilisation des pâtes à haut rendement comme les pâtes thermomécaniques (PTM) et chimico-thermomécaniques (PCTM). Ces pâtes sont généralement moins polluantes que les pâtes chimiques surtout grâce à une quantité de rejets moindre qui se retrouve dans les effluents des usines de produits papetiers. Dans les dernières décennies, d'énormes progrès ont été effectués au niveau du blanchiment des pâtes ayant un contenu élevé de lignine et l'on peut maintenant utiliser les PTM comme substitut des pâtes chimiques dans certains grades de papier (1). Toutefois, le marché pour ce type de pâte reste encore réduit car la présence de lignine a un effet direct sur les propriétés optiques ainsi que sur le phénomène de jaunissement que l'on peut observer avec ce type de pâte (1,2).

Il est généralement accepté par le monde papetier que les séquences oxydantes de blanchiment donnent de meilleurs gains de blancheur que les séquences réductrices les plus connues comme le borohydrure de sodium et l'hydrosulfite de sodium. Dans le cadre du Réseau canadien des centres d'excellence sur les pâtes mécaniques et chimico-mécanique, plusieurs études sont actuellement en cours afin d'identifier de nouveaux agents réducteurs pouvant être utilisés en blanchiment. Le principal objectif de ces études est d'identifier un produit susceptible de conduire à des gains de blancheur supérieurs à ceux que l'on obtient avec des agents réducteurs déjà connus tout en essayant de se rapprocher des gains obtenus par des séquences oxydantes de blanchiment.

La présente étude propose d'étudier l'effet de trois nouveaux agents réducteurs; (a) le borohydrure de sodium sulfuré; (b) le borane-ammoniac; (c) le borane-*tert*-

butylamine. La synthèse du premier produit a dû être effectuée car celui-ci n'est pas disponible commercialement. Un plan d'essai a également été utilisé pour optimiser les conditions de blanchiment et pour étudier l'effet de diverses variables sur la blancheur et le jaunissement du papier. L'effet sur les propriétés mécaniques des produits chimiques proposés a également été évalué afin de s'assurer qu'il n'y avait aucun effet néfaste sur la résistance du papier. Le blanchiment multistade en séquences oxydante-réductrice et réductrice-oxydante est aussi évalué afin de déterminer si on peut accroître encore la blancheur et la stabilité de blancheur. Finalement, une étude de la cinétique de jaunissement du papier blanchi avec les nouveaux agents réducteurs est effectuée pour déterminer les constantes de vitesses des réactions impliquées dans le jaunissement.

Dans un premier temps, nous effectuerons un survol des théories du blanchiment et des mesures colorimétriques et spectroscopiques utilisées au cours de cette étude. Dans cette même section, nous décrirons également l'élaboration du plan expérimental d'essai. La section suivante nous permettra de décrire les procédures expérimentales d'essai. La troisième partie du travail sera consacrée aux résultats et à leur interprétation. Finalement, la dernière partie du travail nous permettra de présenter les principales conclusions et de faire les recommandations nécessaires pour assurer la suite de cette étude.

## **CHAPITRE 2**

### **THÉORIE**

#### **2.1 Le blanchiment du papier**

### 2.1.1 Évolution du blanchiment (3)

L'art du blanchiment remonte à la Gaule ancienne. Le blanchiment était alors accompli par l'action du soleil sur des fibres végétales humidifiées à l'aide d'une solution alcaline préparée avec de la cendre. Un lavage subséquent permettait ensuite d'extraire les graisses et les extractibles qui étaient ainsi solubilisés. L'étape finale consistait à traiter les fibres obtenues avec de l'acide lactique provenant du lait sûr. Toutefois, ce processus était très long et fastidieux.

Ce n'est que vers le dix-huitième siècle que l'on se pencha sur la question pour améliorer ce procédé de blanchiment. À cette époque les papiers étaient surtout fabriqués à partir de fibre végétale comme le coton et le lin et on obtenait un papier de type chiffon. L'acide lactique du lait fut alors remplacé par de l'acide sulfurique, ce qui permit de réduire considérablement le temps requis pour le blanchiment. À cette même époque, on fit la découverte du chlore et de l'hypochlorite, ce qui permit d'atteindre des niveaux de blancheur comme jamais auparavant. Ce n'est toutefois qu'au vingtième siècle que l'on fit les plus grands progrès. La première guerre mondiale entraîna une demande élevée de nitrocellulose pour la fabrication des explosifs. Ceci eut pour effet de forcer les usines productrices de pâte à produire une pâte dont le contenu de cellulose était de plus en plus pur, d'où l'avènement des pâtes chimiques et des blanchiments multistades.

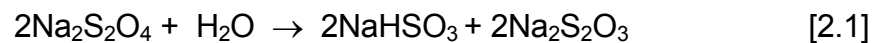
Pendant le dernier siècle on vit donc tous les procédés connus aujourd'hui faire leur apparition graduellement. Parmi les produits de blanchiment les plus connus, on peut mentionner le dioxyde de chlore, l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'hydrosulfite de sodium et le borohydrure de sodium.

Les dernières années ont toutefois vu naître une plus grande conscience face aux problèmes environnementaux. En conséquence, les gouvernements se mirent à légiférer afin de bannir les produits chlorés et il fut alors nécessaire de trouver des

solutions de rechange. Ceci explique donc pourquoi le blanchiment est devenu un sujet important de recherche tant pour les industries que pour le milieu scientifique.

### 2.1.2 Le blanchiment réducteur et sa problématique

On entend par blanchiment réducteur, un blanchiment qui utilise les propriétés réductrices d'un agent chimique afin de modifier la structure chimique du papier dans le but de le blanchir. Parmi les agents réducteurs les plus connus, on retrouve l'hydrosulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) et le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), l'hydrosulfite étant le plus utilisé (4,5,6). Toutefois, l'utilisation de l'hydrosulfite est la cause de divers problèmes techniques que l'on rencontre sur les machines à papier. Ces problèmes sont abondamment décrits dans la littérature (7,8,9,10). Le principal problème causé par l'hydrosulfite est la corrosion prématurées des équipements, ce qui augmente les coûts d'opération des machines à papier. Cette corrosion est due à la présence de thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) provenant de la décomposition anaérobie de l'hydrosulfite en présence d'humidité tel que démontré par l'équation 2.1.



De plus, en présence d'air, l'hydrosulfite est également sujet à la décomposition selon la réaction suivante qui conduit à l'obtention du bisulfite ( $\text{NaHSO}_3$ ) et du bisulfate de sodium ( $\text{NaHSO}_4$ ):



Ces réactions sont aussi responsables de la perte d'efficacité de blanchiment de l'hydrosulfite (10). En conséquence, diverses mesures doivent être prises afin de préserver l'efficacité de l'hydrosulfite. Ces mesures consistent principalement à le maintenir dans des conditions anhydres et anaérobiques pour éviter la décomposition de l'hydrosulfite.

Le borohydrure de sodium de son côté est un agent de blanchiment encore peu utilisé industriellement. Ceci s'explique surtout par son coût d'utilisation et la faible demande, ce qui constitue le principal obstacle à son utilisation à grande échelle.

## **2.2 Les procédés de blanchiment des pâtes thermomécaniques**

Les pâtes mécaniques à très haut rendement peuvent être blanchies à des blancheurs ISO au-delà de 80%. Leur contenu élevé de lignine restreint toutefois leur utilisation à cause de la réversion de blancheur due à la présence de nombreux chromophores présents dans la lignine. Les chromophores sont les structures chimiques responsables de la teinte jaune du papier. La recherche en blanchiment des pâtes mécaniques compte donc parmi ses objectifs la stabilisation de la blancheur. Parmi les stratégies de blanchiment qui peuvent être utilisées, l'une d'elles consiste à modifier la structure de la lignine afin d'éliminer ces groupements chromophores ou à les rendre chimiquement inactifs. De cette façon, il serait possible de remplacer les pâtes chimiques par des pâtes mécaniques dans certains types de papier de grades supérieurs (11).

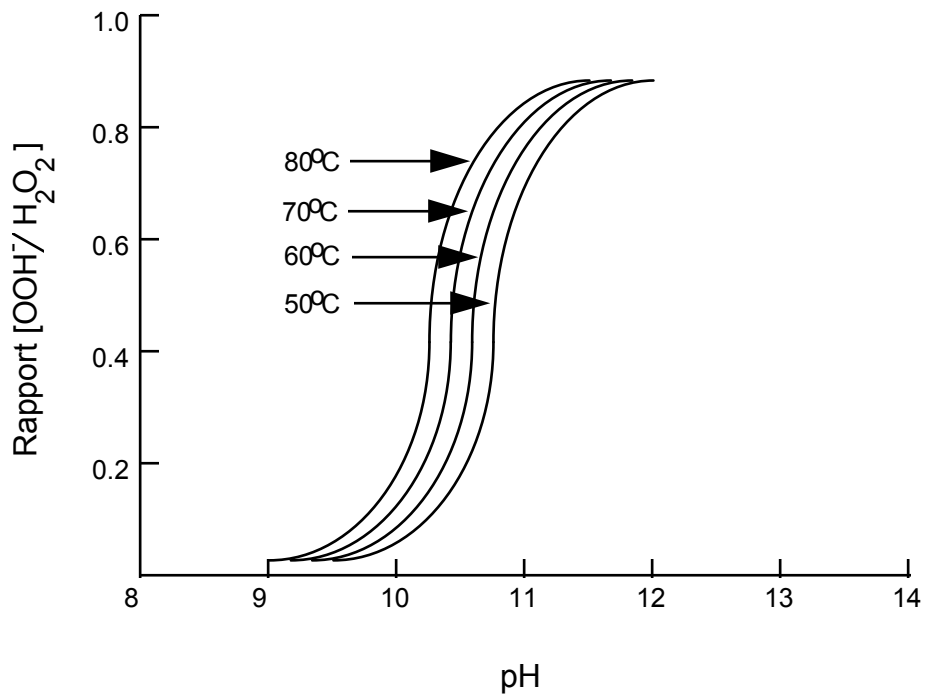
La présente section sera consacrée à la description des diverses séquences de blanchiment qui nous serviront de point de comparaison pour le blanchiment à l'aide des nouveaux agents réducteurs. Le blanchiment à l'aide des nouveaux agents réducteurs sera aussi décrit dans cette section. Les aspects fondamentaux de la chimie du blanchiment ainsi que les mécanismes d'action sur la lignine y seront présentés.

### 2.2.1 Une séquence oxydante, le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le peroxyde d'hydrogène est un agent de blanchiment oxydant utilisé de manière courante dans l'industrie papetière. La première utilisation du peroxyde d'hydrogène en usine remonte à 1940 (12). Lorsqu'il est utilisé avec les pâtes à haut rendement, il est très efficace pour préserver la lignine tout en améliorant la blancheur. En solution aqueuse, il se dissocie selon l'équation suivante 2.3.

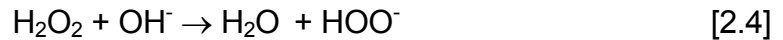


On attribue l'action blanchissante du peroxyde à la présence de l'ion perhydroxyle (HOO<sup>-</sup>) (12,13). La concentration de l'ion perhydroxyle en solution est fonction de la température et de l'alcalinité du milieu tel que démontré à la figure 2.1.

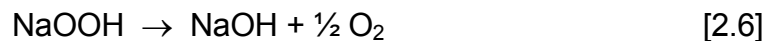


**Figure 2.1** Dissociation du peroxyde en fonction du pH

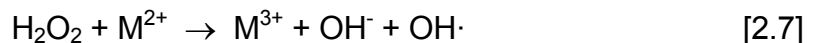
On peut donc favoriser la formation des ions perhydroxyles en contrôlant adéquatement le pH (14). La réaction 2.4 illustre la réaction du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.



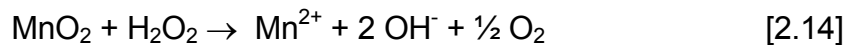
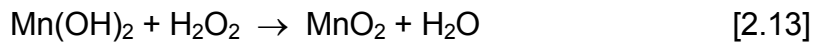
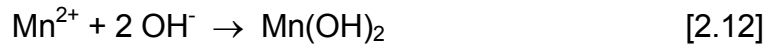
Un taux d'alcalinité trop élevé aura toutefois tendance à limiter l'efficacité de la réaction et le peroxyde se décomposera pour former de l'oxygène selon les équations 2.5 et 2.6.



Cette réaction peut aussi être catalysée par la présence de divers ions métalliques provenant de sources diverses (15,16). Les équations 2.7 à 2.11 démontrent les réactions proposées par la littérature pour décrire le mécanisme de décomposition catalytique du peroxyde en présence des métaux(14,15).



Le manganèse est l'élément de transition ayant l'effet le plus dévastateur sur la décomposition du peroxyde (17). Les réaction 2.12 à 2.14 illustre le mécanisme d'action du manganèse sur le peroxyde en milieu alcalin.



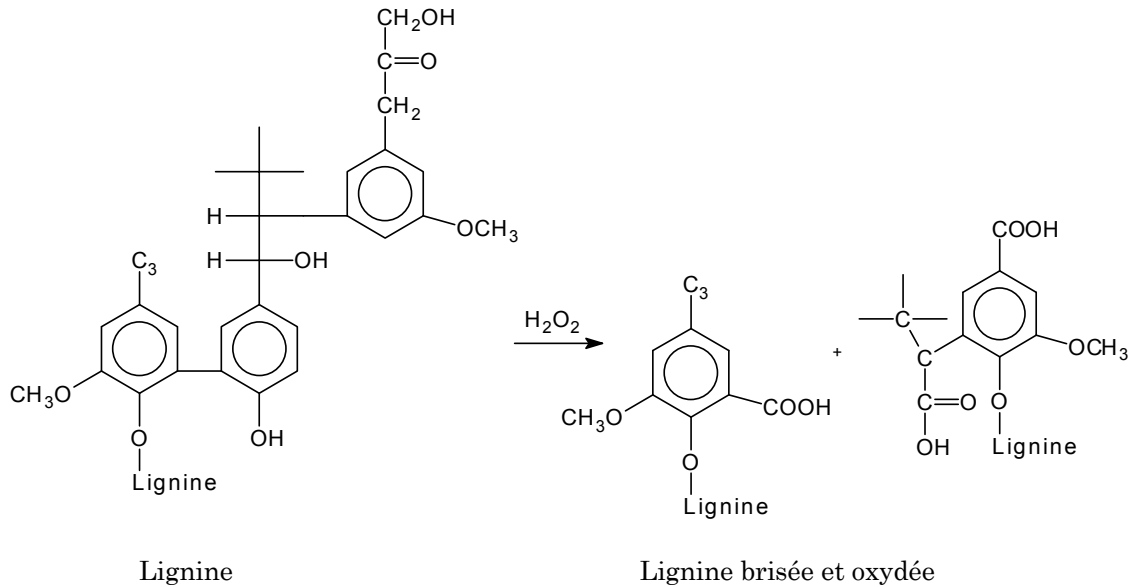
Dans des conditions idéales de blanchiment, on utilise donc un agent séquestrant dont le rôle est de chélater les métaux présent dans la suspension de pâte (18). Les principaux chélatants utilisés sont le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et le sel pentasodique de l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA). En réagissant avec les séquestrants pour former des complexes, les métaux ne peuvent alors plus créer de l'interférence avec les réactions de blanchiment.

Afin de contrôler l'alcalinité pour le blanchiment au peroxyde, on utilise aussi du silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Ce dernier produit chimique agit aussi comme agent tampon et permet de maintenir le pH à un niveau suffisamment élevé pour favoriser la formation de l'ion perhydroxyle. De plus, le silicate possède une action stabilisante sur le peroxyde car il réagit avec les métaux pour former des silicates insolubles dans l'eau. Cette action peut être néfaste pour les machines à papiers car si son utilisation est mal dosée, il peut en résulter des dépôts sur les équipements et les feutres (18).

Finalement, le sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) ou sel d'Epson est un produit chimique aussi utilisé en faible concentration afin d'augmenter la dureté de l'eau utilisée au blanchiment. Conjointement avec le silicate de sodium, il agit aussi comme stabilisant du peroxyde en retardant la décomposition catalytique du peroxyde.

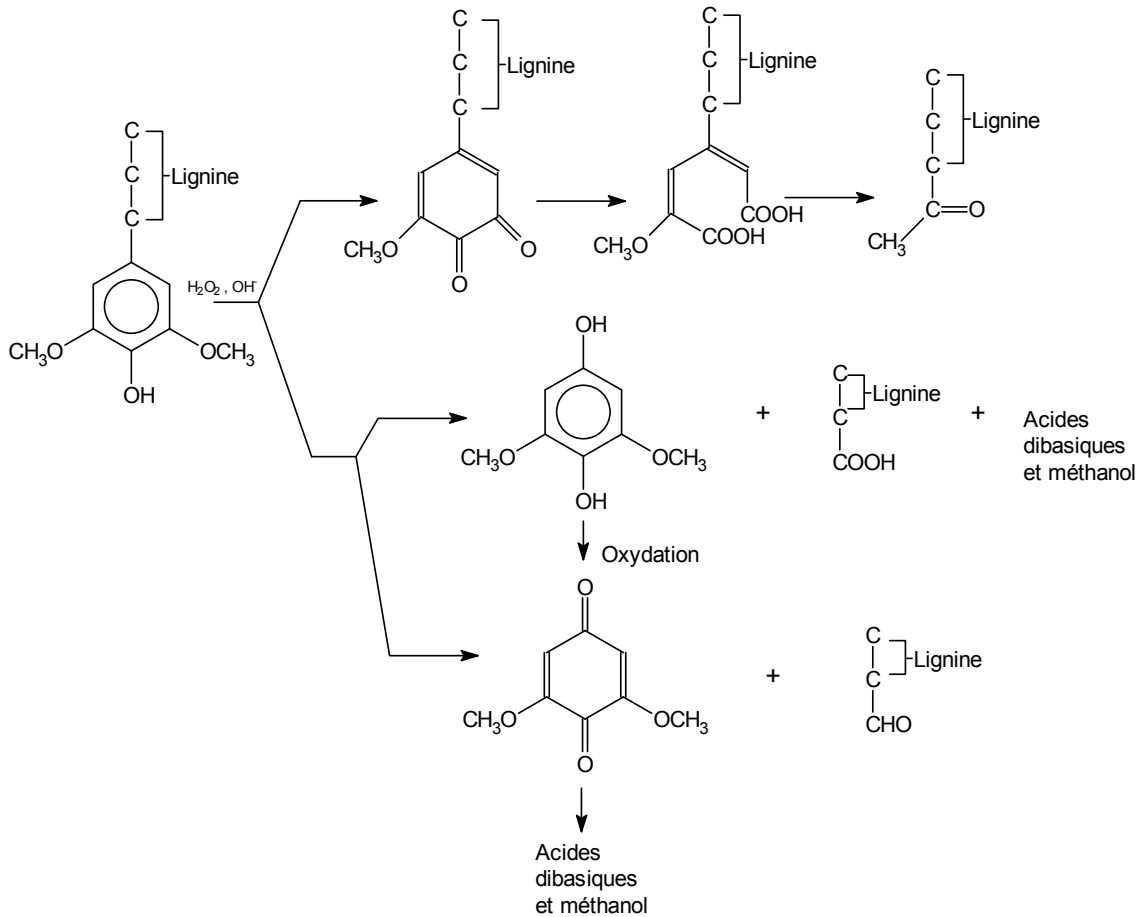
Les mécanismes de réaction du peroxyde sont complexes mais ils sont de mieux en mieux compris de nos jours. L'effet de blanchiment du peroxyde peut être attribué à la réaction du peroxyde avec les groupements carbonyles de la lignine (12). La littérature suggère différents mécanismes de réaction de la lignine avec le

peroxyde. Le premier propose le bris du lien entre les carbones  $\alpha$  (alpha) et  $\beta$  (bêta) ainsi que le bris du noyau phénolique (14,20). Ce mécanisme implique la solubilisation de la lignine. La figure 2.2 illustre cette réaction.



**Figure 2.2** Oxydation des chromophores de la lignine (12)

Un autre mécanisme fut proposé pour expliquer le blanchiment des pâtes à haut rendement dans lequel le squelette de la lignine est préservé (12). Les produits de réaction obtenus sont majoritairement des acides carboxyliques ou des quinones et des aldéhydes en moindre mesure selon le chemin emprunté par la réaction. La figure 2.3 illustre ce mécanisme.



**Figure 2.3** Oxydation de la lignine par le peroxyde

Après le blanchiment de la pâte, la solution chimique de blanchiment doit être neutralisée et le pH abaissé autour de 5.5 afin d'éviter le noircissement alcalin de la pâte et éliminer le peroxyde résiduel(12).

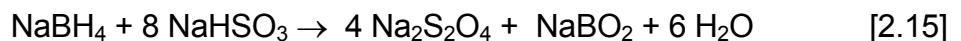
En industrie, c'est le dioxyde de soufre qui est utilisé pour accomplir cette tâche alors qu'en laboratoire on utilise plutôt le métabisulfite de sodium. Ce traitement a donc pour but d'arrêter la réaction en cours et de stabiliser la blancheur.

## 2.2.2 Les séquences réductrices

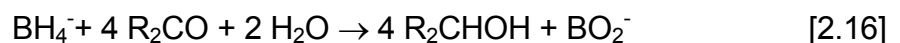
### 2.2.2.1 Le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>)

Le borohydrure de sodium est utilisé depuis le milieu des années 50 dans le domaine des pâtes et papiers (21). Ce produit chimique a démontré son utilité dans les réactions de réductions des chromophores de la lignine. Le borohydrure de sodium a surtout été utilisé en laboratoire pour améliorer les propriétés optiques du papier comme la blancheur ISO et la coordonnée de couleur b\*. Des travaux récents rapportent qu'il peut aussi être utilisé en faible quantité pour ralentir le mécanisme de jaunissement du papier (22). Toutefois, le principal obstacle à une utilisation plus extensive du borohydrure de sodium demeure son prix car il est trop coûteux pour être abondamment utilisé industriellement (21).

L'industrie papetière utilise en fait le borohydrure de deux manières. La première consiste à l'utiliser en solution alcaline comme agent réducteur du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) de façon à obtenir du bisulfite de sodium (NaHSO<sub>3</sub>) qui réagit encore avec le borohydrure de sodium pour générer de l'hydrosulfite de sodium comme agent de blanchiment principal (23). La réaction est la suivante:



La deuxième utilisation du borohydrure consiste à l'utiliser comme agent de blanchiment principal dans le but de réduire les groupements chromophores de la lignine. Il est reconnu que le borohydrure de sodium attaque principalement les structure carbonylées de la lignine pour donner des alcools selon la réaction suivante:



Cette réaction est particulièrement importante dans le cadre de cette étude car c'est ainsi que nous utiliserons le borohydrure de sodium pour effectuer des comparaisons avec les nouveaux agents réducteurs proposés. Les solutions de borohydrure de sodium sont normalement stables à des pH plus grand que 9.0. On l'utilise en blanchiment à un pH de 12.0. Les métaux de transition comme le fer, le cuivre le cobalt et le nickel favorisent l'hydrolyse du borohydrure à un pH inférieur à 9.0 (14). Cette réaction est nuisible au blanchiment. L'utilisation d'agents chélatants est donc recommandée lors d'un prétraitement afin d'éviter la présence de ces métaux dans la pâte devant être blanchie. Le borohydrure de sodium est également hautement hygroscopique à l'état solide, il est donc nécessaire de vérifier sa pureté avant le blanchiment.

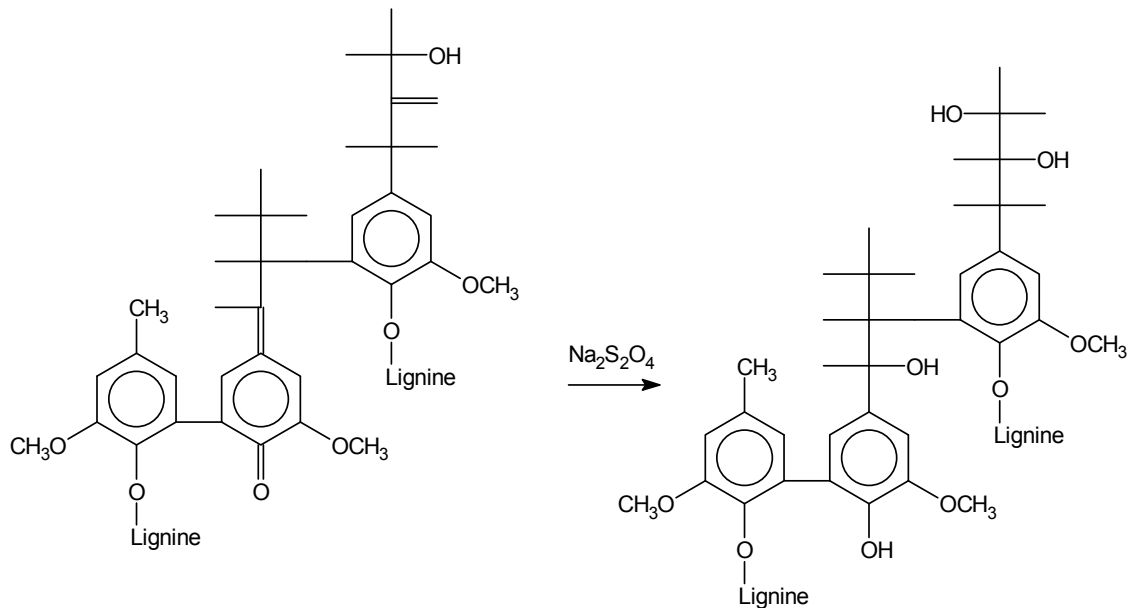
Comme dans le cas du peroxyde, il est nécessaire de diminuer le pH de blanchiment à 5.5 afin d'éviter le noircissement alcalin après le blanchiment.

#### **2.2.2.2 L'hydrosulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )**

L'hydrosulfite de sodium aussi appelé dithionite est un agent de blanchiment largement utilisé par l'industrie pour blanchir les pâtes mécaniques à haut rendement (21). C'est le plus connu des agent réducteurs utilisés en blanchiment. Son application industrielle remonte au milieu des années 50. Au début, son utilisation était principalement fondée sur des connaissances empiriques. Aujourd'hui, les pratiques de blanchiment à l'aide de ce produit sont basées sur des fondements scientifiques et l'on connaît mieux les mécanismes réactionnels impliqués dans ce type de blanchiment (23).

Il est maintenant bien connu que l'hydrosulfite agit sur les chromophores de la lignine par l'action réductrice des ions  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  et des ions  $\text{HS}_2\text{O}_4^-$ . Les structures quinoïdes et les carbonyles méthoxylés, qui sont des composés colorés de la

lignine, sont attaqués par ces ions et sont transformés en phénols et en alcools. Les études spectroscopiques révèlent aussi que la réduction des chromophores de la lignine est effectuée sans affecter le squelette de celle-ci, ce qui explique pourquoi son utilisation est si répandue pour blanchir les pâtes à haut rendement (23). La réaction correspondante est illustrée par la figure 2.4 (24).



**Figure 2.4** Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium

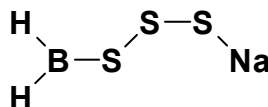
Bien que les études sur les potentiels d'oxydo-réduction révèlent que l'ion hydrosulfite ( $S_2O_4^{2-}$ ) possède un plus grand pouvoir réducteur en milieu alcalin, c'est en milieu acide que l'on obtient les meilleurs gains de blancheur (23).

Avec des conditions optimales de blanchiment, la littérature rapporte qu'il est possible d'obtenir des gains de blancheur variant entre 7 et 9 (4,25). Le pH optimal doit être évalué selon le type de pâte utilisée. Pour les pâtes mécaniques, il se situe autour de 5.5 et la température de réaction est de à 60°C (23).

En plus des divers problèmes que nous avons déjà mentionnés et qui sont reliés à l'usage de l'hydrosulfite, la présence des métaux de transition peut avoir un effet néfaste sur les gains de blancheur que l'on peut obtenir. Les sels de fer provenant de la corrosion des équipements ainsi que de l'eau utilisée dans le procédé peuvent augmenter l'effet de la réversion de blancheur. Le présence de cuivre, de cobalt, de nickel et de manganèse peut aussi être néfaste lors du blanchiment. Le prétraitement avec un agent séquestrant est donc nécessaire afin d'éviter les problèmes de réversion (23).

### 2.2.2.3 Le réactif de Lalancette ( $\text{NaBH}_2\text{S}_3$ )

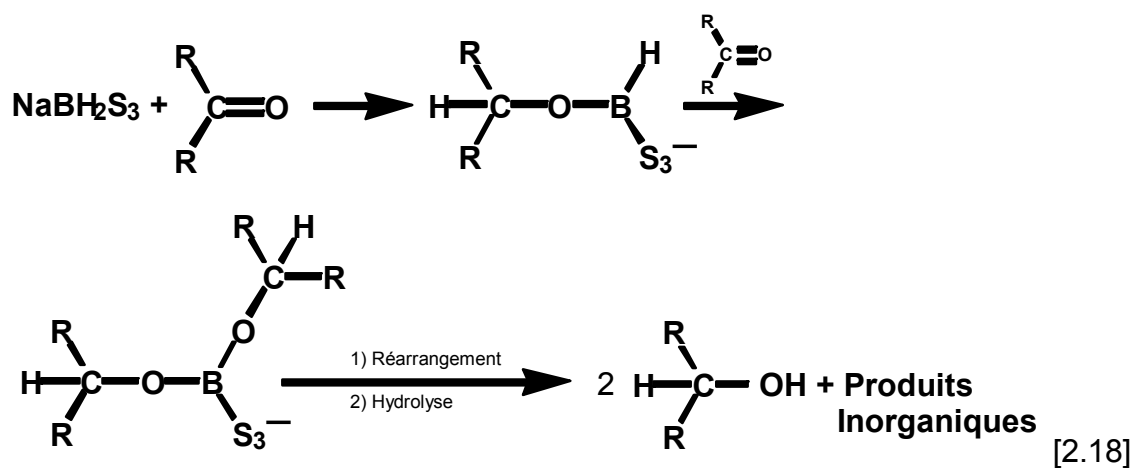
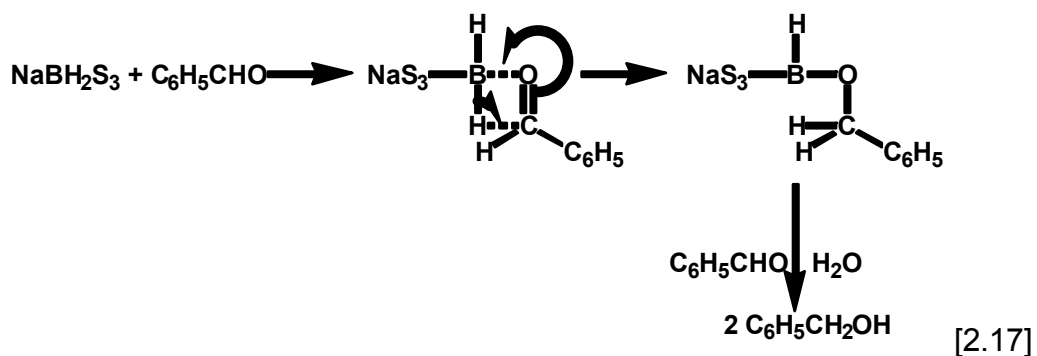
Le réactif de Lalancette est en fait le borohydrure de sodium sulfuré. Ce produit fut développé dans les années 60 à l'Université de Sherbrooke par Lalancette comme agent réducteur utilisé en chimie organique. C'est une poudre blanche et jaunâtre stable à la température de la pièce mais très hygroscopique. La structure de la molécule est démontrée à la figure 2.5.



**Figure 2.5** Le borohydrure sulfuré

Dans une série d'article sur le sujet, Lalancette décrit la synthèse du produit ainsi que ses applications pour réduire les aldéhydes, les cétones, les oximes et les composés azotés (26-32). Le pouvoir réducteur du  $\text{NaBH}_2\text{S}_3$  se situe entre celui de l'hydrure de lithium et d'aluminium ( $\text{LiAlH}_4$ ) et le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), le  $\text{LiAlH}_4$  étant le plus puissant (33). Robert et al. ont été les premier à décrire l'application de ce produit au domaine des pâtes et papiers (33). En effet, on cite que les réactions de réduction des aldéhydes et des cétones pourrait se

révéler particulièrement utile pour réduire ces chromophores qui sont présents dans la lignine. Ces réactions sont illustrées par les réaction 2.17 et 2.18.



On révèle également que la blancheur optimale atteinte en utilisant le réactif de Lalancette est obtenue en utilisant un temps de réaction court (20 minutes), une faible consistance (7.5 %), une faible température (50°C) et une concentration élevée du réactif (2 %). Dans ces conditions, des gains de blancheur de 8 points ISO ont été observés. L'utilisation de ce réactif a également permis de réduire la teinte jaune du papier (CIE b\*) de 2.8 points.

Le seul problème relié à l'utilisation du  $\text{NaBH}_2\text{S}_3$  est son aptitude à capter l'eau. En présence d'eau, le produit s'hydrolyse pour former de l'acide borique et un mélange de substances inorganiques selon la réaction 2.19.

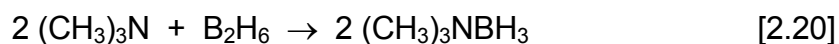


Afin de préserver la stabilité du produit, celui-ci est donc manipulé sous atmosphère d'azote sèche.

#### **2.2.2.4 Les boranamines : le *tert*-butylamine-borane ( $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\cdot\text{BH}_3$ ou TBAB ) et le borane-ammoniac ( $(\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3)$ ou BA )**

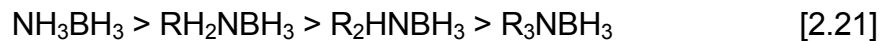
Les boranamines sont des complexes qui comportent un groupement fonctionnel borane ( $-\text{BH}_3$ ) ainsi qu'un groupement fonctionnel amine primaire ( $\text{NH}_2\text{R}$ ), secondaire ( $\text{NHR}_2$ ) ou tertiaire ( $\text{NR}_3$ ). Plusieurs complexes de boranamines sont commercialement disponibles mais leur usage comme agent réducteur est beaucoup moins répandu que celle des borohydrures et ce malgré le fait qu'on connaisse ce type de composé depuis assez longtemps (34). La littérature fait très peu état de l'utilisation des boranamines. Leurs principales utilisations se retrouvent dans la fabrication de matériaux réfractaires composites ainsi que dans la formulation de certains détachants pour les polymères vinyliques (35,36).

Le premier complexe de boranamine fut préparé à partir du diborane et du triméthylamine par Burg et Schlesinger selon l'équation suivante:

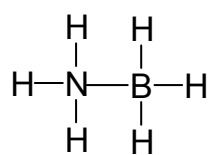


Hutchins et al. rapportent que les boranamines les plus simples peuvent être produit à grande échelle. La grande majorité des boranamines aliphatiques sont des solides cristallins de couleur blanche qui sont stables à la température ambiante. Ces produits sont très peu affectés par la présence d'air ou d'humidité. Les boranamines dérivés des amines primaires et secondaires peuvent être thermiquement instables à des températures généralement supérieures à 70°C. Les produits de réaction obtenus dans ces conditions sont l'hydrogène et l'aminoborane correspondant. Les boranamines sont également solubles et peu réactif dans une grande variété de solvants incluant l'eau, ce qui est une qualité essentielle pour envisager leur utilisation dans le domaine des pâtes et papiers.

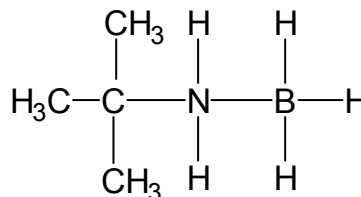
Les boranamines sont des agents réducteurs doux et sélectifs des fonctions aldéhydes et cétones (34,37). Le pouvoir réducteur des boranamines est fonction du complexe aminé auquel est relié le groupement fonctionnel borane. L'ordre de réactivité est décrit par l'équation 2.21.



À partir de toutes les considérations ci-dessus, nous avons sélectionné deux agents réducteurs du type boranamines : le *tert*-butylamine-borane ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>·BH<sub>3</sub> ou TBAB ) et le borane-ammoniac ( (NH<sub>3</sub>·BH<sub>3</sub>) ou BA ). Andrews rapporte que ces deux produits sont les membres les plus réactifs de la famille des boranamines (37). Ces produits possèdent à notre avis toutes les qualités nécessaires pour réduire les groupements carbonyles de la lignine. La figure 2.6 illustre les molécules choisies.



borane-ammoniac



*tert*-butylamine-borane

**Figure 2.6** Les boranamines sélectionnées

### 2.2.3 Le blanchiment en deux stades

Il est aujourd'hui généralement reconnu par le milieu papetier que l'application du blanchiment séquentiel est souvent préférable au blanchiment de la pâte en un seul stade. L'utilisation du blanchiment séquentiel permet entre autre de faire des économies substantielles dans le cas des séquences utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium (14). Dans le cadre de cette étude, seuls les nouveaux agents réducteurs proposés (BA et TBAB) seront évalués à l'intérieur d'une séquence de blanchiment. Le but du blanchiment multistade fixé par cette étude est, non pas d'optimiser les conditions de blanchiment, mais bien de vérifier si l'utilisation des nouveaux agents réducteurs permet d'obtenir des gains de blancheurs supplémentaires pour améliorer la blancheur finale. Lors d'études précédentes avec des agents réducteurs, il fut démontré que l'ordre des séquences de blanchiment peut effectivement avoir un effet sur la blancheur finale du papier (14,38,39). Afin de déterminer si nous sommes en présence d'un tel cas, le blanchiment séquentiel sera effectué de deux manières : une séquence oxydante suivie d'une séquence réductrice puis une séquence réductrice suivie d'une séquence oxydante. Ainsi, les séquences qui seront évaluées pour les deux réducteurs sont :

- 1) Peroxyde-BA (PBA)
- 2) BA-Peroxyde (BAP)
- 3) Peroxyde-TBAB (PT)
- 4) TBAB-Peroxyde (TP)

Les conditions utilisées pour les agents réducteurs seront les meilleures conditions obtenues lors des blanchiment en un seul stade alors que pour les stade de blanchiments à l'aide du peroxyde d'hydrogène, les conditions devraient simuler le plus possible les procédés industriels . Le blanchiment multistade permettra aussi possiblement de répondre à certaines questions soulevées par l'utilisation des nouveaux réducteurs et d'effectuer des comparaison avec d'autre type de blanchiment séquentiel .

### **2.3 Propriétés optiques et colorimétriques**

Étant donné que l'étude du blanchiment de la pâte thermomécanique est le but essentiel de cette étude, il est primordial de discuter des propriétés optiques du papier. La lumière est au centre des propriétés optiques et colorimétriques du papier. C'est elle qui est principalement responsable du jaunissement mais c'est également elle qui nous permet de mesurer ces propriétés. La présente section permettra de mieux comprendre ces propriétés et de quelle façon elle sont mesurées.

#### **2.3.1 La blancheur**

La blancheur est une des propriétés optiques mesurables du papier. Un des principaux problèmes avec la pâte mécanique est sa blancheur. L'oeil humain perçoit les couleurs par un mécanisme relativement compliqué. Pour que la couleur d'un objet puisse être reconnue par l'oeil, il est essentiel que l'objet soit éclairé par une source de lumière. En effet, la couleur de cet objet est déterminée par la longueur d'onde de la lumière absorbée et réfléchié par l'objet en question. La blancheur ISO que l'on mesure sur le papier est en fait une mesure de l'intensité de la lumière réfléchié à 457 nm sur le papier. Cette mesure est également un des standards accepté par l'industrie papetière. Il est ici important de mentionner que la couleur perçu par l'oeil humain résulte toutefois d'une

combinaison de toutes les réflexions obtenues sur toute l'étendue du spectre électromagnétique (40).

### 2.3.2 Les coordonnées de couleurs

Le système de mesure des couleurs le plus accepté de nos jours est le système de la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) (15). Les mesures de couleur à l'aide du système de la CIE sont très simples et s'effectuent en utilisant un colorimètre possédant trois filtres de couleurs différentes. Un filtre rouge (filtre 9 = 700 nm), un filtre vert (filtre 10 = 500 nm) et un filtre bleu (filtre 11 = 450nm). Les coordonnées de couleur selon le système standard de la CIE sont définies par les variables  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Ces variables peuvent être calculées à l'aide des valeurs des réflectances mesurées avec les trois filtres utilisés sur le colorimètre. Les équations utilisées pour calculer les valeurs de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  sont les suivantes:

- 1) Luminosité ( $L^*$ ) :

$$L^* = [(116) ( Y/100)^{1/3}] -16 \quad [2.22]$$

où  $Y$  = Réflectance mesurée avec le filtre 10 =  $R_{F10}$

- 2) Teinte du vert au rouge ( $a^*$ )

$$a^* = 500[(X/98.041)^{1/3}-(Y/100)^{1/3}] \quad [2.23]$$

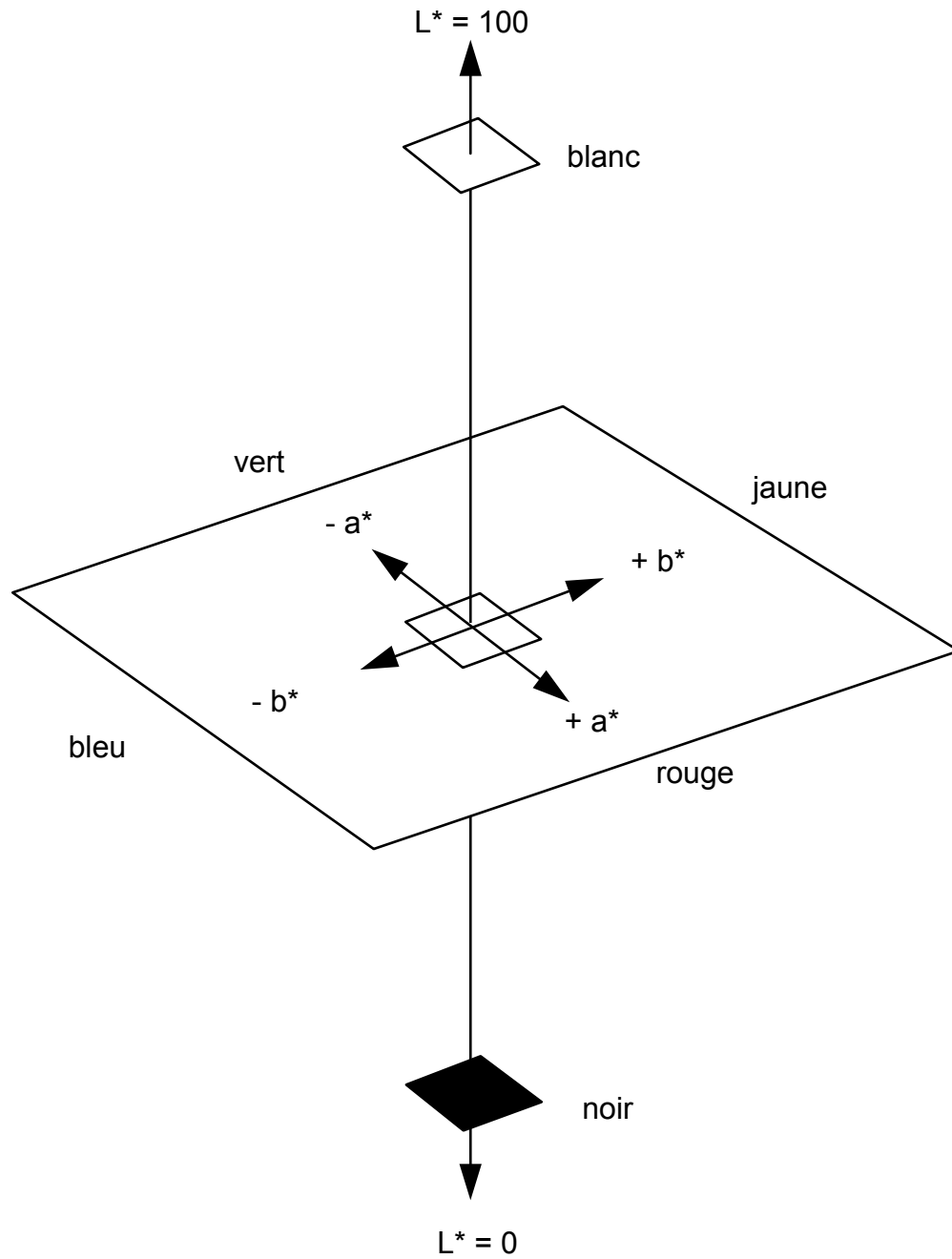
où  $X = (0.782 R_{F9} + 0.198 R_{F11})$

- 3) Teinte du bleu au jaune ( $b^*$ )

$$b^* = 200[(Y/100)^{1/3} - (Y/118.103)^{1/3}] \quad [2.24]$$

où  $Z = 1.181 R_{F11}$

Les trois coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  peuvent être représentées grace à un système d'axes simple tel que démontré par la figure 2.7. Sur ce graphique, le plan horizontal représente les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  qui sont respectivement les variations du vert au rouge et du bleu au jaune. Dans le cadre de cette étude, une attention particulière sera portée à la coordonnée  $b^*$  car c'est la valeur qui nous donnera le meilleur indice sur le jaunissement du papier. Idéalement, les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  doivent avoir une valeur le plus près possible de 0. Finalement, sur ce graphique, l'axe vertical représente la luminosité,  $L^*$ , qui varie du noir au blanc. Pour l'étude de la blancheur, de manière standard, c'est la blancheur ISO qui servira à décrire la blancheur du papier.



**Figure 2.7** Coordonnées de couleur CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$

### 2.3.3 Les systèmes de mesure

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'usage des pâtes thermomécaniques à haut rendement est limité à certaines applications particulières dû à la présence d'une quantité élevée de lignine dans ce type de papier. Celle-ci est responsable de la perte de blancheur rapide que l'on peut observer lorsque ces papier sont exposés à la lumière. En effet, la lignine est porteuse de plusieurs chromophores qui sont des groupement chimiques qui absorbent la lumière et qui confère une teinte jaune au papier. La figure 2.8 illustre un modèle de la lignine de bois mou. Comme on peut le constater sur cette figure, la lignine possède de nombreux chromophores dont des groupements hydroxyles de type phénoliques, des groupements  $\alpha$ -carbonylés, des liaisons  $\beta$ -aryles éthers (aussi appelées  $\beta$ -O-4) et des structures aldéhydiques et cétoniques. Toutes ces structures sont partiellement ou entièrement responsables du phénomène de jaunissement tel que le confirme un bon nombre d'études (42,43,44).

**Figure 2.8** Modèle de la lignine de bois mou (41)

Afin d'évaluer l'effet des boranamines sur le papier, deux techniques spectroscopiques sont utilisées couramment. Il s'agit de la spectroscopie UV-

Visible et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces deux techniques nous permettront de mieux comprendre les changements qui se sont produits dans le papier et de quelle manière les chromophores de la lignines ont été modifiés par l'action des produits chimiques.

### **2.3.3.1 La spectroscopie UV-Visible**

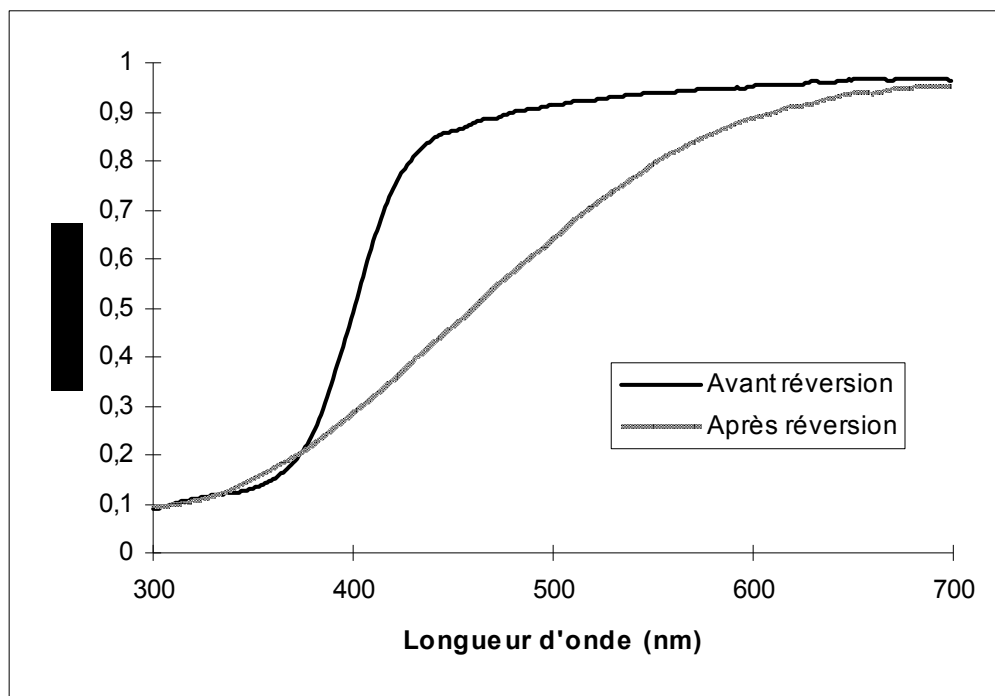
Comme nous l'avons déjà mentionné, la mesure de la blancheur ISO est effectuée en mesurant la mesure de la réflectance à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 457 nm. Bien que cette mesure soit la norme acceptée par l'industrie, celle-ci est déficiente pour expliquer tous les phénomènes photochimiques qui se produisent lorsque le papier est exposé à la lumière (45).

Pour mieux comprendre l'effet des produits chimiques de blanchiment, il est donc nécessaire d'utiliser une technique plus sensible pour mieux voir quels sont les chromophores qui sont affectés par les réactions chimiques de blanchiment. La spectroscopie UV-visible est une de ces techniques qui permet d'évaluer les changements chimiques qui se produisent lors du blanchiment. Cette technique nous permet également d'évaluer la cinétique des réactions de réversion de blancheur. En effet, c'est grâce aux propriétés de la lumière diffuse et à la théorie de Kubelka-Munk que l'on peut apprendre beaucoup sur la chimie des chromophores du papier.

Le phénomène de jaunissement du papier est un phénomène de surface (46). Lorsque le papier est exposé à la lumière, la surface du papier devient jaune. Ceci indique un changement au niveau de la structure chimique même du papier. Ces changements peuvent être observés à l'aide des spectres de réflectance pris dans la région de l'UV-visible (300 à 700 nm). Essentiellement, la théorie de Kubelka-Munk énonce que la réflectance se définit comme étant le rapport entre la lumière réfléchie et la lumière incidente à la surface d'un corps qui a la propriété de diffuser la lumière. Ainsi, en mesurant le flux de lumière réfléchie, il est donc

possible de connaître la concentration des chromophores dans le milieu diffusant. Pour que cette théorie soit valide, il est essentiel que les chromophores soient uniformément distribués à la surface de la matière et que les échantillons sur lesquels on mesure la réflectance soient assez épais afin que la lumière incidente ne passe pas complètement au travers de l'échantillon.

La figure 2.9 illustre les spectres de réflectance obtenus pour une pâte thermomécanique avant et après réversion de la blancheur. On peut constater la modification chimique du papier sur presque toute l'étendue du spectre entre 300 et 700 nanomètres. Ce graphique nous permet donc également d'expliquer pourquoi la mesure de la blancheur à une seule longueur d'onde (457 nm) est un mauvais indicateur de tous les changements chimiques se produisant au sein même de la structure de la lignine.



**Figure 2.9** Spectres de réflectance du papier fait de PTM avant et après réversion

Selon la théorie de Kubelka-Munk, la réflectance est directement reliée à la concentration des chromophores. Ces valeurs sont reliées entre elles par la fonction de rémission,  $F(R_\infty)$ , de Kubelka-Munk.

$$F(R_\infty) = K / S = (1-R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad [2.25]$$

où  $K$  = coefficient d'absorption de la lumière

$S$  = coefficient de diffusion de la lumière

$R_\infty$  = réflectance mesurée

Cette fonction n'est toutefois valable que pour des échantillons suffisamment épais. La valeur du coefficient d'absorption de la lumière ( $K$ ) à une longueur d'onde donnée est à son tour directement proportionnelle à la concentration des chromophores tel que démontré par l'équation 2.26.

$$K = 2 \varepsilon C \quad [2.26]$$

où  $K$  = coefficient d'absorption de la lumière

$\varepsilon$  = coefficient d'extinction de Beer-Lambert

$C$  = concentration du chromophore

Cette valeur est donc particulièrement importante car c'est elle que nous devons calculer pour comprendre les changements se produisant dans le papiers sur la gamme des longueurs d'onde déjà mentionnées. C'est à partir des spectres de réflectance obtenus que nous mesurerons les changements des coefficients d'absorption ( $\Delta k$ ). Ainsi, si on peut mesurer le changement de coefficient d'absorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible équipé d'une sphère intégrante, on peut associer directement ce changement à un changement de concentration des chromophores.

Puisque l'on travaille avec le papier et que la réversion est un phénomène de surface, la concentration des chromophores ne sera donc pas uniforme dans toute l'épaisseur de la feuille. Il n'est pas possible dans ces conditions de calculer le rapport K/S. Les coefficient K et S seront donc mesurés séparément sur des feuilles de papier minces dont le grammage devra se situer autour de 10 g/m<sup>2</sup> afin de déterminer la valeur du coefficient d'absorption de la lumière. Ainsi, la valeur de K nous est donnée par l'équation 2.27.

$$K = [ S * (1 - R_{\infty})^2 ] / (2 R_{\infty}) \quad [2.27]$$

La valeur de S est obtenue à l'aide de l'équation 2.28:

$$S = \frac{1}{b} \left( \frac{R_{\infty}}{1 - R_{\infty}} \right) \ln \left[ R_{\infty} \left( \frac{1 - R_{\infty} R_o}{R_{\infty} - R_o} \right) \right] \quad [2.28]$$

Dans cette équation,  $R_o$  représente la réflectance mesurée sur une matière parfaitement non réfléchissante et  $b$  représente le grammage de la feuille. Comme une matière parfaitement non réfléchissante n'existe pas, on utilise un corps noir. Les corps noirs typiquement utilisés possèdent une réflectance de 0,4%, il est donc nécessaire d'effectuer une correction. Cette correction est donnée par l'équation 2.29.

$$R_o = \frac{R_w - R_w R_b}{w - R_b - w R_b (R_w - R)} \quad [2.29]$$

où  $R_w$  = réflectance mesurée d'une feuille sur un fond blanc de réflectance connue.

$w$  = réflectance mesurée du fond blanc

$R_b$  = réflectance mesurée du corps noir

$R$  = réflectance mesurée d'une feuille sur le corps noir.

En termes simples, pour mesurer le coefficient d'absorption de la lumière, il faut d'abord prendre les spectres de réflectance sur un fond blanc de réflectance connue et ensuite sur un fond noir également de réflectance connue. À l'aide des formules que nous venons de voir, il faut ensuite calculer la valeur de  $K$  à chacune des longueurs d'onde. On doit ensuite évaluer le changement de la valeur de  $K$  ( $\Delta K$ ) de sa valeur initiale en fonction du temps d'irradiation du papier à l'intérieur d'un réacteur photochimique. L'étude de  $\Delta K$  en fonction du temps nous permet ensuite de déterminer les constantes de vitesses réactionnelles et le facteur pré-exponentiel des équations cinétiques. Cette étude permettra donc de déterminer

quel agent de blanchiment aura l'effet le plus stabilisant sur la blancheur des pâtes à haut rendement.

### **2.3.3.2 La spectroscopie FTIR**

Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est utilisée d'une façon qualitative afin d'observer les modifications des chromophores. Cette étude ne peut être que qualitative car la composition du papier n'est pas uniforme, ainsi, nous vérifierons la modification des structures carbonyles et la perte d'aromaticité. Deux régions spectrales nous intéressent particulièrement. Il s'agit de la région se situant plus spécifiquement autour de  $1739\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux structures carbonyles et de la région autour de  $1509\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux structure benzéniques de la lignine (47). L'augmentation de la bande carbonyle est une indication claire de l'oxydation des chromophores de la lignine et la diminution de la bande à  $1509\text{ cm}^{-1}$  est aussi un bon indice de la perte d'aromaticité. Pour les nouveaux agent de blanchiment, les spectres FTIR permettront de voir si le mécanisme de réversion de la blancheur est similaire.

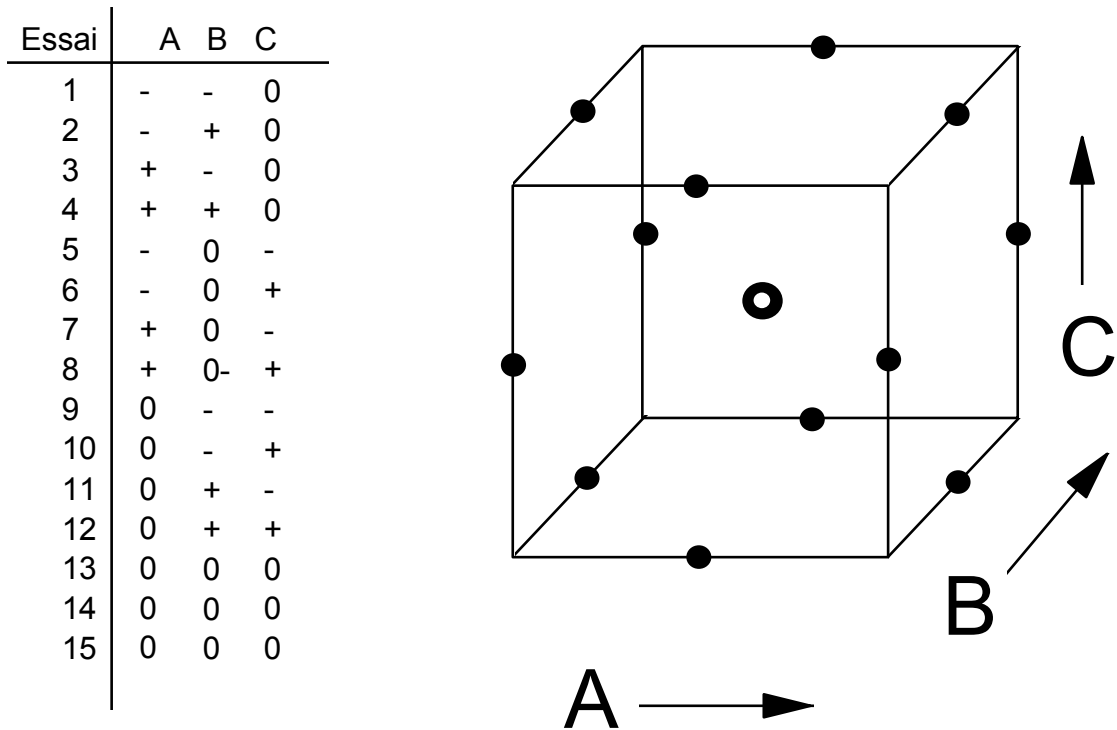
## **2.4 Le plan expérimental d'essai**

À la base, le design expérimental est une approche scientifique permettant à un chercheur d'acquérir des connaissances sur un procédé et de déterminer les variables qui affectent les réponses étudiées (48). Le design permet d'identifier les facteurs critiques tout en minimisant la variabilité de la réponse et ce en effectuant le maintien du nombre d'essais à un minimum. La présente section nous permettra donc d'expliquer le plan expérimental d'essai et de comprendre de quelle manière les résultats de notre étude seront traitées par l'analyse des surfaces de réponse.

### **2.4.1 Plan statistique de "Box-Behnken"**

Le design de modélisation Box-Behnken permet de développer un modèle à trois niveaux qui permet d'estimer les effets linéaires, les effets quadratiques ainsi que toutes les interactions linéaires de deux facteurs. Son principal désavantage est qu'il est plutôt fastidieux à effectuer, ainsi l'étude de 3 facteurs nécessitera 15 expériences. Pour notre étude, nous étudierons les facteurs temps de rétention, pH et charge de l'agent de blanchiment. Les réponses étudiées seront la blancheur ISO et la coordonnée CIE  $b^*$ . L'utilisation d'un tel plan expérimental d'essai nous permettra d'obtenir des équations de prédiction qui représentent un modèle mathématique du comportement des réponses étudiées (blancheur ISO et coordonnée  $b^*$ ) en fonction des variables choisies (temps, pH et charge de produit chimique). Ainsi, la blancheur ISO et la coordonnée  $b^*$  sont des variables dépendantes et nos trois facteurs étudiés sont des variables indépendantes.

Afin de procéder à un plan statistique d'essai en laboratoire, il est important de choisir les limites à l'intérieur desquelles nous voulons évaluer l'effet des variables indépendantes car le modèle obtenu ne sera valide qu'à l'intérieur de ces paramètres. Les limites seront alors codées à l'aide de valeurs -1, 0, et 1 pour en simplifier le traitement. Les valeurs -1 et 1 représentent les deux limites extrêmes à l'intérieur du design et la valeur 0 représente la valeur centrale du paramètre étudié. Lors d'un tel plan expérimental d'essai, le point central pour tous les paramètres est effectué trois fois afin de minimiser les erreurs expérimentales. De plus, afin d'éviter les erreurs répétitives, les essais sont randomisés pour être effectués dans un ordre aléatoire. Graphiquement, ceci peut être représenté à l'intérieur d'une boîte tel que démontré sur la figure suivante:



**Figure 2.10** Design expérimental Box-Behnken (48)

Afin d'interpréter les résultats, un programme d'analyse statistique sera utilisé pour obtenir les équations de modélisation mathématiques et comprendre les relations existantes entre les variable dépendantes (les réponse) et les variables indépendantes (les facteurs étudiés). Une équation de régression multiple sera donc déterminée pour chaque réponse étudiée et cette équation permettra de prédire le comportement de la réponse en fonction des variables indépendantes. Les équations obtenues auront la forme suivante:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \varepsilon_i \quad [2.30]$$

La variable Y représente la réponse étudiée et les variables  $\beta_0$  à  $\beta_k$  représentent les coefficients du modèle mathématique placés devant les variables indépendantes ou leurs interactions  $x_{i1}$  à  $x_{ik}$ . Ces valeurs x sont appelées les

valeurs explicatives du modèle, elles peuvent être des termes linéaires, quadratiques ou être le fruit de l'interaction des variables indépendantes étudiées. Le terme  $\varepsilon_i$  représente quant à lui l'erreur aléatoire. Cette erreur permet de compenser pour les fluctuations de la réponse Y ou pour des variables explicatives qui n'ont pas été incluses dans le modèle.

Comme le but de cette étude vise à optimiser les conditions de blanchiment des nouveaux agents réducteurs en fonction des variables étudiées, les équations de modélisation obtenues nous permettront de tracer les surfaces de réponses. L'idée de base associée à la méthodologie des surfaces de réponse et au design expérimental est de vérifier si on peut trouver un point optimum pour la réponse à l'intérieur des limites que nous avons imposées aux variables indépendantes.

#### **2.4.2 Le coefficient de corrélation**

Le coefficient de corrélation  $r$  permet de déterminer si l'équation de régression obtenue peut-être utilisée pour prédire les résultats. Plus le coefficient de corrélation est près de 1 ou -1 selon la pente de la droite de régression, plus le modèle est fiable. Si le coefficient de corrélation est près de 0 il n'y a aucune corrélation entre les variable dépendantes et indépendantes.

## CHAPITRE 3

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

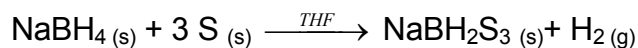
#### 3.1 Plan expérimental

Le principal but fixé par cette étude est d'explorer le potentiel de blanchiment de nouveaux agents réducteurs. Ainsi, 3 agents réducteurs de blanchiment seront expérimentés: Le borohydrure de sodium sulfuré ou réactif de Lalancette, et les deux complexes du type borane. Le plan expérimental d'essais comporte plusieurs étapes:

- 1) Synthèse du réactif de Lalancette.
- 2) Étude des blanchiments réducteurs à l'aide d'un plan expérimental statistique.
- 3) Étude cinétique de la réversion de blancheur des pâtes thermomécaniques blanchies par les nouveaux agents réducteurs.

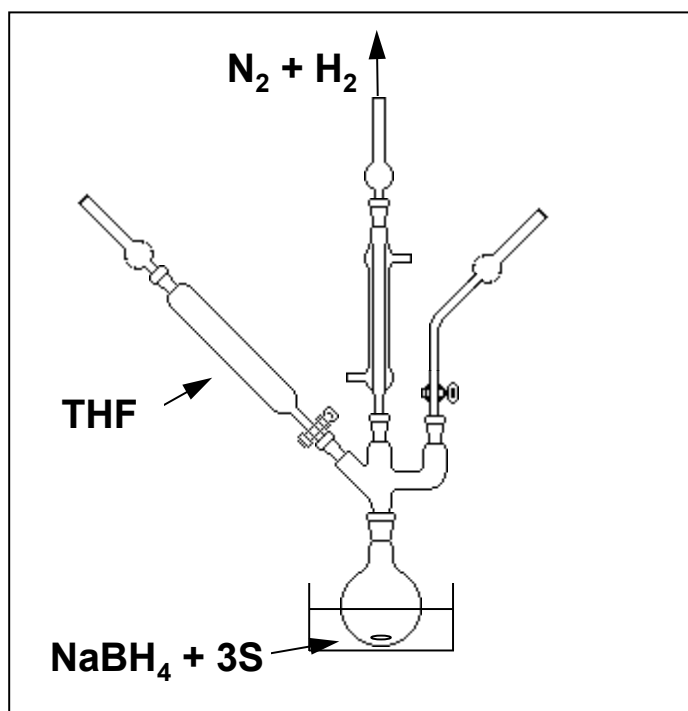
#### 3.2 Synthèse du réactif de Lalancette

Le borohydrure de sodium en présence de soufre en quantité stoechiométrique réagit à la température ambiante dans le tétrahydrofurane (THF). La réaction est la suivante (33):



La synthèse est effectuée à partir de 13.4 g d'un mélange (3 soufre pour 1 borohydrure) disponible commercialement (Aldrich Chemical Company, Inc.). La

première étape consiste à sécher le THF et l'éther de pétrole (fraction 40-60°C) sur du sulfate de magnésium anhydre suivi d'un passage sur tamis moléculaire. Les deux solvants sont ensuite séchés à l'aide d'hydrure de sodium la veille de la synthèse et sont gardés ainsi jusqu'à la synthèse. La figure 1 illustre le montage utilisé pour la synthèse. Au cours de l'expérience, le montage doit être gardé sous atmosphère d'azote sec.



**FIGURE 3.1.** Montage utilisé pour le réactif de Lalancette

Dans une boîte à gants, 25 mL de THF anhydre est ajouté au mélange réactionnel et on laisse réagir pour soixante minutes. En maintenant le produit de réaction sous atmosphère anhydre, on procède à l'évaporation sous vide du THF à l'aide d'un évaporateur rotatif maintenu à une température d'environ 50°C. Cette étape est critique car il faut évaporer tout le THF présent dans le mélange réactionnel.

Le produit de réaction est maintenant un liquide brunâtre tirant sur le jaune. Ce liquide est filtré sur büchner dans la boîte à gant sous atmosphère d'azote. Le

filtre utilisé doit avoir une porosité suffisante pour permettre une filtration rapide. L'éther de pétrole est utilisé pour rincer le ballon de réaction ainsi que pour laver le solide qui se dépose sur le filtre. Le produit final est une poudre jaune pâle qui peut se conserver quelques semaines si l'échantillon est entreposé dans des conditions totalement anhydres. Théoriquement, le produit devrait être utilisé moins de 10 heures après sa synthèse afin d'éviter sa décomposition.

### **3.3 Les méthodes de blanchiment**

#### **3.3.1 Prétraitement de la pâte**

La pâte utilisée pour cette étude est une pâte thermomécanique composée de sapin baumier (*Abies Balsamea*) et d'épinette noire (*Picea mariana*) dans un rapport 1:3. Afin d'éliminer les ions métalliques les plus nuisibles comme le fer, le manganèse et le cuivre, la pâte est traitée avant le blanchiment à l'aide d'un agent chélatant, le DTPA (sel pentasodique de l'acide diéthylène-triaminepentaacétique, Aldrich Chemical Company Inc.). Ainsi, 25 g de pâte anhydre (base sèche) sont traités avec 0.25% de DTPA suivi de 15 minute d'agitation à 60°C et à 3% de consistance pour homogénéiser le milieu réactionnel. La consistance est ensuite ramenée à 20% à l'aide d'une filtration et d'un pressage. Tout le prétraitement est effectué dans l'eau déminéralisée.

### 3.3.2 Blanchiment en un stade

Des blanchiment au peroxyde, au borohydrure de sodium et à l'hydrosulfite ont été effectués dans le but de comparer avec les nouveaux agents réducteurs proposés. Dans la présente section, nous présenterons les conditions utilisés pour ces blanchiments. Les conditions utilisées pour les trois autres agents réducteurs proviennent directement du plan expérimental obtenu à l'aide du design Box-Behnken. Le tableau 3.1. illustre les trois conditions étudiées et les valeurs codées pour chacune de ces variables discrètes. Ce tableau constitue la clef d'interprétation du tableau 3.2 qui nous montre le plan expérimental. Ce plan fut conçu à l'aide du logiciel d'analyse statistique STATGRAPH. Tous les blanchiments sont effectués à une consistance de 5% afin de faciliter les comparaisons et l'interprétation des résultats. La température est fixée à 60°C pour les nouveaux réducteurs.

Tableau 3.1 Correspondance avec les valeurs codées

Valeur codées	pH	Temps (min)	Charge (%)
1	10	90	1,5
0	7	60	1,0
-1	4	30	0,5

Tableau 3.2 Plan expérimental

Essai	pH	Temps	Charge
1	-1	0	1
2	0	0	0
3	-1	1	0
4	1	0	-1
5	1	-1	0
6	0	1	1
7	1	0	1
8	1	1	0
9	0	0	0
10	0	0	0
11	-1	-1	0
12	0	1	-1
13	0	-1	1
14	-1	0	-1
15	0	-1	-1

### 3.3.2.1 Blanchiment au peroxyde (P)

La liqueur de blanchiment utilisée est une solution de peroxyde de sodium contenant du silicate de sodium, du sulfate de magnésium et de l'hydroxyde de sodium. Les quantités nécessaires de chacun des produits sont calculées en fonction du poids anhydre de pâte blanchie. Ainsi, pour le silicate de sodium nous utilisons 3% (w/w), pour le sulfate, 0.05% (w/w) et finalement 3% (w/w) d'hydroxyde de sodium. La charge de peroxyde est fixées à 2% pour les blanchiments en un seul stade, tout comme pour les blanchiments séquentiels.

La liqueur de blanchiment est ensuite mélangée à la pâte dans un sac de plastique où l'on procède à une trituration. Le pH de la liqueur de blanchiment est ajusté à 11 avec de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium selon le cas. Le sac est ensuite vidé de son air et scellé. On le place ensuite dans un bain

thermostaté à 70°C pendant deux heures. À la fin du temps de rétention au bain, on prélève un aliquot pour mesurer le pH final ainsi que pour doser la quantité de peroxyde résiduel. La solution initiale de peroxyde ainsi que le peroxyde résiduel sont dosés selon la norme CPPA (J.16).

La pâte est ensuite diluée pour amener sa consistance à 1%. Afin d'arrêter la réaction de blanchiment et de stabiliser la blancheur, on neutralise le peroxyde résiduel à un pH de 5.5 avec du métabisulfite de sodium. On peut ensuite filtrer le tout pour ramener cette pâte à une consistance de 20%. Cette pâte servira à fabriquer les feuilles standards.

### **3.3.2.2 Blanchiment au borohydrure de sodium (B)**

La liqueur de blanchiment utilisée est constituée d'un mélange de borohydrure de sodium 12% et d'hydroxyde de sodium 40%. La charge est de 1% de borohydrure sur la pâte anhydre. La consistance utilisée est de 5% dans le but de comparer avec les agents réducteurs étudiés. La température de blanchiment est de 60°C et le temps de rétention au bain est de 30 min. Le pH initial est fixé à 11 puis ramené à 5.5 avec de l'acide sulfurique après la sortie du bain et la dilution à 1% de consistance. Le tout est finalement filtré pour ramener la pâte à une consistance de 20%.

### **3.3.2.3 Blanchiment à l'hydrosulfite (Y)**

Dans le cas de l'hydrosulfite de sodium, il faut établir la pureté de l'agent de blanchiment. On peut doser l'hydrosulfite à l'aide de la norme CPPA (J.17).

Le blanchiment est effectué en maintenant le pH initial à 5.5 en utilisant de l'acide sulfurique. Afin d'éviter la décomposition de l'hydrosulfite, le blanchiment est effectué sous atmosphère d'azote. La charge utilisée est de 1%, la consistance est de 5% et la température est de 60°C.

#### **3.3.2.4 Blanchiment avec le réactif de Lalancette (L)**

Le borohydrure sulfuré ayant tendance à s'hydrolyser rapidement en présence d'humidité, l'addition de l'agent de blanchiment est effectué sous sa forme solide. On procède à l'addition du produit après avoir ajusté le pH selon la valeur prévue par les divers essais du plan expérimental du tableau 3.2. L'addition se fait sous atmosphère d'azote et on commence à calculer le temps de rétention dès que l'ajout est terminé. On constate immédiatement un léger dégagement gazeux qui se termine pendant la trituration. Après la sortie du bain, on mesure le pH de la liqueur résiduelle mais on ne neutralisera pas à un pH de 5.5 après la dilution à 1% dans le cadre de cette étude afin de voir l'effet du produit seul, sans autre interférence. La pâte est finalement filtrée et préparée pour les feuilles standards.

#### **3.3.2.5 Blanchiment avec le borane-ammoniaque (BA)**

Une solution à 0.7% de borane-ammoniaque est préparée pour ce blanchiment et l'addition du produit est effectuée à l'air libre. On procède ensuite de la même façon que pour le réactif de Lalancette en ce qui concerne la trituration et les autres étapes du blanchiment.

### **3.3.2.6 Blanchiment avec le *tert*-butylamine borane (TBAB)**

Une solution à 5% de *tert*-butylamine borane est préparée pour ce blanchiment. La procédure de blanchiment est ensuite identique à ce qui est décrit précédemment (pour L et BA). On constate ici que la liqueur de blanchiment pour le TBAB est plus concentrée que pour le blanchiment avec le borane-ammoniaque

### **3.3.3. Les blanchiments multistades**

Pour mieux comprendre l'effet des nouveaux agents de blanchiment qui ont démontré leur potentiel d'utilisation, nous procédons à des essais en séquences de blanchiment avec les séquences suivante: PBA, BAP, PTBAB et TBABP. Chacun des stades de blanchiment est effectué de la façon décrite dans les sections précédentes. La condition de blanchiment choisie pour les stades BA et TBAB sont les meilleures conditions de la modélisation obtenues du design expérimental. Il est important de noter que le but de l'étude des séquences de blanchiment n'était pas d'optimiser ces séquences de blanchiments mais bien de vérifier si l'utilisation des nouveaux agents réducteur permettait d'obtenir des gains de blancheur supplémentaire. Ces conditions seront plus approfondies dans le chapitre suivant traitant des résultats. Le pH de ces deux stades a donc été fixé à 4 et la charge à 1.5% pour un temps de rétention au bain à 60°C de 90 minutes. Entre les deux stades de blanchiment, il faut prélever un échantillon de 8 g de pâte anhydre pour vérifier le degré de blancheur des feuilles après un stade.

Après un stade, la consistance est ramenée à 1% puis la pâte est neutralisée au métabisulfite à un pH de 5.5 dans le cas d'une séquence initiale de peroxyde (P). La pâte est alors filtrée pour obtenir une consistance d'environ 20%. Le pH est ensuite ajustée en fonction de la séquence qui suit et la procédure recommence pour le second stade. Aucune neutralisation de la liqueur de blanchiment n'est

effectué après les stades BA ou TBAB pour nous permettre de bien comprendre l'effet des nouveaux agents réducteurs sur la pâte.

### **3.4 Formation des feuilles et mesure des propriétés papetières**

#### **3.4.1 Fabrication des feuilles**

La formation des feuilles pour les mesures des propriétés papetières est accomplie sur une formette anglaise standard selon la norme CPPA C.5. 2 feuilles de 4 g sec sont également faites pour les mesures optiques et 2 feuilles minces de 0.2 g sont aussi faites pour les études cinétiques de la réversion de blancheur dans le domaine de l'UV-Visible. Les feuilles sont ensuite entreposées et conditionnées selon la norme CPPA A.4.

#### **3.4.2 Mesures des propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques mesurées au cours de l'étude sont la longueur de rupture, la résistance à la déchirure et la résistance à l'éclatement. Tous les essais furent fait selon les normes CPPA. Ces tests ont été effectués dans le but de vérifier que les agents étudiés n'affectaient pas les propriétés physiques du papier. Les résultats sont disponibles à l'annexe 1.

#### **3.4.3 Mesures des propriétés optiques**

Les propriétés optiques que nous avons étudiées sont la blancheur ISO et les coordonnées de couleur CIE L\*a\*b\*. Les mesures sont effectués à l'aide du Technibrite (modèle TB-1C), de la corporation Technidyne. Les principes de mesures furent expliqués dans le chapitre précédent.

### **3.5 Mesures spectroscopiques par UV-Visible**

#### **3.5.1 Vieillissement accéléré du papier**

Avant de faire l'étude cinétique, on fait vieillir les feuilles minces et les feuilles standards pour les mesures des propriétés optiques à l'aide d'un réacteur photochimique. Les feuilles sont installées sur le support de manière à les faire jaunir sur le côté toile. Les feuilles minces sont découpées en carrés de 5 cm par 5 cm et on doit choisir les feuilles ayant la plus haute uniformité possible. Standard E4 P

### **3.5.2 Utilisation du spectrophotomètre UV-Visible**

Les mesures de spectroscopie dans la région de l'ultraviolet-visible sont faites sur un appareil de la compagnie Varian, modèle Cary-3. Les spectres sont mesurés sur le côté toile des échantillons à l'aide d'une sphère intégrante. On mesure les spectres de 300 à 700 nanomètres sur un fond blanc fabriqué de polymère inerte, le halon, et sur une chambre noire cylindrique dont la réflectance connue est de 0.4%. Les spectres obtenus permettront de calculer les variations du coefficient d'absorption de la lumière ( $\Delta K$ ) selon la méthode décrite au chapitre précédent.

### **3.6 Mesures spectroscopiques par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Système 2000 de la compagnie Perkin-Elmer. Une fonction d'apodisation triangulaire et une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  furent utilisées. Chaque spectre présenté dans cette étude est le résultat de la moyenne de 30 balayages avec une lecture à tous les  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Une technique d'échantillonnage pour les mesures sur le papier fut développée afin d'étudier les changements possibles des structures chromophores. Celle-ci consiste à prendre le spectre en transmission directe d'une feuille mince ( $10 \text{ g/m}^2$ ) qui a été pressé sur une presse hydraulique à dix tonnes pendant deux minutes. Le résultat donne un pastille de papier qui est translucide, sans interférence d'un autre support. La région de l'infrarouge moyen de  $4000$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$  est la partie spectrale d'intérêt.



## **CHAPITRE 4**

### **DISCUSSION ET RÉSULTATS**

#### **4.1 Présentation des résultats**

En accord avec les principaux objectifs définis dans le chapitre 1, le chapitre 4 traite des effets du blanchiment réducteur à l'aide des nouveaux agents de blanchiment proposés. Dans un premier temps, l'effet du blanchiment en un seul stade sur les propriétés optiques (blancheur ISO et  $b^*$ ) sera discuté à la section 4.2. La section 4.3 présentera les résultats obtenus pour les essais de blanchiment multistades effectués à l'aide des meilleures conditions obtenues pour les blanchiments en un seul stade. Finalement, les sections 4.4, 4.5 et 4.6 traiteront respectivement des modifications chimiques observées par spectroscopie lors de la réversion de blancheur, de l'effet du blanchiment sur certaines propriétés mécaniques, et des perspectives d'utilisations futures des nouveaux agents de blanchiment proposés.

#### **4.2 Résultats des blanchiment en un seul stade**

Les résultats des divers blanchiments effectués avec les nouveaux agents réducteurs proposés seront décrits dans cette section. Dans la première partie, la synthèse du réactif de Lalancette sera discutée de même que les résultats obtenus lors de son utilisation en tant qu'agent réducteur de blanchiment. Par la suite, les résultats des essais de blanchiment fait avec le borane-ammoniac (BA) et le *tert*-butylamine borane (TBAB) seront présentés.

## 4.2.1 Blanchiment avec le réactif de Lalancette

### 4.2.1.1 Synthèse du réactif de Lalancette

La synthèse du réactif de Lalancette a été effectuée avec succès. Un rendement réactionnel de près de 100% a été obtenu. Ce rendement très élevé s'explique par la présence de tétrahydrofurane trappé avec le solide obtenu. Ceci est démontré par la présence des bandes d'élongation carbone-hydrogène dans la région spectrale située entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre FTIR du produit obtenu. Ce spectre est visible à la figure 2.1. L'absence de bande importante dans la région de 2300  $\text{cm}^{-1}$  confirme que tout le borohydrure de sodium utilisé au départ pour faire la réaction a été transformé. Finalement, l'apparition d'un bande à 930  $\text{cm}^{-1}$  confirme la formation d'un lien entre le bore et le soufre.

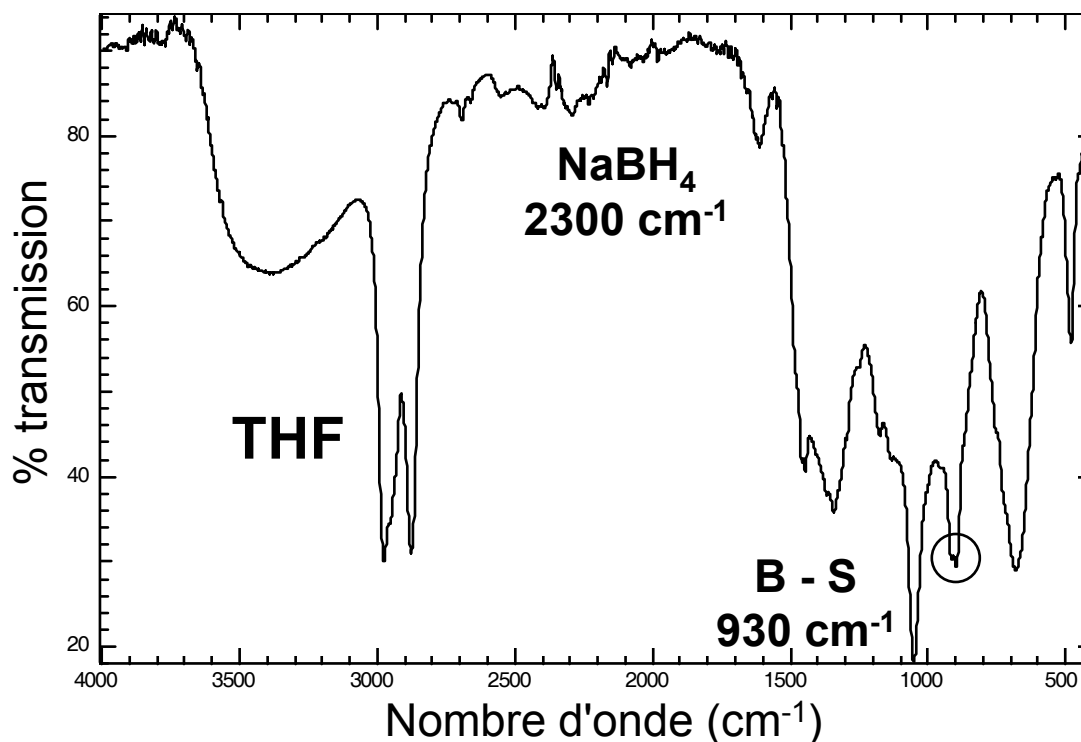
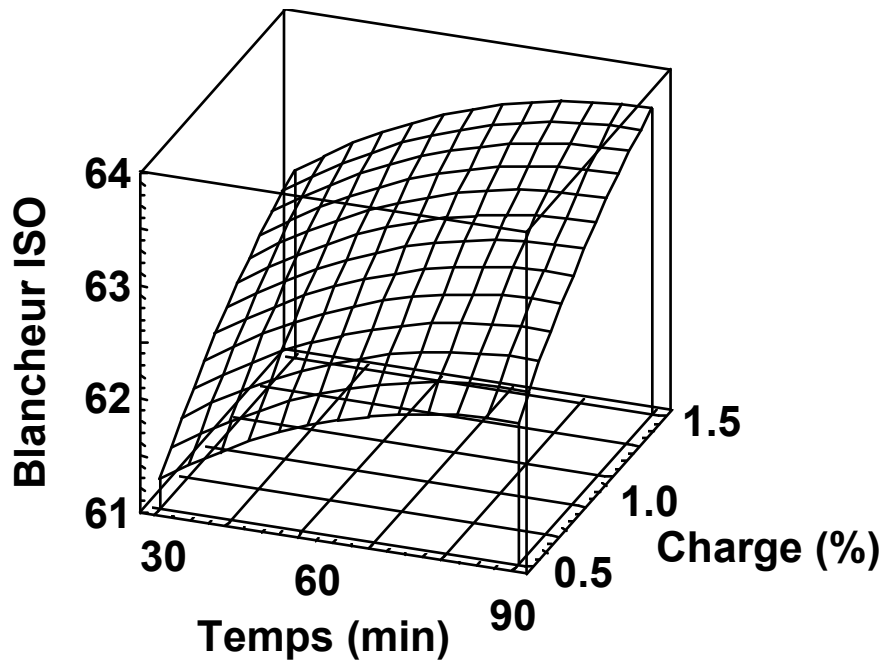


Figure 4.1 Spectre FTIR du réactif de Lalancette

### 4.2.1.2 Détermination des conditions réactionnelles du réactif de Lalancette

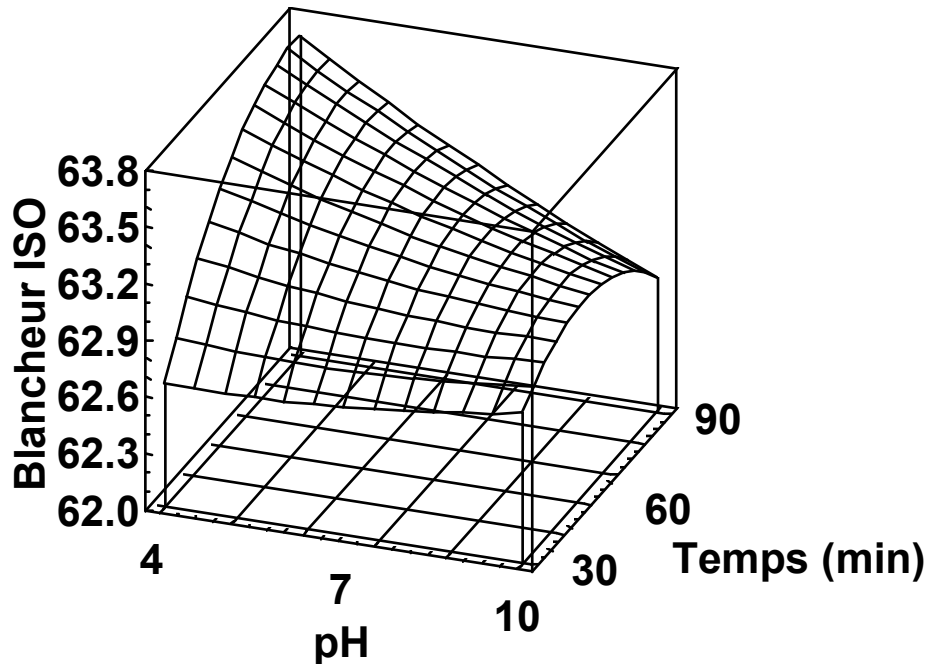
La planification des essais de blanchiment à l'aide d'un plan expérimental d'essai permet d'obtenir les équations mathématiques qui décrivent l'effet des variables indépendantes sur la réponse étudiée représentée par la variable dépendante. Nous avons ainsi obtenu un modèle mathématique permettant de déterminer la valeur de la blancheur et de la coordonnée de couleur CIE  $b^*$  en tout point à l'intérieur des limites fixées pour chacune des conditions étudiées (pH, charge et temps de réaction). Il est également important de mentionner que les modèles proposés ne sont valide qu'à l'intérieur de ces limites et qu'il n'est pas permis d'extrapoler à l'extérieur du modèle. Les équations mathématiques obtenues permettent de tracer les surfaces de réponse et de visualiser ainsi l'effet de deux variables indépendante étudiée, la troisième étant ,en général, maintenue à sa valeur optimum.

Les résultats du plan expérimental proposé pour le réactif de Lalancette ont permis d'obtenir les surfaces de réponse illustrées par les figures 4.2 à 4.4. Dans un premier temps , la figure 4.2 illustre l'effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur. Le meilleur gain de blancheur fut obtenu lorsque le pH se situait à 4, nous avons donc fixé cette variable indépendante à 4 avant de tracer la surface de réponse. Ceci nous permet de constater qu'à pH 4, plus le temps de blanchiment et la charge de borohydrure sulfuré sont élevés, meilleure est la blancheur obtenue. À l'inverse, plus le temps de blanchiment et la charge sont faibles, moins le gain de blancheur est important.



**Figure 4.2** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur (pH fixé à 4)

De la même façon, si on maintient la variable indépendante de la charge chimique à sa valeur la plus élevée de 1.5%, on peut aussi vérifier l'effet du pH et du temps de réaction sur la blancheur. La figure 2.3 illustre donc ces conditions expérimentales et nous permet de constater que la réaction de blanchiment est beaucoup plus efficace en milieu acide qu'en milieu alcalin à condition que le temps de réaction soit élevé. En effet, les gains de blancheurs sont plus importants en milieu acide qu'en milieu alcalin lorsque le temps de réaction proposé est de 90 minutes, toutefois un temps de réaction trop court de 30 minutes ne semble pas donner de résultats probants, quel que soit le pH utilisé. On peut donc conclure qu'en milieu acide, les temps de réaction plus long sont plus favorables pour obtenir de meilleurs gains de blancheur. Ce n'est pas le cas en milieu alcalin où le temps de réaction ne semble qu'avoir peu d'effet.



**Figure 4.3** Effet du temps et du pH sur la blancheur ISO (Charge = 1.5%)

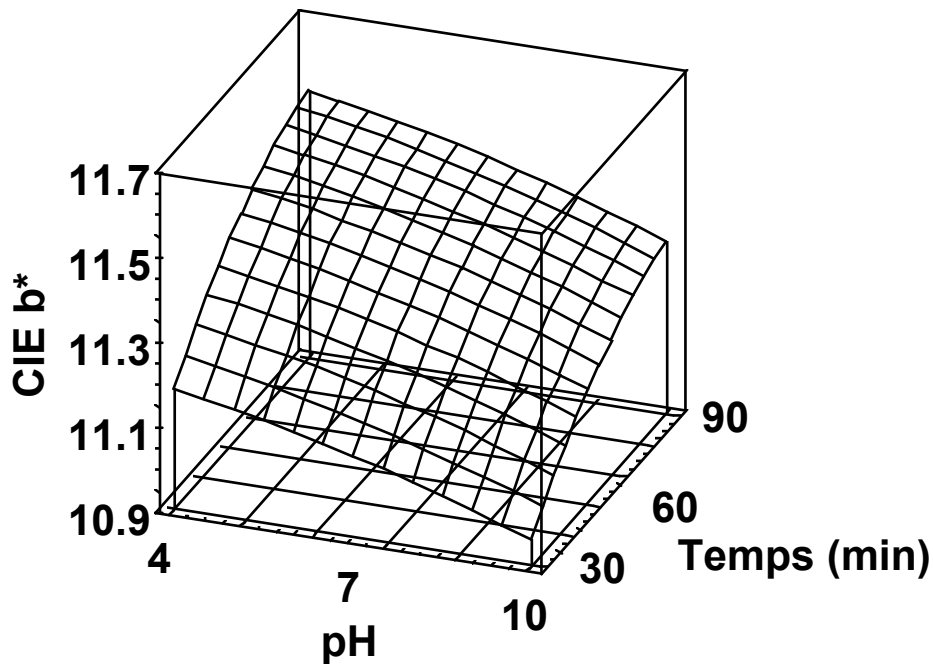
L'équation en valeurs codées qui décrit ce modèle mathématique de la blancheur et qui permet de prédire la blancheur est la suivante:

$$\text{Blancheur ISO} = 62,7133 + 0,62 C + 0,2275 T - 0,28 \text{ pH} * T \quad [4.1]$$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,8870 et la variable dépendante peut être prédite dans un intervalle de confiance de 95%.

En ce qui concerne le modèle mathématique qui permet de décrire la coordonnée de couleur  $b^*$ , la surface de réponse est illustrée à la figure 4.4. Cette figure illustre l'effet du temps et du pH sur la teinte jaune qui est donnée par la valeur de la coordonnée CIE  $b^*$ . Pour ce graphique, la charge de produit chimique a été fixée à 1,5%, soit la condition ayant donné le meilleur gain de blancheur. La première constatation nous est possible de faire est que la plus faible valeur de  $b^*$ , qui correspond à la plus faible teinte jaune, est obtenu en milieu alcalin à court temps de réaction, ce qui va à l'encontre des conditions les plus favorables pour obtenir la

meilleure blancheur. À l'inverse, on observe également qu'en milieu acide, à temps de réaction élevé, la valeur de  $b^*$  est plus élevée. Ceci nous pose donc un sérieux problème car le blanchiment du papier ne doit pas se faire en négligeant la teinte jaune. Normalement l'obtention d'une meilleure blancheur devrait se faire tout en diminuant la teinte jaune du papier et non le contraire.



**Figure 4.4** Effet du pH et du temps sur la coordonnée CIE  $b^*$  (Charge = 1.5%)

L'équation de prédiction obtenue pour la coordonnée de couleur  $b^*$  est la suivante:

$$\text{CIE } b^* = 11,3 + 0,125T + 0,11375\text{pH} + 0,07375C^2 - 0,06375 T^2 + 0,05T \cdot C + 0,02625C \quad [4.2]$$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,9780 et la variable dépendante peut être prédite dans un intervalle de confiance de 95%.

Afin de résumer les résultats obtenus pour le réactif de Lalancette, le tableau 4.1 indique les meilleures conditions prédites par le modèle pour optimiser la

blancheur ou la coordonnée CIE  $b^*$ . Il est important d'observer que les conditions de blanchiment choisies ne permettent que d'optimiser une seule réponse à la fois. Ainsi, un temps de blanchiment plus long et un pH acide favorisent un meilleur gain de blancheur. Un temps de blanchiment plus court et un pH alcalin permettent de leur côté de diminuer la valeur de  $b^*$ . De plus à partir des valeurs obtenues pour la blancheur ISO et pour la coordonnée de couleur CIE  $b^*$ , on constate que même dans les conditions les plus favorables, les gains obtenus ne sont que marginaux.

**Tableau 4.1** Conditions de blanchiment proposées pour le borohydrure sulfuré.

	Contrôle	Blancheur ISO	CIE $b^*$
pH		4	10
Temps (min)		90 min	30 min
Charge (%)		1,5	1,5
Blancheur ISO	60,9	63,9	62,8
CIE $b^*$	11,60	11,55	10,98

#### 4.2.1.3 Effet du borohydrure sulfuré sur la réversion de blancheur

À partir des spectres de réflectance mesurés sur fond blanc et fond noir au cours de la réversion de blancheur, à différents intervalles de temps, les spectre de variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde ont été calculés. Ceci est illustré par la figure 4.5. Le type de spectre obtenu est caractéristique des modifications induites par la réversion photochimique du papier. Afin de comprendre les phénomènes de formation des chromophores qui se produisent sur la lignine lors de la réversion, il faut observer la modification dans le temps de la bande d'absorption située à 420 nm. Sur cette figure, on constate que le plus court temps de réversion, qui correspond à 20 min, nous donne la plus faible valeur de  $\Delta K$  à cette longueur d'onde. La plus haute valeur de  $\Delta K$  est obtenue lorsque le temps de réversion est le plus long. Les autres courbes sur la figure 4.5 ne sont démontrées que pour permettre de constater l'évolution dans le temps de la bande à 420 nm. Cette région spectrale peut être attribuée à la

formation d'*ortho*-quinones, une structure chimique résultant du vieillissement photochimique de la lignine. C'est donc l'étude de cette bande d'absorption en fonction du temps de réversion qui nous permet de déterminer les équations cinétiques de vieillissement du papier.

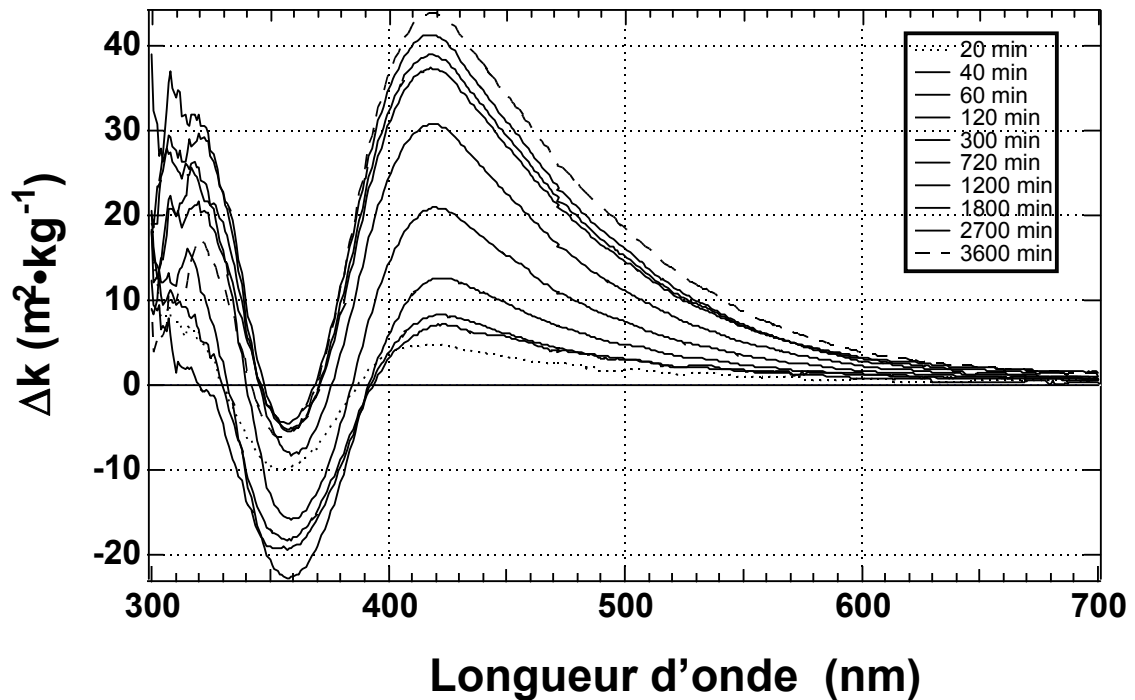
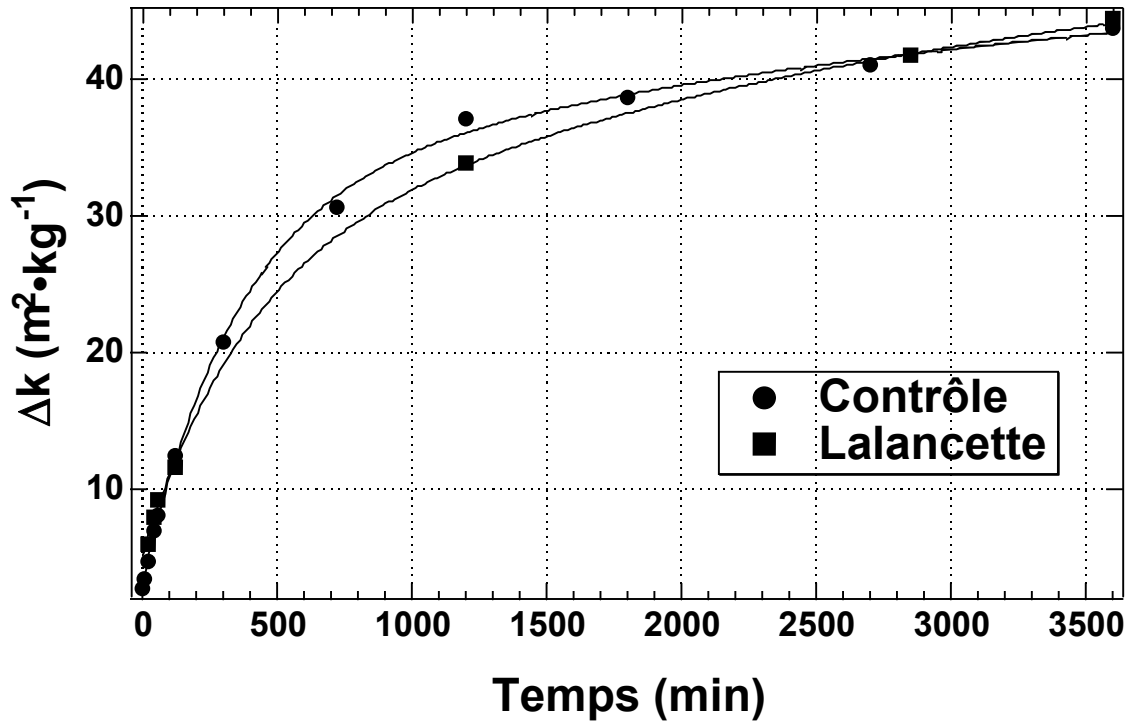


Figure 4.5 Variation de  $k$  à chacune des longueurs d'onde

La figure 4.6 représente donc la courbe de vieillissement accéléré du papier fabriqué à partir de la pâte thermomécanique écrue, blanchie à l'aide du réactif de Lalancette que nous avons synthétisé. La figure montre également la courbe pour la pâte écrue non blanchie afin de faciliter la comparaison entre les deux. La première observation que l'on peut faire est que la valeur de  $\Delta k$  tend vers des valeurs très rapprochées l'une de l'autre. La deuxième constatation possible concerne la forme des courbes obtenues. On peut voir graphiquement que les deux courbes sont très similaires, par conséquent, elles auront donc des équations cinétiques qui se ressemblent beaucoup.



**Figure 4.6** Étude cinétique pour le réactif de Lalancette à 420 nm.

L'équation qui exprime le mieux les courbes de vieillissement du papier à 420 nm est une double exponentielle ayant la forme suivante:

$$k(t) = k^{\infty} - A_1 e^{-c_1 t} - A_2 e^{-c_2 t} \quad [4.3]$$

Le tableau 4.2 présente les valeurs des différentes constantes de vitesses ainsi que les facteurs pré-exponentiels  $A_1$  et  $A_2$  pour la pâte écrue et le papier blanchi à l'aide du réactif de Lalancette. On peut constater par l'analyse de ces valeurs que les constantes de vitesses et les valeurs des facteurs pré-exponentiels sont très rapprochées dans un cas comme dans l'autre.

**Tableau 4.2** Étude cinétique, valeurs des constantes réactionnelles

	$k^\infty$ (m <sup>2</sup> /kg)	$A_1$ (m <sup>2</sup> /kg)	$c_1$ (min <sup>-1</sup> )	$A_2$ (m <sup>2</sup> /kg)	$c_2$ (min <sup>-1</sup> )	$A_1 + A_2$ (m <sup>2</sup> /kg)
Contrôle	50.1	18.4	.00028	28.8	.0029	47.2
Lalancette	52.0	25.9	.00033	21.0	.0026	46.9

La principale conclusion à tirer de cette comparaison entre la PTM écrue et la PTM blanchie à l'aide du réactif de Lalancette, est que le borohydrure de sodium sulfuré (réactif de Lalancette) a très peu d'influence sur la réversion de blancheur du papier, les résultats obtenus étant pratiquement identiques.

#### **4.2.1.4 Conclusions sur le réactif de Lalancette**

À la suite de toutes les observations effectuées lors des essais de blanchiment avec le réactif de Lalancette, plusieurs conclusions peuvent être effectuées. Bien qu'il fut possible de blanchir une pâte thermomécanique avec ce dernier et de trouver des conditions optimales de blanchiment, les résultats obtenus n'apportent pas d'amélioration significative pour justifier une utilisation exhaustive de ce produit dans le domaine papetier. En outre, la meilleure condition de blanchiment en milieu acide conduit à l'apparition d'une teinte jaune plus prononcée que lors d'un blanchiment dans des conditions alcalines.

Au niveau de la réversion de blancheur, le réactif de Lalancette n'a démontré aucune aptitude à inhiber le jaunissement. Aucune amélioration de la vitesse de jaunissement ou de la valeur maximale de la variation du coefficient d'absorption n'a permis de conclure à un changement significatif.

Le manque d'efficacité du borohydrure de sodium sulfuré peut s'expliquer d'une façon relativement simple. Le réactif de Lalancette est en fait un agent réducteur très puissant. En présence d'eau, l'hydrolyse du produit est pratiquement spontanée, le borohydrure sulfuré se décompose ce qui empêche sa réaction complète avec la lignine. La réaction d'hydrolyse entre donc en compétition directe

avec la réaction de blanchiment. Comme cette dernière est la plus lente des deux, il en résulte un faible gain de blancheur.

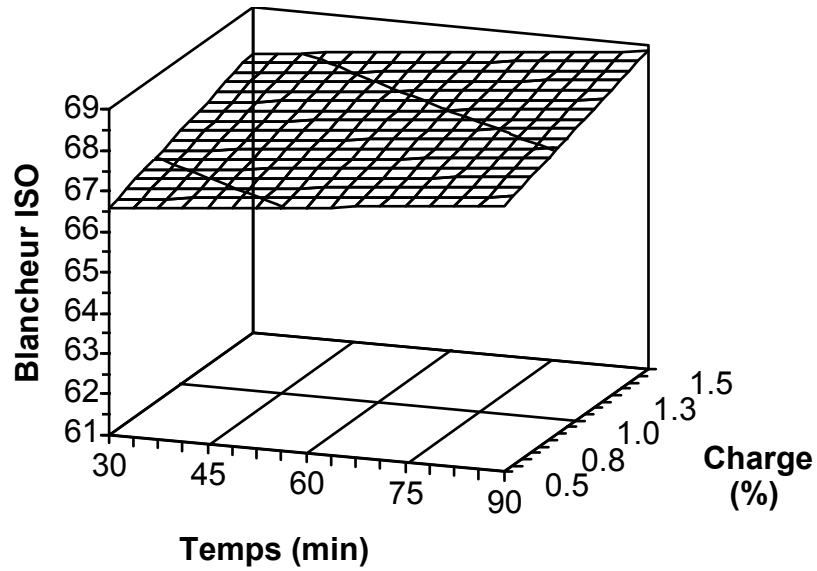
Les recherches que nous avons effectuées sur le réactif de Lalancette ainsi que les échecs obtenus ont toutefois permis d'identifier d'autres agents réducteurs plus doux, et plus sélectifs pour parvenir à la réduction des aldéhydes et des cétones (37). Afin de continuer l'étude du blanchiment réducteur à l'aide de dérivés du bore, le borane-ammoniac et le *tert*-butylamine borane ont donc été sélectionnés.

#### **4.2.2 Blanchiment avec le borane-ammoniac (BA)**

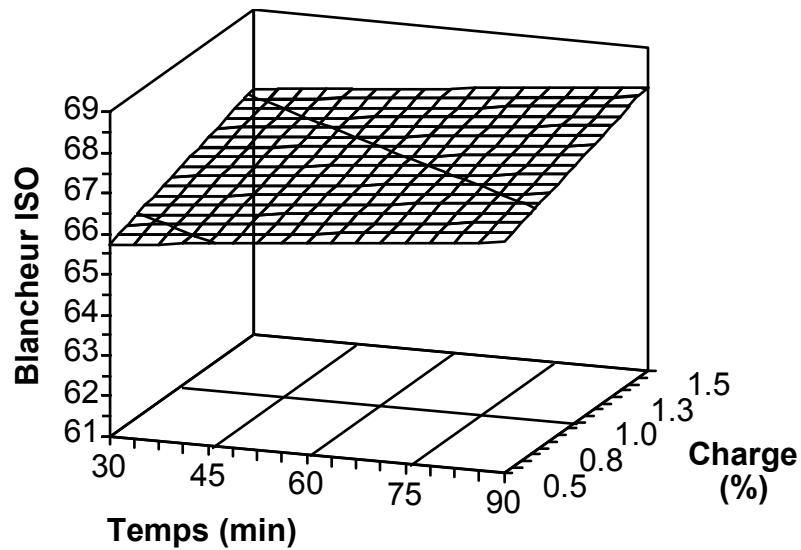
De la même façon que pour le réactif de Lalancette, l'optimisation des conditions de blanchiment pour le borane ammoniac a été effectuée à l'aide d'un plan expérimental d'essai. Nous avons ainsi obtenu un modèle mathématique permettant de déterminer la valeur de la blancheur et de la coordonnée de couleur CIE  $b^*$  en tout point à l'intérieur des limites fixées pour chacune des conditions étudiées (pH, charge et temps de réaction). Rappelons une autre fois que le modèle de prédiction proposé n'est valide qu'à l'intérieur des limites fixées par les conditions expérimentales.

##### **4.2.2.1 Détermination des conditions réactionnelles du borane-ammoniac**

Les résultats du plan expérimental proposé pour le borane-ammoniac ont permis d'obtenir les surfaces de réponse illustrées par les figures 4.7 à 4.10. Les figures 4.7 et 4.8 illustrent l'effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur obtenue. Pour la figure 4.7, le pH a été fixé à 4 et pour la figure 4.8, le pH a été maintenu à 10. Les deux figures ont été tracées à la même échelle afin de visualiser plus facilement les différences entre les deux conditions de pH mentionnées. La première constatation qu'il soit possible de faire est que quel que soit le pH utilisé, une charge de produits chimiques élevée associée à un temps de réactions long sont les conditions les plus favorables pour un blanchiment efficace.



**FIGURE 4.7** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur (pH = 4)



**FIGURE 4.8** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur (pH = 10)

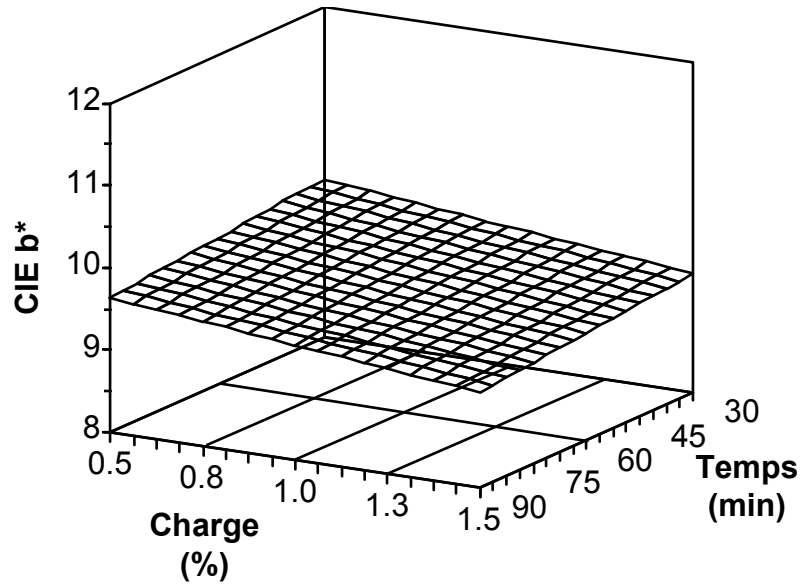
L'analyse de ces figures nous permet également de constater que la blancheur maximale est obtenu en milieu acide. En effet, on remarque qu'en milieu acide on obtient un point de blancheur de plus qu'en milieu alcalin.

L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la blancheur et qui permet de prédire la blancheur est la suivante:

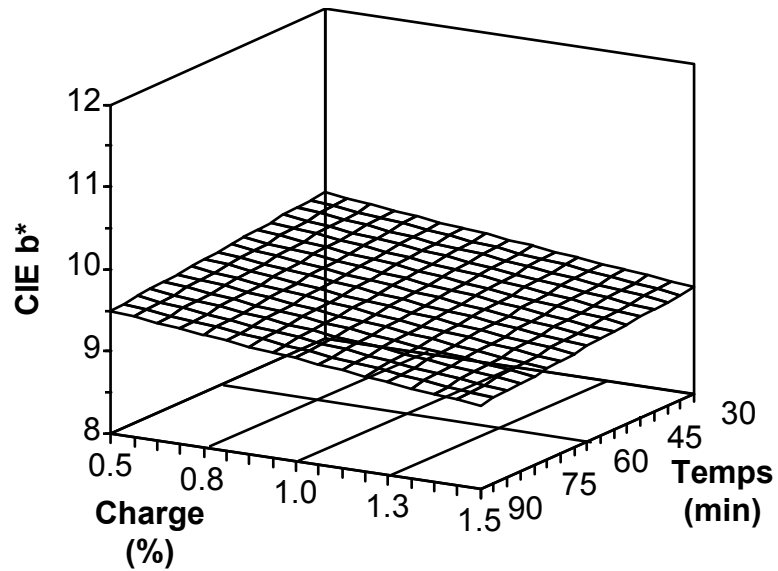
$$\text{Blancheur ISO} = 67,2933 - 0,4150\text{pH} + 0,4850\text{T} + 0,6525\text{C} \quad [4.4]$$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,9263 et la variable dépendante peut être prédite dans un intervalle de confiance de 95%. Le coefficient de corrélation étant relativement élevé, ceci indique une bonne reproductibilité des résultats pour ce type d'essai.

En ce qui concerne le modèle mathématique qui permet de décrire la coordonnée de couleur  $b^*$ , les surfaces de réponse sont illustrées aux figures 4.9 et 4.10. Ces figures illustrent l'effet de la charge et du temps de réaction à pH constant sur la teinte jaune qui est donnée par la valeur de la coordonnée CIE  $b^*$ . Pour la figure 4.9, le pH est maintenu à 4 alors que pour la figure 4.10, le pH est maintenu à 10. La première constatation qu'il nous est possible de faire est que la plus faible valeur de  $b^*$ , qui correspond à la plus faible teinte jaune, est obtenue à l'aide d'une charge de produit chimique élevée associée à un temps de réaction long, tout comme pour le blanchiment. On peut également observer qu'en milieu acide comme en milieu alcalin la valeur finale de la coordonnée CIE  $b^*$  obtenue se situe autour de 9. Le borane-ammoniac démontre donc un potentiel sérieux comme agent de blanchiment car il permet d'améliorer la blancheur des PTM tout en diminuant la teinte jaune du papier.



**FIGURE 4.9** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur ( pH = 4 )



**FIGURE 4.10** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la coordonnée CIE b\* ( pH = 10 )

L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la coordonnée de couleur  $b^*$  est la suivante:

$$\text{CIE } b^* = 9.4633 - 0,0725\text{pH} - 0,14\text{T} - 0,24\text{C} \quad [4.5]$$

L'analyse de cette équation nous permet aussi de constater que la charge de produit chimiques de par son coefficient le plus élevé est le facteur le plus significatif ayant un effet sur la réponse étudiée.

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,9542 et la variable dépendante peut être prédite à l'intérieur d'un intervalle de confiance de 95%.

### **4.2.3 Blanchiment avec le *tert*-butylamine borane (TBAB)**

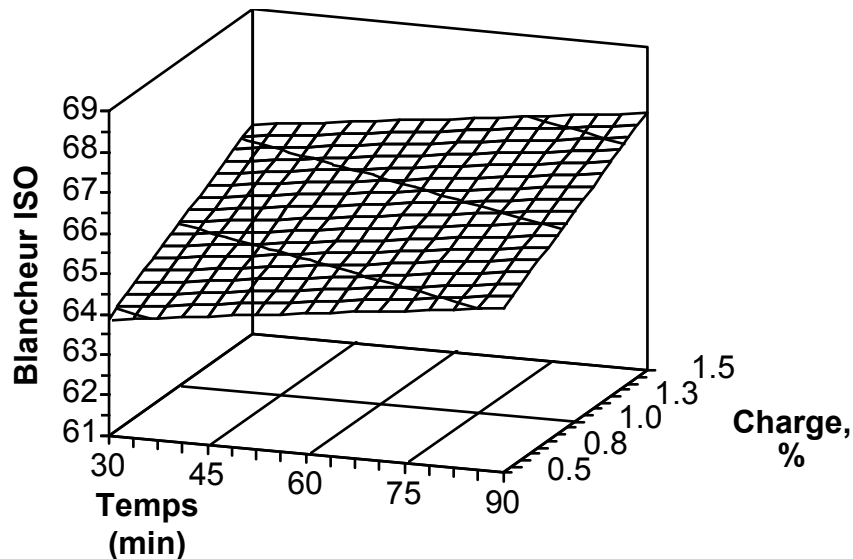
#### **4.2.3.1 Détermination des conditions réactionnelles du *tert*-butylamine borane**

Les résultats du plan expérimental proposé pour le *tert*-butylamine borane ont permis d'obtenir les surfaces de réponse illustrées par les figures 4.11 à 4.13 La figure 4.11 illustre l'effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur obtenue le pH ayant été fixé à 7. On peut constater encore une fois qu'un temps de réaction long ainsi qu'une charge de produit chimique élevée favorise l'augmentation de la blancheur. Il est important ici de mentionner que même si le pH a été fixé à 7 pour tracer la surface de réponse, c'est en milieu acide que les gains de blancheur les plus importants ont été observés.

L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la blancheur et qui permet de prédire la blancheur est la suivante:

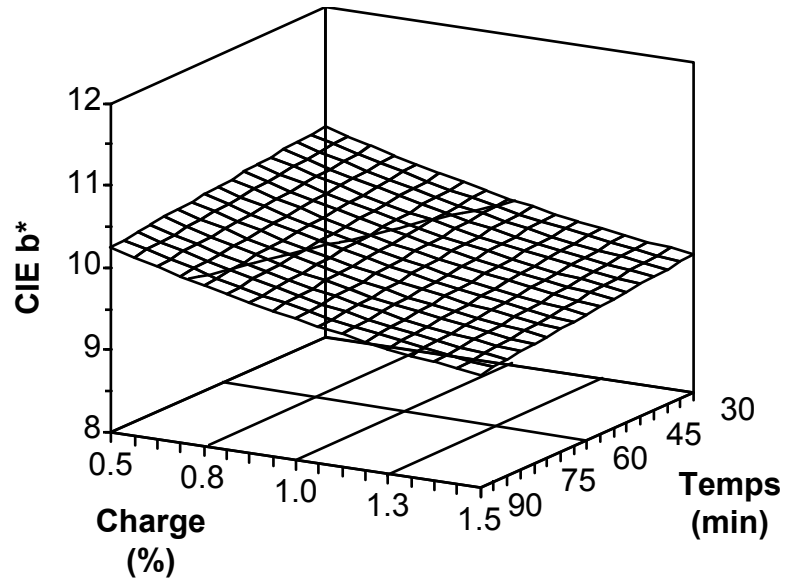
$$\text{Blancheur ISO} = 65,6167 + 1,1463 \text{ C} + 0,5975 \text{ T} \quad [4.6]$$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,8864 et la variable dépendante peut être prédite à l'intérieur d'un intervalle de confiance de 95%.

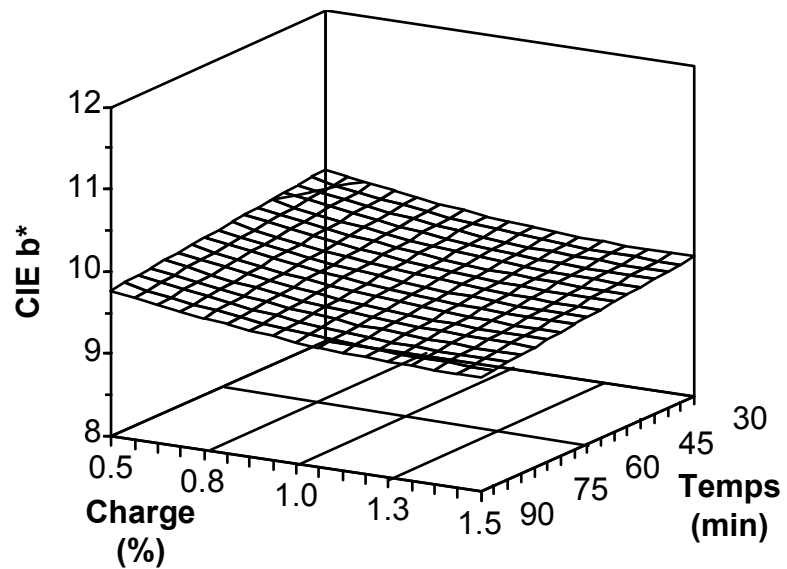


**FIGURE 4.11** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur ( pH = 7 )

Les surfaces de réponse illustrées aux figures 4.12 et 4.13 démontrent le modèle mathématique qui permet de décrire la coordonnée de couleur  $b^*$ . Ces figures illustrent l'effet de la charge et du temps de réaction à pH constant sur la teinte jaune qui est donnée par la valeur de la coordonnée CIE  $b^*$ . Pour la figure 4.12, le pH est maintenu à 4 alors que pour la figure 4.13, le pH est maintenu à 10. La première constatation qu'il nous est possible de faire est que la plus faible valeur de  $b^*$  est obtenue à l'aide d'une charge de produit chimique élevée associée à un temps de réaction long. On peut également observer qu'en milieu acide comme en milieu alcalin la valeur finale de la coordonnée CIE  $b^*$  obtenue se situe autour de 9. Le *tert*-butylamine borane démontre donc un potentiel sérieux comme agent de blanchiment car il permet d'améliorer la blancheur des PTM tout en diminuant la teinte jaune du papier, tout comme le borane-ammoniac.



**FIGURE 4.12** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la coordonnée CIE b\* ( pH = 4 )



**FIGURE 4.13** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la coordonnée CIE b\* ( pH = 10 )

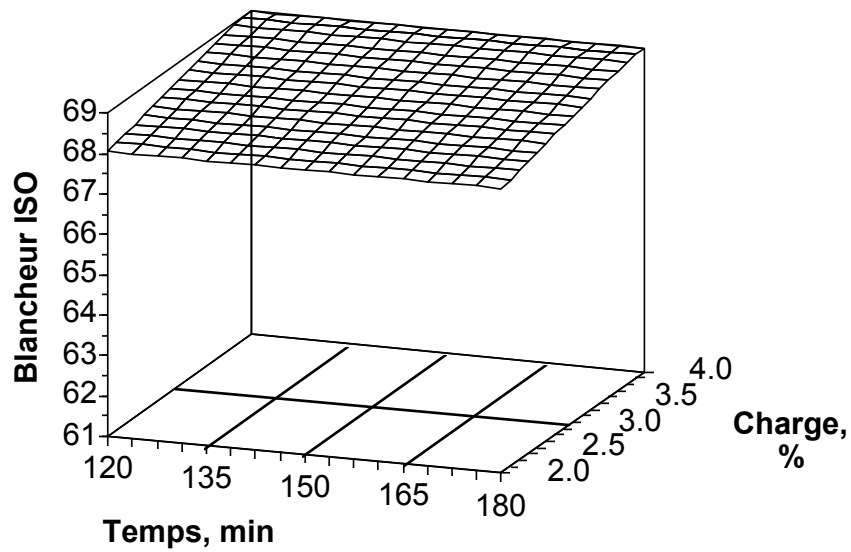
L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la coordonnée de couleur b\* est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{CIE } b^* = & 9,6133 - 0,3163C - 0,1525T - 0,1163\text{pH} + 0,1346 \text{pH}^2 \\ & + 0,1225\text{pH} \cdot C + 0,99583C^2 \end{aligned} \quad [4.7]$$

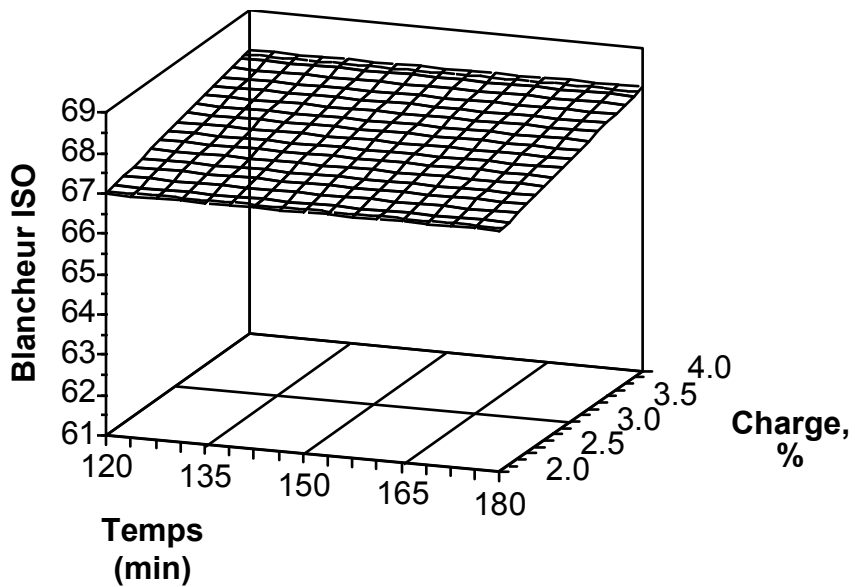
Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,9901 et la variable dépendante peut être prédite à l'intérieur d'un intervalle de confiance de 95%.

Afin de vérifier s'il était possible d'obtenir des résultats encore plus élevés avec les dérivés borés, un autre plan expérimental d'essai fut effectué avec le TBAB. Le TBAB fut choisi dû au fait de la solubilisation plus facile du produit en milieu aqueux en comparaison avec la solubilité du BA. Ainsi, les temps de réaction de 120, 150 et 180 minutes furent utilisés respectivement sous la formes des valeurs codées -1, 0 et +1. Les charges de produit chimique de 2, 3 et 4 % furent également codées à -1, 0 et +1. Le plan expérimental d'essai est ensuite identique au plan utilisé précédemment.

Les figures 4.14 à 4.17 illustrent les surfaces de réponse obtenues à l'aide de ce plan expérimental d'essai. De l'analyse des surfaces de réponse, on remarque que tant pour l'optimisation de la blancheur que pour favoriser la diminution de la coordonnée  $b^*$ , c'est l'application d'une charge élevée qui influence le plus la valeur finale de la blancheur obtenue. Dans le cas de l'optimisation de la blancheur, on peut aussi noter que lors de l'application d'une charge de produit chimique élevée, le temps de réaction ne semble pas avoir d'effet sur la blancheur observée. Ceci est confirmé par l'étude de l'équation mathématique du modèle qui nous confirme que seul la charge et le pH se sont révélés significatifs après le traitement statistique. Les différences observées entre les figures 4.14 et 4.15 révèlent également que le blanchiment en milieu acide est plus favorisé qu'en milieu alcalin.



**FIGURE 4.14** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur ( pH = 4 )



**FIGURE 4.15** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la blancheur ( pH = 10 )

L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la blancheur et qui permet de prédire la blancheur est la suivante:

$$\text{Blancheur ISO} = 68.04333 - 0,53625\text{pH} + 0,52875\text{C} \quad [4.8]$$

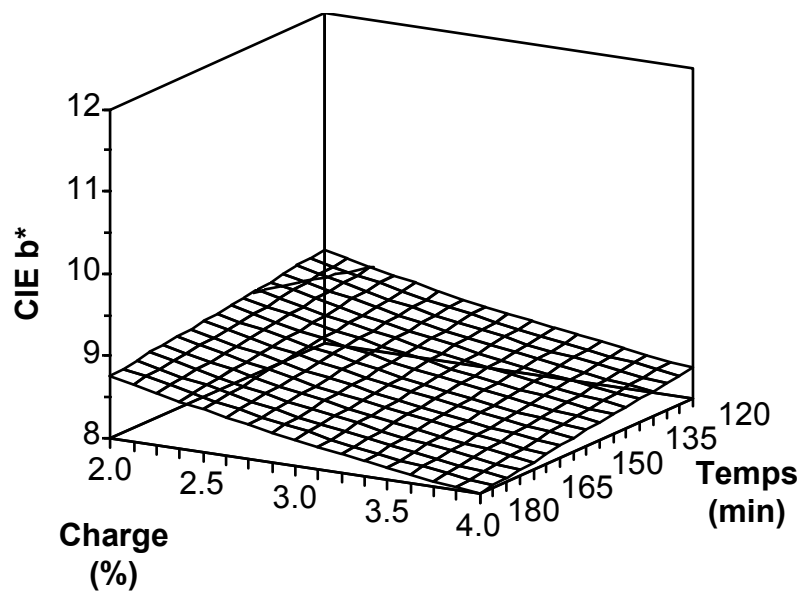
Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,8940 et la variable dépendante peut être prédite à l'intérieur d'un intervalle de confiance de 95%.

Les surfaces de réponse illustrées aux figures 4.16 et 4.17 démontrent le modèle mathématique qui permet de décrire la coordonnée de couleur  $b^*$ . Ces figures illustrent l'effet de la charge et du temps de réaction à pH constant sur la teinte jaune qui est donnée par la valeur de la coordonnée CIE  $b^*$ . Pour la figure 4.16, le pH est maintenu à 4 alors que pour la figure 4.17, le pH est maintenu à 10. La première constatation qu'il nous est possible de faire est que la plus faible valeur de  $b^*$  est obtenue à l'aide d'une charge de produit chimique élevée associée à un temps de réaction long. On peut également observer qu'en milieu acide, la valeur finale de la coordonnée CIE  $b^*$  obtenue est légèrement plus faible qu'en milieu alcalin.

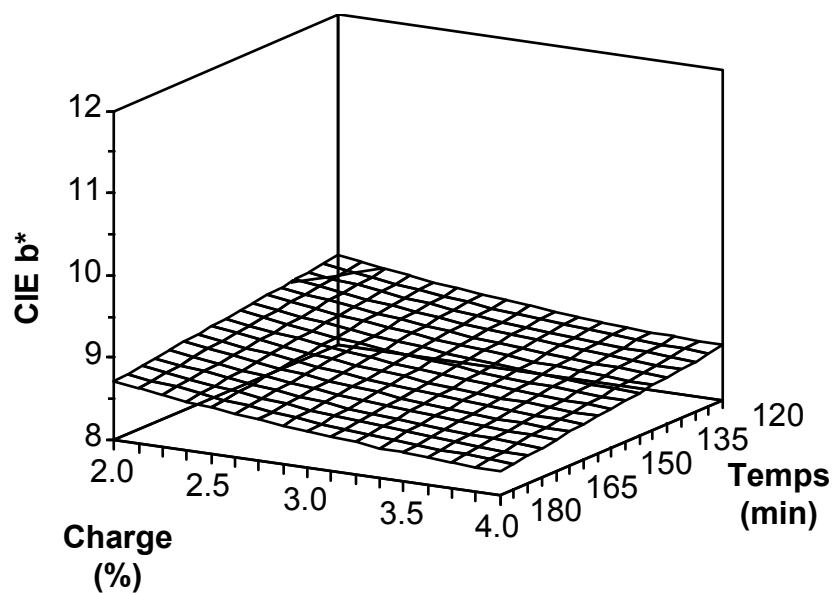
L'équation en valeurs codées qui décrit le modèle mathématique de la coordonnée de couleur  $b^*$  est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{CIE } b^* = & 8,5600 - 0,2938\text{C} - 0,18375\text{T} + 0,0600\text{pH} \\ & + 0,0825\text{pH} \cdot \text{C} + 0,0625 \text{C}^2 \end{aligned} \quad [4.9]$$

Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenu pour cette équation mathématique est de 0,9542 et la variable dépendante peut être prédite à l'intérieur d'un intervalle de confiance de 95%.

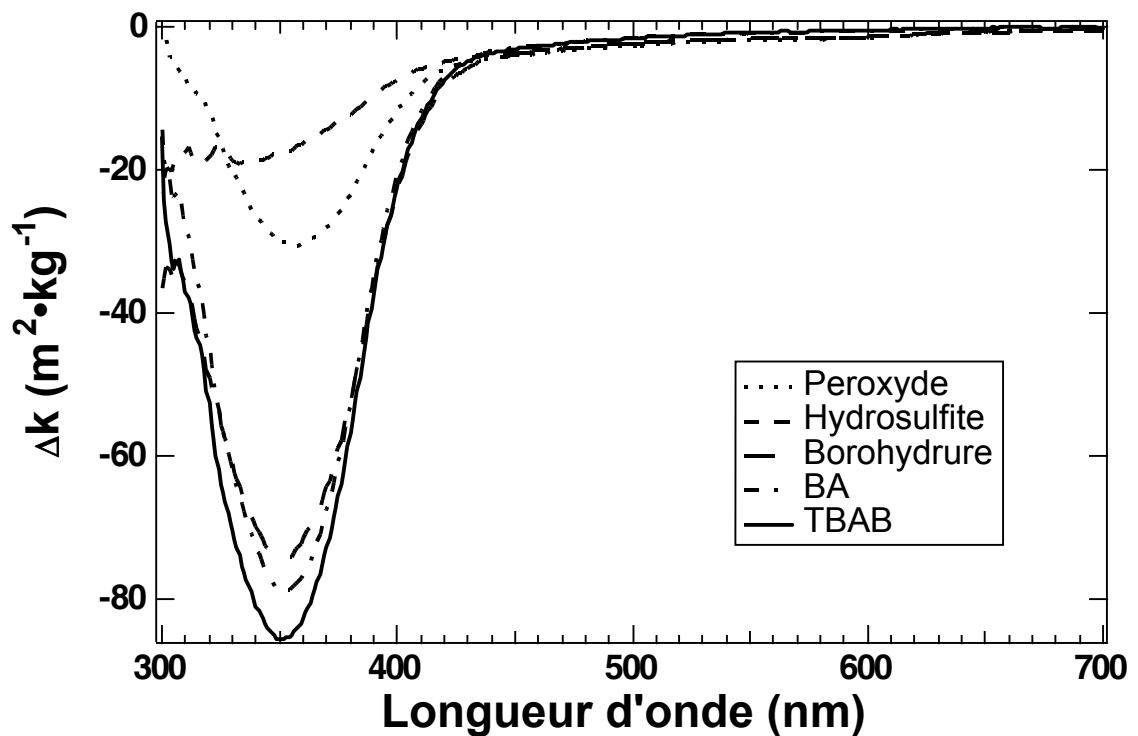


**FIGURE 4.16** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la coordonnée CIE b\* ( pH = 4 )



**FIGURE 4.17** Effet de la charge de produit chimique et du temps de réaction sur la coordonnée CIE b\* ( pH = 10 )

Afin de vérifier la sélectivité des dérivés borés lors de l'attaque de la lignine, la variation du coefficient d'absorption  $k$  dans la région de l'UV-visible avant et après blanchiment fut mesurée pour les deux dérivés borés BA et TBAB de la même manière que pour le réactif de Lalancette. La figure 4.18 nous montre les spectres de différence obtenus en soustrayant le spectre de réflectance de la pâte écrue du spectre des pâtes ayant été blanchies. Dans le but de procéder à certaines comparaisons, les spectres de différence des PTM blanchies avec le peroxyde (2% de charge pendant 120 minutes à 70°C et à un pH de 11,2), l'hydrosulfite de sodium (1% de charge pendant 60 minutes à 60°C et à un pH de 5,5) et avec le borohydrure de sodium (1% de charge pendant 30 minutes à 60°C et un pH de 12) ont été inclus sur la figure. Les conditions optimales de blanchiment furent utilisés pour les deux dérivés borés étudiés.



**Figure 4.18** Spectre du coefficient d'absorption de la lumière. Spectre de différence ( $k_{\text{blanchi}} - k_{\text{contrôle}}$ )

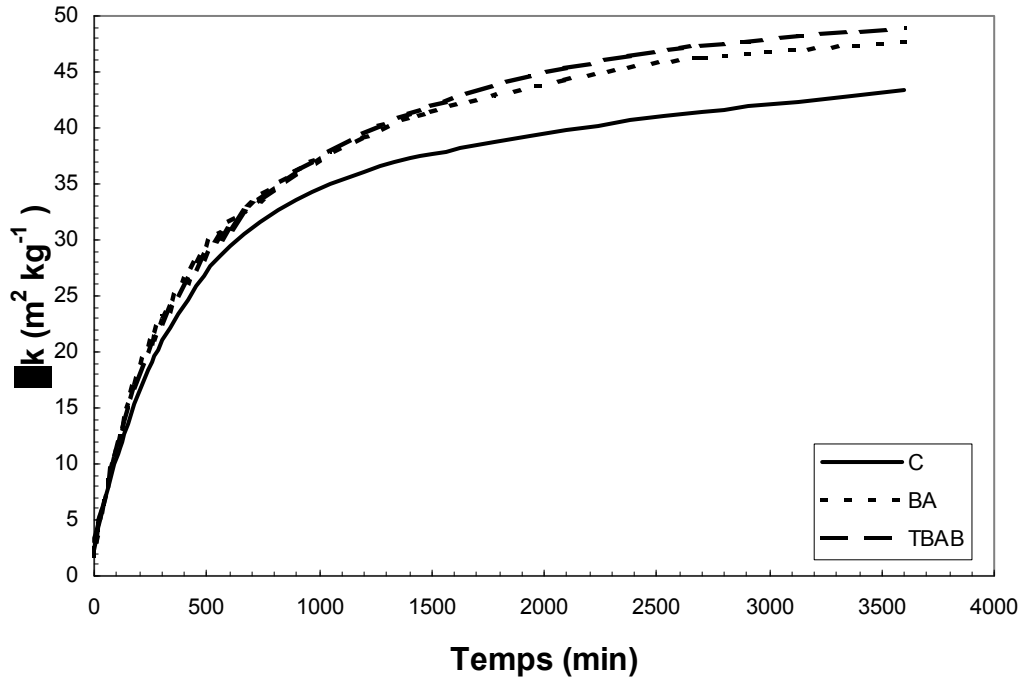
L'analyse des résultats présentés sur la figure 4.18 nous permet de constater qu'à 350 nm, il y a une forte diminution de la réflectance diffuse. Cette région spectrale est généralement attribuée aux structures de type coniféraldéhyde de la lignine. De tous les agents de blanchiment démontrés sur cette figure, on peut constater que les boranamines sont les produits ayant eu un effet le plus drastique sur ce type de chromophore. En effet, la diminution du coefficient d'absorption de la lumière obtenue avec les boranamines est de l'ordre de  $-80 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$  par comparaison avec des valeurs de  $-70 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$  pour le borohydrure de sodium,  $-30 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$  pour le peroxyde d'hydrogène et  $-20 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$  pour l'hydrosulfite de sodium. De plus, puisqu'aucune autre augmentation du coefficient d'absorption de la lumière n'est observée entre 300 et 700 nm, on peut conclure que les structures coniféraldéhydiques sont transformées en des chromophores qui absorbent la lumière à moins de 300 nm. Étant donné la haute nature aromatique de la lignine, il est très difficile d'étudier cette région du spectre.

À la lumière de toutes ces observations, on peut conclure que l'utilisation des boranamines BA et TBAB pourrait s'avérer une option intéressante dans le cadre d'un stade complémentaire de blanchiment lors du blanchiment multistade incluant une séquence oxydante. En effet, le peroxyde d'hydrogène est connu pour attaquer les cétones et les quinones avec facilité alors qu'il éprouve de la difficulté à s'attaquer aux aldéhydes (42).

#### **4.2.4 Effet des dérivés borés (BA et TBAB) sur la réversion de blancheur**

La figure 4.19 représente les courbes de vieillissement accéléré du papier fabriqué à partir de la pâte thermomécanique écrue, blanchie à l'aide des dérivés borés BA et TBAB. Cette étude est effectuée à 420 nm pour étudier la formation des quinones. La figure montre également la courbe pour la pâte écrue non blanchie afin de faciliter la comparaison. La première observation que l'on peut faire est que la valeur de  $\Delta k$  tend vers des valeurs assez rapprochées l'une de l'autre. La deuxième constatation possible concerne la forme des courbes obtenues. On peut

voir graphiquement que les trois courbes sont très similaires mais qu'une valeur légèrement supérieure de  $\Delta k$  est obtenue pour les dérivés borés. Ceci indique une oxydation un peu plus poussée de la lignine, par conséquent une possibilité d'obtenir une blancheur moindre après une longue période d'exposition au rayonnement ultraviolet..



**Figure 4.19** Étude du vieillissement accéléré des dérivés BA et TBAB à 420 nm

L'équation qui exprime le mieux les courbes de vieillissement du papier à 420 nm pour les borananmines BA et TBAB est une double exponentielle ayant la forme suivante:

$$k(t) = k^{\infty} - A_1 e^{-c_1 t} - A_2 e^{-c_2 t} \quad [4.10]$$

Le tableau 4.3 présente les valeurs des différentes constantes de vitesses ainsi que les facteurs pré-exponentiels  $A_1$  et  $A_2$  pour la pâte écrue et le papier blanchi à l'aide des dérivés borés. On peut constater par l'analyse de ces valeurs que les

constantes de vitesses et les valeurs des facteurs pré-exponentiels sont très rapprochées dans un cas comme dans l'autre.

**Tableau 4.3** Étude cinétique, valeurs des constantes réactionnelles

	$k^\infty$ m <sup>2</sup> /kg	$A_1$ m <sup>2</sup> /kg	$c_1$ min <sup>-1</sup>	$A_2$ m <sup>2</sup> /kg	$c_2$ min <sup>-1</sup>	$A_1 + A_2$ m <sup>2</sup> /kg
Contrôle	50,1	18,4	0,00028	28,8	0,0028	47,1
BA	48,9	26,9	0,00085	20,2	0,0048	47,1
TBAB	50,1	31,7	0,00091	16,6	0,0053	48,3

La principale conclusion à tirer de cette comparaison entre la PTM écrue et les PTM blanchies à l'aide des produits BA et TBAB, est que ces produits ont très peu d'influence sur la réversion de blancheur du papier, les résultats obtenus étant pratiquement identiques.

Afin de vérifier la véracité de cette affirmation, le papier blanchi à l'aide des nouveaux dérivés borés a été exposé au rayonnement ultraviolet pour une période de deux heures. Pour faciliter la comparaison, le papier blanchi à l'aide du peroxyde d'hydrogène (P), du borohydrure de sodium (B) et de l'hydrosulfite de sodium (Y) ainsi que du papier fabriqué à partir de pâte écrue fut également exposé à ce traitement. La blancheur ISO ainsi que la coordonnée CIE b\* fut mesuré à plusieurs intervalles de temps. Les différents résultats obtenus sont démontrés sur les figures 4.20 et 4. 21. L'analyse de ces courbes de réversion permet d'abord constater que le comportement de chacune des pâtes blanchies est similaire. Ainsi, on observe une diminution graduelle de la blancheur associée à une augmentation également graduelle de la teinte jaune. On peut aussi constater que les pâtes blanchies avec les boranamines se situent entre les essais avec le peroxyde et l'hydrosulfite. Aucune stabilisation de la blancheur et de la coordonnée b\* supérieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec les autres agents de blanchiment n'est toutefois obtenue. Une dernière remarque importante que nous pouvons faire est que l'utilisation des boranamines permet d'obtenir la coordonnée b\* la plus basse initialement mais qu'à plus ou moins longue

échéance, cette valeur rejoint celles qui sont obtenue par les autres agents réducteurs de blanchiment.

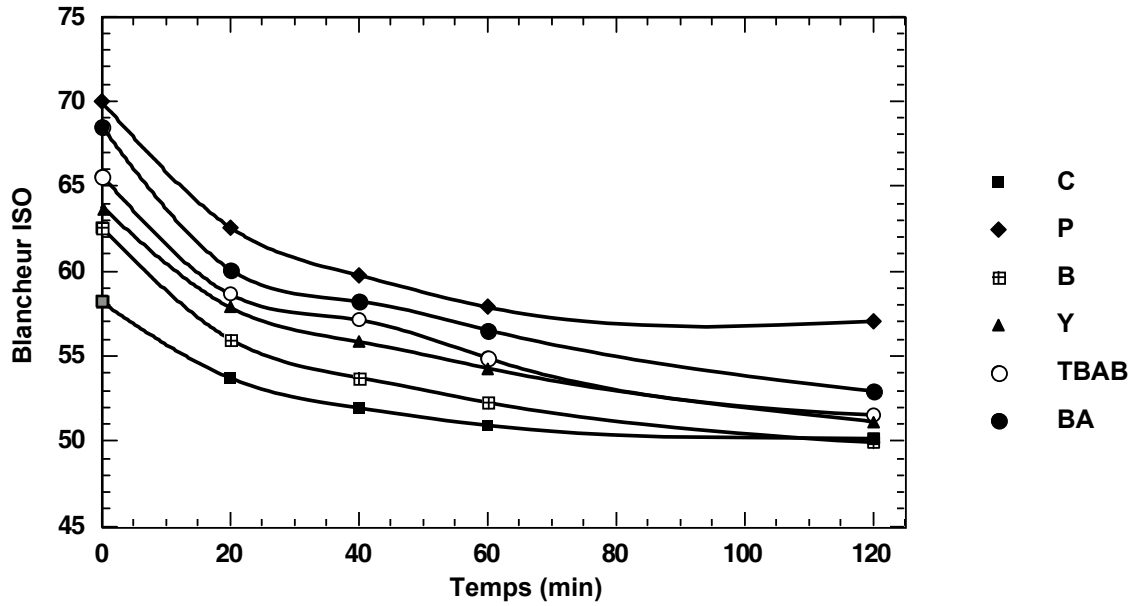


Figure 4.20 Comparaison de la réversion de la blancheur

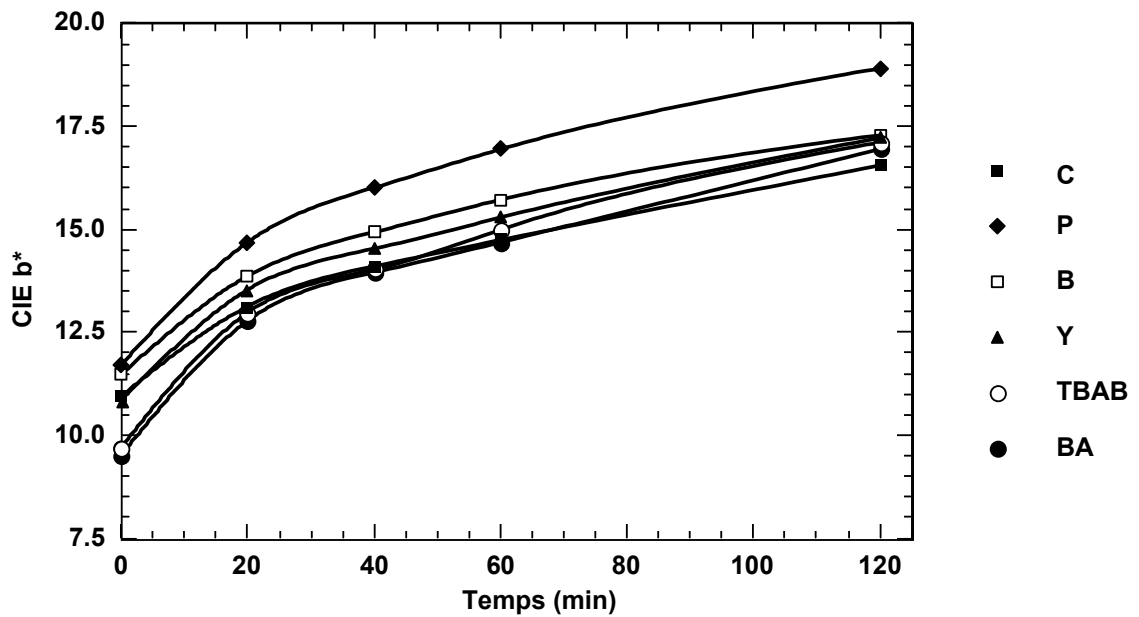


Figure 4.21 Comparaison de la réversion de la coordonnée CIE b\*

#### 4.2.5 Tableau de synthèse des résultats

Afin de faire une synthèse des résultats obtenus avec les réactifs BA et TBAB nous allons procéder à la comparaison avec des agents de blanchiment éprouvés comme l'hydrosulfite de sodium (Y), le borohydrure de sodium (B) et le peroxyde d'hydrogène (P). La pâte écrue possédait une blancheur ISO de 58, et la coordonnée CIE  $b^*$  était initialement de 11. Les résultats obtenus jusqu'à maintenant nous ont prouvés que les deux dérivés borés, BA et TBAB, se sont avérés efficaces pour blanchir les pâtes thermomécaniques de résineux. Le tableau 4.4 indique les résultats obtenus des équations de prédiction pour le borane-ammoniac et le *tert*-butylamine borane. Ces valeurs concordent avec les meilleurs résultats expérimentaux que nous avons obtenus au laboratoire.

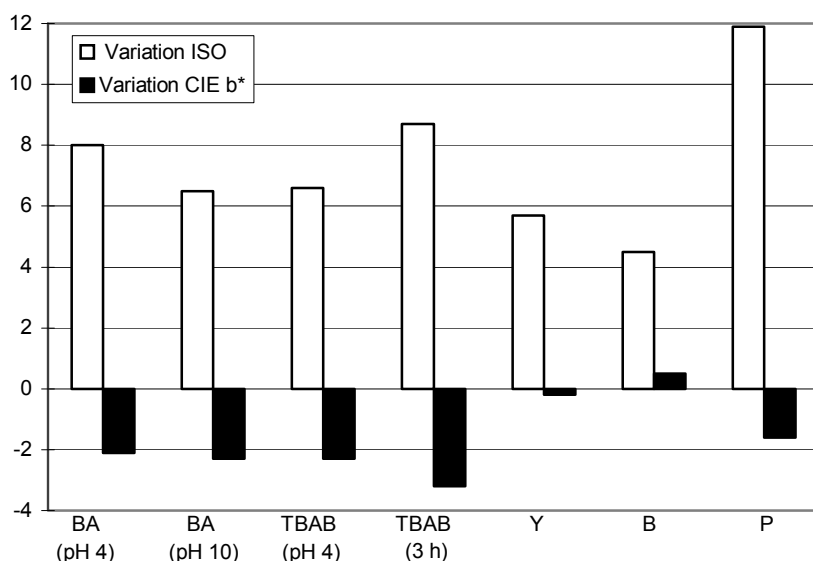
Les résultats montrent que les deux boranamines peuvent blanchir efficacement les PTM. Les résultats obtenus montre aussi que les boranamines sont plus efficaces que l'hydrosulfite pour le blanchiment. Un avantage intéressant est que le blanchiment à l'aide des boranamines peut s'effectuer à un pH situé entre 4 et 10 mais que le milieu acide permet l'obtention des meilleurs résultats. De plus pour chacune des boranamines, après réaction de blanchiment, le pH observé se situait toujours près de 8. Les boranamines montrent également une meilleure aptitude que tous les autres agents de blanchiment pour diminuer la coordonnée de couleur CIE  $b^*$ .

La figure 4.22 illustre ces mêmes résultats graphiquement afin d'en faciliter l'interprétation. En ce qui concerne le gain de blancheur, on observe bien l'avantage des boranamines sur les autres agents réducteurs. L'avantage est encore plus marqué pour la réduction de la coordonnées  $b^*$  et ce même sur le peroxyde d'hydrogène.

**Tableau 4.4.** Conditions optimales de blancheurs pour les dérivés borés ,tableau comparatif

Paramètre	BA	BA	TBAB	TBAB	Y	B	P
-----------	----	----	------	------	---	---	---

pH	4	10	4	4	5,5	12	11,2
Temps (min)	90	90	90	180	60	30	120
Charge %	1,5	1,5	1,5	4	1	1	2
Température (°C)	60	60	60	60	60	60	70
$\Delta$ ISO	+ 8,0	+ 6,5	+ 6,6	+ 8,7	+ 5,7	+ 4,5	+11,9
$\Delta$ CIE b*	- 2,1	- 2,3	- 2,3	-3,2	- 0,2	+ 0,5	-1,6



**Figure 4.22** Augmentation de la blancheur et diminution de la coordonnée CIE b\* pour les blanchiments à l'aide des dérivés borés.

### 4.3 Les blanchiments multistades

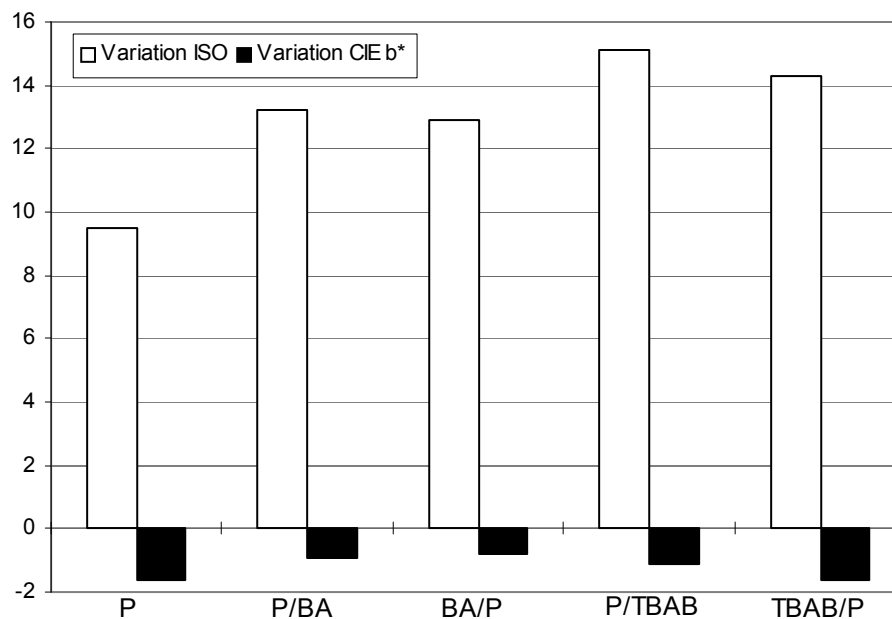
Comme il fut mentionné précédemment, les dérivés borés pourraient être utilisés d'une manière complémentaire au blanchiment oxydant. La principale raison à ceci est que nous avons pu constater que les boranamines attaquent fortement la lignine dans la région des coniféraléhyde, ce que ne parvient pas à faire le peroxyde d'hydrogène. Nous avons donc procédé à une série de blanchiment multistades dans diverses séquences: Peroxyde-BA (P/BA), BA-Peroxyde (BA/P), Peroxyde-TBAB (P/TBAB) et TBAB-Peroxyde (TBAB/P). Les résultats sont

présentés dans le tableau 4.5 et sur la figure 4.23. Pour ces essais, de l'eau du robinet fut utilisée dû au fait que l'eau déminéralisée n'était pas disponible au moment de l'expérimentation. Ceci a pour impact que les blancheurs obtenues sont plus faible que ce que nous étions en droit de nous attendre. En effet, l'utilisation de l'eau déminéralisée au laboratoire compense pour les meilleures conditions de lavage qu'il est possible d'atteindre en usine. Cela n'empêche toutefois pas l'interprétation correcte des résultats car afin de comparer, un blanchiment au peroxyde fut aussi effectué avec de l'eau du robinet.

À la lumière du tableau 4.5 et de la figure 4.23, on note que les meilleurs gains de blancheur sont obtenus lorsque les dérivés borés sont utilisés dans le second stade de blanchiment. Ceci indique que la réaction de blanchiment en séquence oxydante suivie d'une séquence réductrice permet de d'atteindre les plus haut niveaux de blancheur. On note aussi que les gains de blancheur obtenus avec le TBAB sont supérieurs aux gains obtenus avec l'agent réducteur BA.

**Tableau 4.5** Résultats des blanchiments multistades

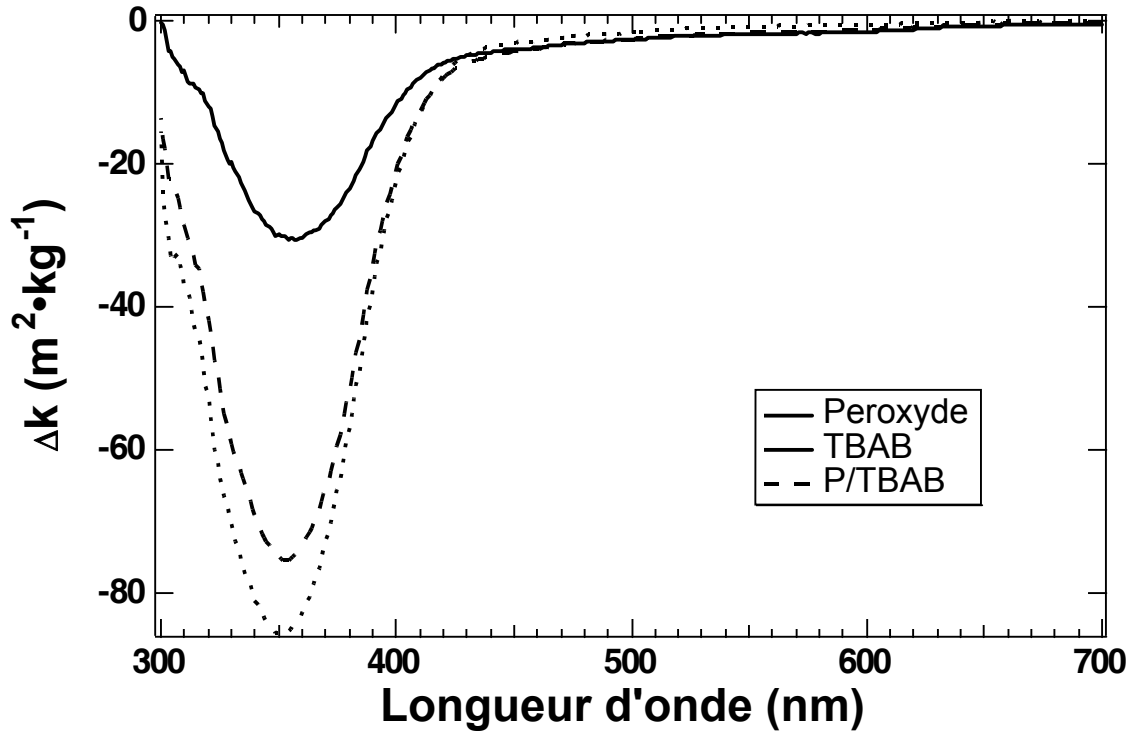
Paramètre	P	P/BA	BA/P	P/TBAB	TBAB/P
pH	11,2	11/4	4/11	11/4	4/11
Temps (min)	120	120/90	90/120	120/90	90/120
Charge %	2	2/1,5	1,5/2	2/1,5	1,5/2
Température ( °C)	70	70/60	60/70	70/60	60/70
$\Delta$ ISO	+9,5	+13,2	+12,9	+15,1	+14,3
$\Delta$ CIE b*	-1,6	-0,9	-0,8	-1,1	-1,6



**Figure 4.23** Résultats comparatifs des blanchiments multistades

Afin de comprendre ce qui s'est produit lors de l'attaque de la lignine pendant le blanchiment séquentiel, la variation du coefficient d'absorption  $k$  dans la région de l'UV-visible avant et après blanchiment fut mesurée pour la pâte P/TBAB. La figure 4.24 nous montre les spectres de différence obtenus en soustrayant le spectre de réflectance de la pâte écrue du spectre des pâtes ayant été blanchies. Dans le but de procéder à certaines comparaisons, les spectres de différence des PTM blanchies avec le peroxyde (2% de charge pendant 120 minutes à 70°C et à un pH de 11,2) et le spectre de différence du TBAB utilisé comme seul agent de blanchiment ont été inclus sur la figure. On peut observer que la variation du coefficient d'absorption de la lumière est maximale lorsque le TBAB est utilisé seul. L'utilisation du TBAB en séquence vient toutefois améliorer sensiblement l'attaque des structures coniféraldéhyde que le peroxyde ne pouvait atteindre. De plus, dans la région spectrale qui se situe de 440 nm à 700 nm, le spectre de réflectance du blanchiment séquentiel est pratiquement identique au spectre du peroxyde. Ceci nous indique qu'aucune des structures oxydées par le peroxyde ne sont par la

suite réduite par l'action réductrice du TBAB, ce qui explique aussi le gain de blancheur élevé obtenu en blanchiment multistades.



**Figure 4.24** Spectre du coefficient d'absorption de la lumière. Spectre de différence ( $k_{\text{blanchi}} - k_{\text{contrôle}}$ )

#### 4.4 Effet de la réversion de blancheur pour les blanchiments multistade

Le papier blanchi à l'aide des blanchiments séquentiels a été exposé au rayonnement ultraviolet pour une période de deux heures. Pour faciliter la comparaison, le papier blanchi à l'aide du peroxyde d'hydrogène (P) fut également exposé à ce traitement. La blancheur ISO ainsi que la coordonnée CIE  $b^*$  fut mesuré à plusieurs intervalles de temps. Les différents résultats obtenus sont démontrés sur les figures 4.25 et 4.26. L'analyse de ces courbes de réversion permet d'abord constater que le comportement de chacune des pâtes blanchies est similaire. Ainsi, on observe une diminution graduelle de la blancheur associée

à une augmentation également graduelle de la teinte jaune. Aucune stabilisation de la blancheur et de la coordonnée  $b^*$  n'a été obtenue.

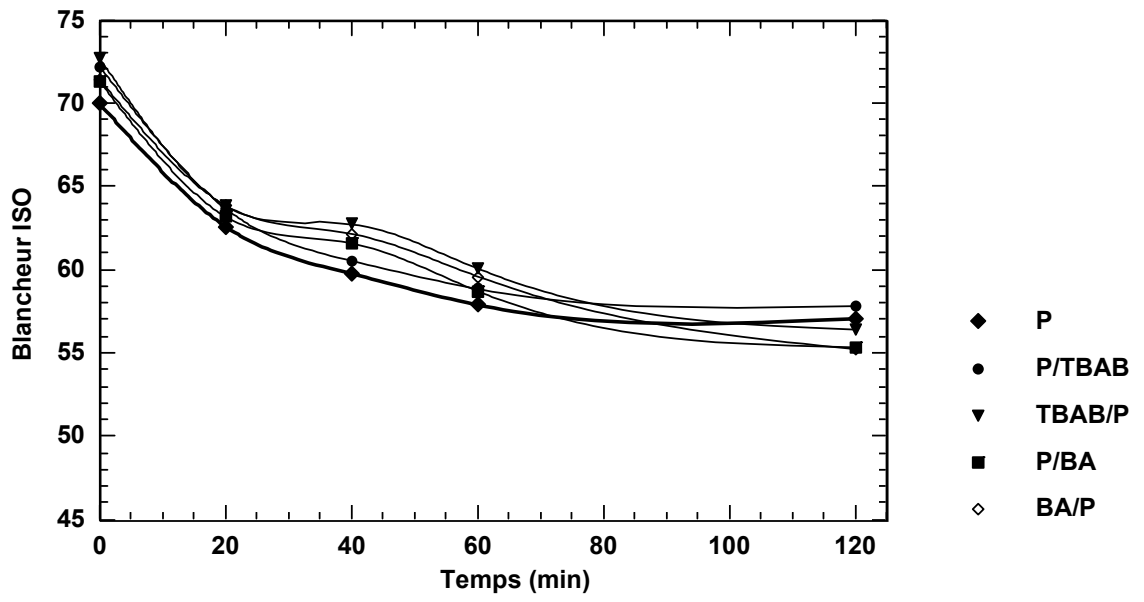


Figure 4.25 Étude de la réversion de blancheur

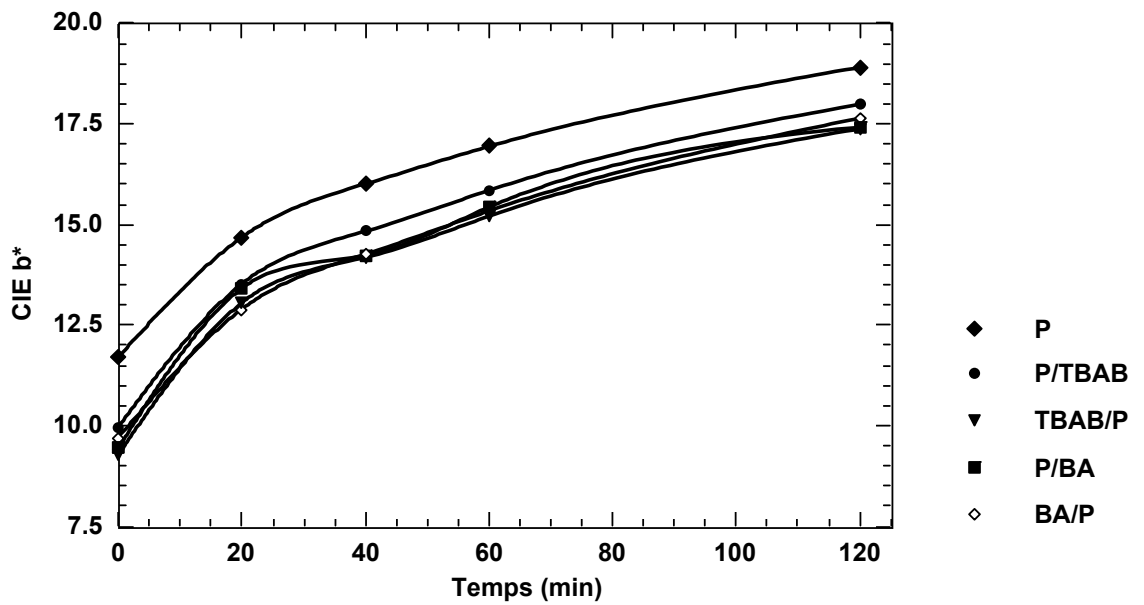
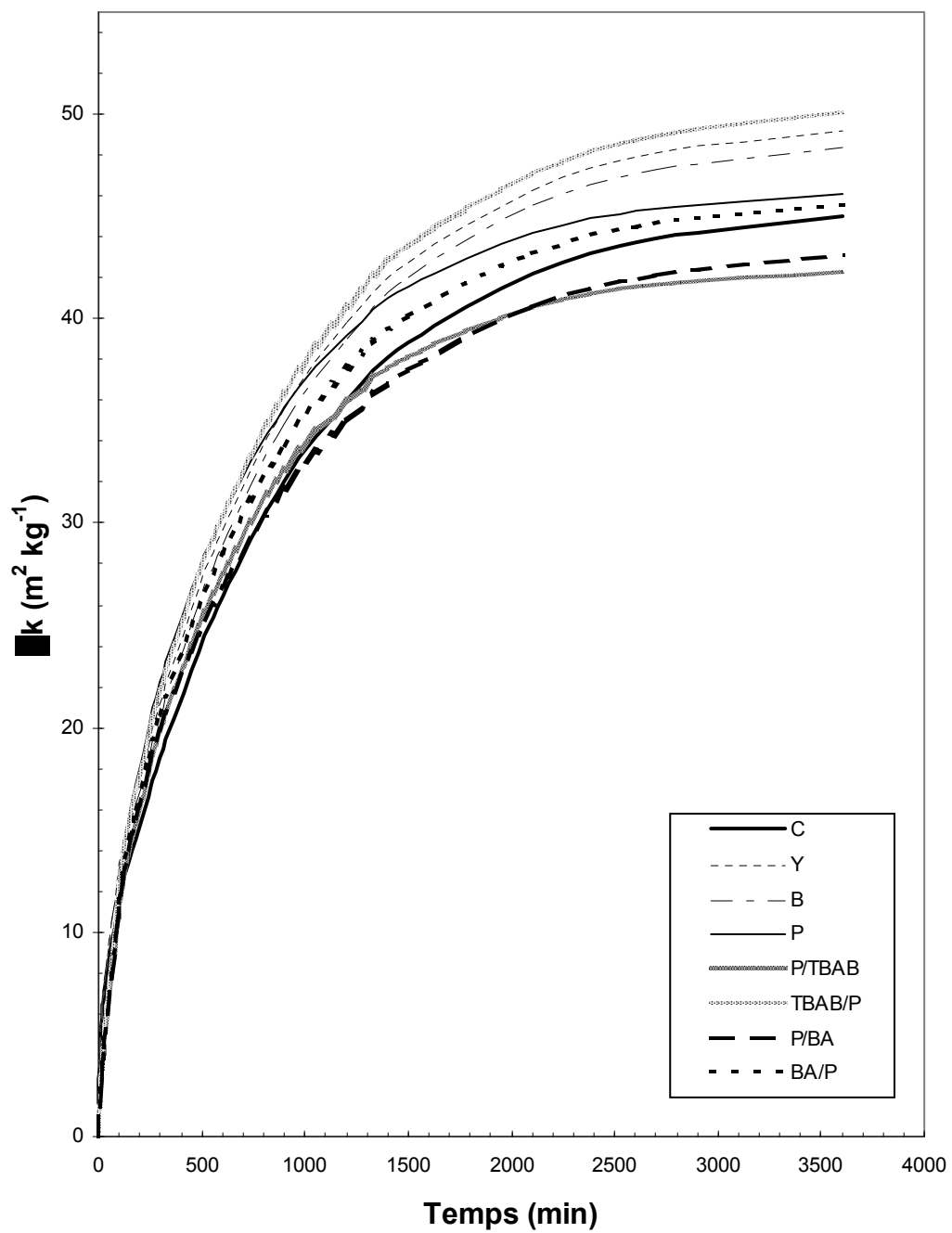


Figure 4.26 Étude de la réversion de la coordonnée CIE  $b^*$

Au niveau de l'étude cinétique de la bande formées à 420 lors de la réversion de blancheur, La figure 4.27 représente les courbes de vieillissement accéléré du papier blanchi de façon séquentielle.. La figure montre également les courbes pour la pâte écrue, les autres blanchiments réducteurs et le blanchiment au peroxyde afin de faciliter la comparaison. La première observation que l'on peut faire est que la valeur de  $\Delta k$  tend vers des valeurs assez rapprochées l'une de l'autre. La deuxième constatation possible concerne la forme des courbes obtenues. On peut voir graphiquement que toutes les courbes sont très similaires. Ainsi, aucune des séquences obtenues ne permet d'inhiber la réversion. On peut tout de même remarquer que lors de l'utilisation d'une séquence oxydante suivie d'une séquence réductrice, les courbe de vieillissement obtenues donnent une légère diminution du  $\Delta k$ .



**Figure 4.27** Étude comparative du vieillissement du papier à 420 nm pour les blanchiments multistades

Le traitement statistiques des courbes de vieillissement a permis d'obtenir les différentes constantes de vitesses et les facteurs pré-exponentiels qui peuvent ce substituer dans l'équation 4.10. Le tableau 4.6 présente les valeurs de ces différentes constantes. On peut constater par l'analyse de ces valeurs que les constantes de vitesses et les valeurs des facteurs pré-exponentiels sont très rapprochées dans un cas comme dans l'autre. Ceci explique bien pourquoi aucune stabilisation de la blancheur ou de la coordonnée CIE  $b^*$  n'est observé.

$$k(t) = k^\infty - A_1 e^{-c_1 t} - A_2 e^{-c_2 t} \quad [4.10]$$

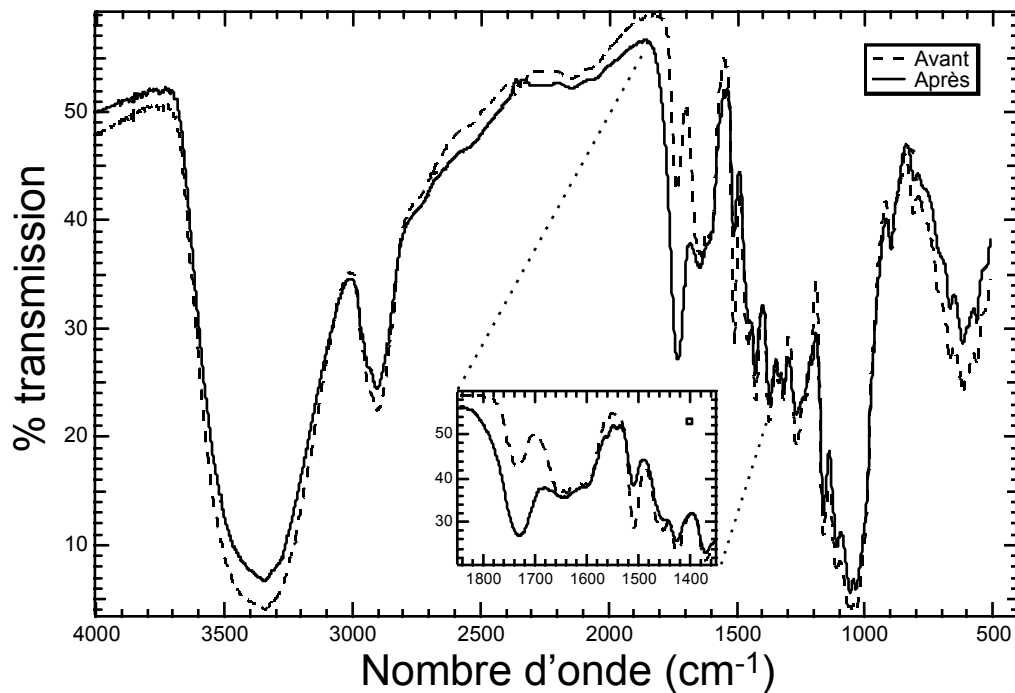
**Tableau 4.6** Étude cinétique, valeurs des constantes réactionnelles

	$k^\infty$ m <sup>2</sup> /kg	$A_1$ m <sup>2</sup> /kg	$c_1$ min <sup>-1</sup>	$A_2$ m <sup>2</sup> /kg	$c_2$ min <sup>-1</sup>	$A_1 + A_2$ m <sup>2</sup> /kg
Contrôle	45,7	38,3	0,00115	5,7	0,0425	44,1
Hydrosulfite	49,8	40,7	0,00117	6,6	0,0253	47,3
Borohydrure	49,0	40,5	0,00117	7,7	0,0396	48,1
Peroxyde	46,4	35,8	0,00134	10,1	0,0127	45,9
P/TBAB	42,5	34,1	0,00137	8,1	0,0145	42,2
TBAB/P	50,7	40,8	0,00116	9,7	0,0144	50,5
P/BA	43,7	32,9	0,00112	10,7	0,0119	43,6
BA/P	46,0	36,2	0,00121	10,1	0,0134	46,3

#### 4.4.2 Mesures spectroscopiques par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Comme il fut mentionné au chapitre deux, à la section 2.3.3.2, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est utilisée d'une façon qualitative afin d'observer les modifications des chromophores. Pour chacun des blanchiments effectués, les spectres FTIR ont tous démontrés exactement les même caractéristiques. À cette fin, seul un spectre typique de la réversion du papier sera présenté pour exprimer l'effet de la réversion. Ce spectre FTIR est

illustré à la figure 4.28. L'analyse des deux régions spectrales suivantes, soit la région se situant autour de  $1739\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux structures carbonyles et de la région autour de  $1509\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux structures benzéniques de la lignine (47) nous permet de faire deux principales constatations: l'augmentation de la bande carbonyle est une indication claire de l'oxydation des chromophores de la lignine et la diminution de la bande à  $1509\text{ cm}^{-1}$  est aussi un bon indice de la perte d'aromaticité. Ce résultat a été observé pour tous les essais de blanchiment effectués. Ceci nous donne une confirmation supplémentaire que les papiers blanchis à l'aide des nouveaux agents de blanchiment proposés empruntent le même chemin réactionnel que les autres types de blanchiment lors du vieillissement accéléré.



**Figure 4.28** Spectre FTIR typique du papier avant et après réversion

#### 4.5 Mesures des propriétés mécaniques

Afin de vérifier si les différents agents de blanchiment testés lors de cette étude avaient un effet sur la matrice cellulosique, différentes mesures des propriétés mécaniques furent effectuées. Ces tests sont la mesure de l'indice d'éclatement, la mesure de l'indice de déchirure et la longueur de rupture. Lors des divers essais de blanchiment avec les boranamines et le réactif de Lalancette, aucun effet adverse ne fut observé sur les propriétés mécaniques. En fait, dans la plupart des cas, des améliorations des forces physiques de l'ordre d'environ 5 % fut observé. Ces résultats sont présentés à l'annexe 1 et représentent en fait tous les résultats des mesures physiques qui furent effectuées sur chaque point de chacun des plans expérimentaux d'essais effectués. L'annexe 1 présente également les résultats des autres mesures optiques qui ne furent pas discutées comme les coordonnées de couleur CIE L\* et CIE a\*.

#### **4.6 Analyse de rentabilité**

Dans les premières sections de ce chapitre, nous avons décrit les résultats obtenus à l'aide des divers agents réducteurs étudiés. Maintenant, il est essentiel de jeter un bref regard sur l'aspect économique de la question. Ainsi, cette section est consacrée à l'étude des coûts engendrés par l'utilisation des nouveaux agents réducteurs proposés pour le blanchiment. Comme le réactif de Lalancette s'est avéré peu efficace, ce dernier ne sera pas évalué. En ce qui concerne les boranamines, les prix sont obtenus directement des fabricants Callery Chemical Company et Aldrich. Ainsi, à partir des informations obtenues du fabricant, les deux dérivés borés que nous proposons sont disponibles commercialement mais seulement dans des quantités maximales de 45 kg. Sachant que le coût du borohydrure de sodium était évalué à près de \$ 52 US par kg, et que le borane-ammoniac se vend à près de \$ 800 US le kg, on peut affirmer avec certitude que pour l'instant son utilisation ne peut être envisagée d'une façon réaliste. En ce qui concerne le *tert*-butylamine borane, son prix est fixé à près de \$ 250 US.

On constate donc que les coûts engendrés par l'utilisation des nouveaux agents réducteurs semblent à première vue prohibitifs, toutefois il est important de mentionner que ces prix sont toujours fonction de l'offre et de la demande. Pour le moment, la demande pour ces produits est très faible. Ainsi, une simple augmentation au niveau de l'utilisation commerciale de ces produits pourrait faire chuter les prix. Si on compare le coût du blanchiment au borohydrure et du blanchiment au tert-butylamine borane dans les mêmes conditions, soit à 1% de charge, on constate que le coût des produits chimiques est environ 5 fois plus élevé dans le second cas. Advenant une augmentation de la demande pour le TBAB, il est raisonnable de penser que le prix de ce produit puisse compétitionner avec le prix du borohydrure de sodium.

## CHAPITRE 5

### 5.1 CONCLUSIONS

La plus importante conclusion que nous pouvons faire à la suite de cette étude sur le blanchiment à l'aide de dérivés borés est que celle-ci a permis d'identifier deux nouveaux agents réducteurs ayant un sérieux potentiel d'utilisation dans le domaine du blanchiment. Bien que les coûts engendrés par l'utilisation des boranamines soit considérés comme prohibitifs, on peut tout de même admettre qu'une contribution importante et significative fut apporté au domaine papetier. En effet, le blanchiment à l'aide des agents réducteurs est un champ de recherches peu exploité. L'ajout de deux nouveaux produits à l'arsenal d'agents réducteurs de blanchiment que nous possédons permettra d'explorer de nouvelles avenues au niveau des mécanismes de réaction et de la cartographie de la lignine.

Parmis les conclusions tirées de cette étude, il fut démontré que les boranamines peuvent réduire sélectivement les groupements aldéhydes de la lignine sans attaquer les cétones aromatiques et les quinones. L'utilisation des dérivés borés a aussi permis d'observer une diminution du coefficient d'absorption de la lumière donc une augmentation de la blancheur. La valeur initiale de la coordonnée CIE  $b^*$  est également diminuée. De plus, des conditions de pH variant entre 4 et 10 peuvent être utilisées mais les meilleurs résultats sont obtenus à un pH de 4. L'utilisation d'un plan expérimental d'essai s'est donc avérée être une technique efficace pour obtenir les modèles mathématiques des divers blanchiments réducteurs effectués.

En blanchiment séquentiel, l'efficacité des nouveaux agents réducteurs fut également démontrée. La plus grande efficacité est observée lorsque la séquence oxydante est effectuée avant la séquence réductrice.

Finalement, il fut aussi démontré qu'aucune des boranamines utilisées n'avait d'effet néfaste sur les propriétés mécaniques de même que sur la réversion de blancheur.

La recherche de nouveaux agents de blanchiment est un long processus. Une énorme quantité de travail est nécessaire et plusieurs obstacles doivent être surmontés avant d'en arriver aux essais en usine pilote. Parmi les facteurs devant être pris en considération, il faut s'assurer que les nouveaux procédés suggérés représentent une amélioration réelle de ce qui existe déjà. Les aspects économiques et environnementaux de la question ne doivent pas être négligés non-plus. Il reste donc de nombreuses étapes avant d'aller de l'avant avec les nouveaux produits proposés.

## CHAPITRE 6

### BIBLIOGRAPHIE

1. Cole B.J.W., Sarkanen K.V., "Bleaching and brightness stabilization of high-yield pulps by sulfur-containing compounds", *Tappi* 70 (11):117-122 (1987).
2. Daneault C., Robert S., Lévesque M., "The Prevention of Light-Induced Yellowing of Paper: The Inhibition of Reversion by Mercaptans of TMP and CTMP Pulp from Balsam Fir (*Abies balsamea*) and Black Spruce (*Picea mariana*)", *J. Pulp Paper Sci.* 17 (6):J187-J193 (1991).
3. Singh R.P., "The Bleaching of Pulp", 3<sup>e</sup> éd., TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. pp. 1-28 (1979).
4. Daneault C., Robert S., Dionne P.-Y., "Groundwood post-refining hydrosulfite bleaching", *Pulp & Paper Can.*, 95 (7):T277-T281 (1994).
5. Pedneault C., Robert S., Pellerin C., "Blanchiment par de nouveaux agents réducteurs -Remplacement de l'hydrosulfite", *Prétirés Conférence technologique estivale 1996*, pp. 9-15 (1996)
6. Daneault C., Robert S., Leduc C., "Formamidine sulfinic acid used as a bleaching chemical on softwood TMP", *Res Chem Intermed.*, 21 (3-5), pp. 521-533 (1995).
7. Devaney A.M., Guess R.G., "Sodium Thiosulphate in Hydrosulphite Bleaching", *Transaction: Sept 1982*, pp. TR60-TR64 (1982).
8. Garner A., "Sources of thiosulphate in papermachine white water, Part I", *Pulp & Paper Can.*, 83 (10), pp. 20-28 (1982).
9. Garner A., "Sources of thiosulphate in papermachine white water, Part II", *J. Pulp Paper Sci.* 10 (3):J51-J57 (1984).

10. Garner A., Thompson C.B., "La corrosion due au thiosulfate contenu dans l'eau blanche d'une machine à papier", Prétirés Conférence technologique estivale 1990, pp. 45-49 (1990).
11. Schmidt J.A., Heitner C., "Light-induced Yellowing of Mechanical Pulps. Part 1. Effect of methylation, NaBH<sub>4</sub> Reduction and Ascorbic Acid on Chromophore Formation", J. Wood Chem. and Technol., 11 (4), pp. 397-418 (1991).
12. Andrews D.H., Singh R.P., "The Bleaching of Pulp", 3<sup>e</sup> éd., TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. pp. 211-253 (1979).
13. Lachenal D., "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a bleaching and delignifying agent", Workshop on Emerging Pulping and Chlorine-free Bleaching Technologies, Raleigh, Caroline du Nord, (1991).
14. Leduc C., "Blancheur et couleur des pâtes chimicothermomécaniques: Une comparaison des séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azureur optique", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, (1990).
15. Pelletier C., "Blanchiment au peroxyde de la pâte désencrée dans un tritrateur à haute consistance", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, (1992).
16. Lee C.-L., Hatton J.V., Berry R.M., Hu H.-L., Frost D.C., "An XPS study of the reaction of metal ions with borohydride under reductive bleaching conditions", Tappi Pulping Conf. Orlando, U.S.A., Livre 1 pp. 403-406, (1991).
17. Rodriguez S.K., Wilson K.L., Francis R.C., "Effect of Adsorbed Transition Metals on Hydrogen Peroxyde Bleaching of Thermomechanical Pulp", 82<sup>e</sup> Congrès Annuel ACPP, Montréal, Canada, Livre B pp. 237-246, (1996).
18. Strunk W.G., "Hydrogen Peroxyde Bleaching", Pulp & Paper, 54 (6), pp. 156-161, (1980).
19. Michalowski R.J., Christiansen S.H., Basciano C.R., "New systems allows silicate-free bleaching for mechanical pulp", Tappi Pulping Conference, pp. 291-297, (1990).

20. Kindron R.R., "The Bleaching of Mechanical Pulps Part I, Bleaching Theory", Mechanical Pulping Course, CPPA, (1985).
21. Forber C.L., "Twenty-First Century Bleaching Will be a Challengin Lottery", Pulp & Paper 66(11), pp. 90-97, (1992)
22. Rapsons W.H., Anderson C.B., Magued A., "Brightness of Naturally Aged Laboratory-Bleached Pulps", Tappi Journal, 72(11), p 147, (1989).
23. Kise M.A., "The Bleaching of Pulp", 3è éd., TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. p. 271 (1979).
24. Beeman L.A., et al."The Bleaching of Pulp", Tappi Monograph 10, chap 12, pp 219-230, U.S.A., (1953).
25. McArthur D.M., Willoughby A.E., Baldwin S.H., Whiting P., "Medium consistency hydrosulfite brightening of mechanical pulp", Paperi ja Puu, 70(6), pp. 528-533 (1988).
26. Lalancette J.M., Frêche A., Monteux R., "Reductions with sulfurated borohydride. I. Preparation of sulfurated borohydrides", Can. J. Chem., 46, pp. 2754-2757 (1968).
27. Lalancette J.M., Frêche A., "Reductions with sulfurated borohydride. II. Reduction of typical aldehydes", Can. J. Chem., 47, pp. 739-742 (1968).
28. Lalancette J.M., Arnac M., "Reductions with sulfurated borohydride. III. Borohydrides incorporating selenium and tellurium", Can. J. Chem., 47, pp. 3695-3697 (1969).
29. Lalancette J.M., Brindle J.R., "Reduction with sulfurated borohydride. IV. Reduction of oximes", Can. J. Chem., 48, pp. 735-737 (1970).
30. Lalancette J.M., Frêche A., "Reduction with sulfurated borohydride. V. Reduction of ketones", Can. J. Chem., 48, pp. 2366-2371 (1970).
31. Lalancette J.M., Brindle J.R., "Reduction with sulfurated borohydride. VI. The Reduction of Nitro, Nitrile, Amide, And Nitroso Groups", Can. J. Chem., 49, pp. 2990-2995 (1971).
32. Lalancette J.M., Frêche A., "Reduction with sulfurated borohydride. VII. Reactions with Epoxides", Can. J. Chem., 49, pp. 4047-4053 (1971).

33. Robert S., Daneault C., Foesser M., "Sulfurated borohydride used as a bleaching chemical on softwood TMP", *Res Chem Intermed*, 21 (3-5), pp. 563-576 (1995).
34. Hutchins R.O., Learn K., Nazer B., Pytlewski D., Pelter A., "Amine Boranes as selective reducing and hydroborating agents. A Review." *Organic preparations and procedures int.*, 16 (5), pp. 335-372 (1984).
35. White R.A., Somers, Conn, "Removal of stains from polymeric materials, particularly vinyl plastics", U.S. Patent 3296144, Janvier (1967).
36. Streckert H.H., Bujas R.S., "Fiber-reinforced refractory composites" U.S. Patent 5133993, Juillet (1992).
37. Andrews G.C., "Chemoselectivity in the reduction of aldehydes and ketones with amine borane", *Tetrahedron Letters* 21, pp. 697-700 (1980).
38. Richardson C.A., "Multistage Bleaching of groundwood", *Tappi*, 39 (6), pp. 189A-190A, Juin (1956).
39. Jacques H.F., Barton, R.W., "Two-stage groundwood bleaching", *Tappi*, 43 (1), pp. 235A-238A Janvier (1960).
40. Lévesque M., "Étude de l'inhibition de la réversion de la blancheur à l'aide des mercaptans et de leurs dérivés", M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, (1990), 102 pages.
41. Glasser W.G., Glasser H.R., "Softwood lignin model structure" *Holzforschung*, 28(1), p 5, (1974).
42. Holah D. G., Heitner C., "The colour and UV-Visible absorption spectra of mechanical and ultra-high yield pulps treated with alkaline hydrogen peroxyde", 1991 International Mechanical Pulping Conference, pp 177-182, (1991).
43. Schmidt J.A., Heitner C., "Light-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 1. Effect of methylation, NaBH<sub>4</sub> reduction and ascorbic on chromophore formation", *J. Wood Chem. and Technol.*, 11(4), pp 397-418 (1991).
44. Schmidt J.A., Heitner C., "Light-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 2. Radical-induced cleavage of etherified

guaiacylglycerol-b-arylether groups is the main degradative pathway.", J. Wood Chem. and Technol.,13(3), pp 309-325 (1993).

- 45 Schmidt J.A., Heitner C., "Use of UV-visible diffuse reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibres: A Review. " Micellaneous Reports MR235, Pulp and Paper Research Institute of Canada, Pointe Claire, pp 1-20, (1992).
- 46 Abadie-Maumert F.A., Loras V.A., "Le jaunissement des papiers: Un phénomène superficiel. ", Papeterie (100)6, pp 257-267, (1978).
- 47 Kimura F., Kimura T., Gray D.G., "FTIR study of UV-irradiated stone groundwood pulp" Post-Graduate Research Laboratory Report PGRL 507, Pulp and Paper Research Institute of Canada, Pointe Claire, pp 1-14, (1992).
48. Schmidt S.R., Launsby R.G., "Understanding Industrial Designed Experiments", 4è éd., Air Academy Press, Colorado Springs, USA,(1994).