

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

PHOTOCHEMIE DE LA LIGNINE ET INHIBITION DE LA
RÉVERSION PAR DES AGENTS FLUORESCENTS –
EFFETS SPECTRAUX ET SIMULATION MOLÉCULAIRE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS

PAR
ÉRIC LECLERC

JUILLET 2002

2118

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je voudrais premièrement remercier mon directeur de maîtrise, Dr. Sylvain Robert pour ses judicieux conseils à tous les niveaux.

Je tiens aussi à remercier mes collègues à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné. Un merci tout particulier à Steve Bourgoing, Philippe Martin, Magali Dorat et François Ayello qui ont, de près ou de loin, participé à mon projet.

À mes parents et amis qui m'ont supporté tout au long de ce processus.

Un merci tout particulier à ma femme Véronique qui m'a apporté énormément durant ces années.

Finalement, mes remerciements iront au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques et le FCAR pour avoir contribué financièrement au projet de recherche.

Juillet 2002

Résumé

La compétition étant toujours de plus en plus féroce dans la plupart des domaines industriels et plus particulièrement dans le domaine papetier, les industries sont toujours à la recherche des procédés de production les moins dispendieux et les plus performants possibles. À l'heure des fusions et de la formation de compagnies de plus en plus grosses, il est évident que seules les usines les plus efficaces sont vouées à un avenir prometteur.

Au Canada, la rentabilité de l'industries des pâtes et papiers passe en grande partie par la production de pâtes à haut rendement. Ce type de pâte, comme son nom l'indique, donne un excellent rendement, c'est-à-dire que l'on utilise la quasi-totalité de la matière première pour produire le papier. Par contraste, les pâtes chimiques sont traitées avec divers produits qui permettent d'éliminer certains composés nuisibles du bois comme la lignine, qui constitue environ 35% du bois. En plus d'obtenir de meilleurs rendements, la mise en pâte mécanique possède l'autre avantage non négligeable dans le contexte industriel actuel d'être très écologique par la faible quantité d'agents chimiques utilisés lors de la mise en pâte. Toutefois, le facteur limitant le plus l'utilisation de pâtes à haut rendement à grande échelle est la réversion de blancheur qui survient lorsque la pâte est soumise à de hautes températures ou à de la lumière ultraviolette. Cet important désavantage condamne les pâtes à haut rendement à n'être utilisées que pour la fabrication de papiers à courte durée de vie comme le papier journal ou les papiers utilisés pour imprimer les circulaires.

Le but de ce projet de recherche est de tester divers agents chimiques susceptibles de retarder et même d'éliminer cette réversion de blancheur. En effet, 11 agents fluorescents ont été pulvérisés sur des feuilles minces de pâte à haut rendement. Les feuilles ainsi traitées sont soumises à un rayonnement ultraviolet intense afin d'accélérer le vieillissement de celles-ci. La capacité des agents fluorescents à inhiber la de réversion de blancheur est mesurée par spectrophotométrie UV-visible en utilisant la loi de Kubelka-Munk. Par ailleurs, la simulation moléculaire a été utilisée pour tenter d'expliquer les résultats obtenus. Finalement, plusieurs conditions expérimentales ont été étudiées pour

vérifier leur effets sur l'efficacité des agents. L'effet de la source lumineuse, de la quantité d'agent appliquée et de la pâte utilisés ont été étudiés plus spécifiquement.

Les résultats ont démontré que tous les agents étaient en mesure de ralentir la réversion de blancheur mais à des niveaux différents. En effet, certains produits sont capable de réduire de plus de 50% le jaunissement du papier alors que d'autres ont très peu d'effets. La simulation moléculaire nous permet de relier certaines propriétés spectroscopiques des molécules et leur efficacité à inhiber la réversion de blancheur.

Mots Clés

Jaunissement, Réversion de blancheur, Lignine, Agents Fluorescents, Pâtes à Haut Rendement, Rayons Ultraviolets, Azureurs Optiques, Simulation moléculaire.

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	x
Liste des Équations.....	xi
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 La lignine.....	1
1.3 Les différents types de mise en pâte.....	3
1.4 Les Pâtes à hauts rendement : pour et contre.....	4
1.5 La valorisation des pâtes à haut rendement.....	5
Chapitre 2 - Théorie.....	7
2.1 Le processus de jaunissement.....	7
2.2 Les chromophores : description et formation.....	8
2.3 Les stratégies d'inhibition employées.....	14
2.3.1 Modification de la lignine.....	15
2.3.2 Les additifs chimiques.....	15
2.4 La fluorescence.....	16
2.5 Les agents fluorescents.....	18
2.5.1 Définition.....	18
2.5.2 Les propriétés d'un bon agent.....	19
2.6 La simulation moléculaire.....	20
2.6.1 Définitions des paramètres.....	21

2.6.2	Les minimums	23
2.7	But du Projet	24
Chapitre 3 - Matériel et méthodes		26
3.1	Les agents fluorescents utilisés	26
3.2	Les méthodes spectroscopiques	30
3.2.1	Les méthodes traditionnelles	30
3.2.2	La sphère intégrante	31
3.3	Notions essentielles sur la théorie de Kubelka et Munk :	33
3.3.1	Précisions sur la théorie de Kubelka-Munk	36
3.4	Fabrication des échantillons	37
3.4.1	La pâte utilisée	37
3.4.2	Traitement de la pâte au DTPA	38
3.4.3	Technique des feuilles minces	38
3.4.4	Préparation de la suspension	39
3.4.5	Fabrication des feuilles minces	39
3.4.5.1	Matériel	39
3.4.5.2	Pressage	39
3.4.5.3	Séchage	40
3.4.6	Préparation des échantillons en vue de l'étude spectroscopique	40
3.4.6.1	Trempage et pulvérisation des feuilles minces à l'aide d'agents fluorescents	41
3.4.6.2	L'analyse spectroscopique	41
3.5	Le choix du logiciel de simulation moléculaire	48
3.5.1	La procédure utilisée pour la simulation	49
3.5.1.1	Étape préliminaire	49
3.5.1.2	La recherche du minimum global	49
3.5.1.3	L'optimisation proprement dite	50
3.6	Détermination de l'effet de la source d'irradiation	51
3.6.1	Les lampes utilisées	52
3.7	Détermination de l'inhibition de réversion de blancheur sur différents types de pâtes	53

3.8	Détermination de l'effet de la quantité d'agent fluorescent utilisé sur la pâte	53
Chapitre 4 - Résultats et discussions		54
4.1	L'efficacité des agents comme inhibiteurs de réversion photochimique (étude par spectroscopie de réflectance UV-visible).	54
4.1.1	Pourcentage d'agent utilisé pour l'expérimentation	54
4.1.2	Longueur d'onde maximale d'absorption des agents.....	55
4.1.3	Résultats des courbes de cinétique	57
4.1.4	Analyse structurale	62
4.2	La simulation moléculaire.....	63
4.2.1	Les résultats préliminaires	63
4.2.2	Les nouveaux résultats.....	64
4.2.3	Ce qu'il reste à faire.....	66
4.3	Effet de la quantité d'agent utilisée	68
4.4	Effet de la source d'irradiation	72
4.4.1	Travaux futurs.....	74
4.4.2	Calcul de l'équivalence UV vs "Cool-White" vs temps réel	74
4.5	Effet du type de pâte utilisé.....	76
Chapitre 5 - Conclusions.....		79
Annexes (spectres et cinétiques)		81
Bibliographie.....		97

Liste des Figures

Figure 1-1	Les précurseurs de la lignine	2
Figure 1-2	Structure modèle pour la lignine de bois mou.	3
Figure 2-1	Transitions électroniques possibles dans une molécule	7
Figure 2-2	Principaux groupements colorés dans le papier	8
Figure 2-3	Formation du radical phénoxy.....	10
Figure 2-4	Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet).....	11
Figure 2-5	Rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique	12
Figure 2-6	Rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4.....	13
Figure 2-7	Réactions d'oxydoréduction des <i>p</i> -quinones et des hydroquinones	14
Figure 2-8	Diagramme d'énergie de Jablonski (système photoluminescent) [8]	17
Figure 2-9	Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution.....	19
Figure 2-10	Diagramme d'énergie pour une molécule quelconque [34]	23
Figure 3-1	Structure de base de nos agents fluorescents dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulfonique	26
Figure 3-2	Atténuation d'une radiation monochromatique	32
Figure 3-3	Le papier, un matériel opaque et diffusant	32
Figure 3-4	Schéma du trajet optique de la sphère intégrante	33
Figure 3-5	Spectre de transmittance pour le contrôle au $t=0$	37
Figure 3-6	Variation du coefficient d'absorption de la lumière (k) vs la longueur d'onde pour le contrôle.....	45
Figure 3-7	Δk vs longueur d'onde pour les différents temps d'irradiation	46
Figure 3-8	Cinétiques d'apparition des chromophores pour une étude précédente	47
Figure 3-9	Diagrammes d'énergie pour un des agents fluorescents	50
Figure 3-10	Diagramme d'énergie pour une séquence de conformations (angle dièdre de la liaison)	50
Figure 3-11	Molécule simulée par le logiciel Quantum Cache	51

Figure 3-12	Spectre d'émission pour les lampes UV et « Cool-White ».....	52
Figure 4-1	Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés	58
Figure 4-2	Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 5 mois de réversion (300 min UV).....	60
Figure 4-3	Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 1 an de réversion (720 min UV).....	61
Figure 4-4	Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 2½ ans de réversion (1800 min UV)	61
Figure 4-5	Résultats préliminaires pour simulation moléculaire.....	64
Figure 4-6	Nouveaux résultats pour la simulation moléculaire	66
Figure 4-7	Cinétique d'apparition des chromophores en fonction du temps pour les différents pourcentages d'agent ajoutés	68
Figure 4-8	Coefficients K_{∞} , A_1 et A_2 en fonction du pourcentage d'agent appliqué.....	69
Figure 4-9	Coefficients c_1 et c_2 en fonction du pourcentage d'agent appliqué.....	70
Figure 4-10	Valeur du Δk_{3600} en fonction du pourcentage d'agent ajouté	71
Figure 4-11	Cinétique d'apparition des chromophores pour les lampes UV.....	73
Figure 4-12	Cinétique d'apparition des chromophores pour les lampes « Cool-White ».	73
Figure 4-13	Cinétique d'apparition des chromophores en fonction du temps pour les différents types de pâtes.	76

Liste des Tableaux

Tableau 1-1	Composition du bois (valeurs moyennes).....	4
Tableau 1-2	Potentiel de consommation de PCTM estimé en fonction de la stabilité de blancheur qu'elles présentent (en millions de tonnes par année).....	6
Tableau 3-1	Structures des autres agents fluorescents utilisés.....	28
Tableau 3-2	Temps de réversion dans le réacteur photochimique pour les lampes UV.....	43
Tableau 3-3	Temps de réversion dans le réacteur photochimique pour les lampes « Cool-White ».....	44
Tableau 4-1	Pourcentages utilisés pour chacun des produits.....	56
Tableau 4-2	Longueur d'onde maximale d'absorption des chromophores selon l'agent utilisé.....	56
Tableau 4-3	Paramètres de l'équation de cinétique (3-7) pour chaque FWA.....	59
Tableau 4-4	Classement des produits selon les structures du tableau 3-1.....	63
Tableau 4-5	Énergie des orbitales HOMO et LUMO pour les différents produits selon les calculs AM1.....	65
Tableau 4-6	: Longueur d'onde maximale pour les différentes quantités d'agent ajoutées.....	71
Tableau 4-7	Coefficients des cinétiques d'apparition des chromophores pour les deux types de lampes.....	72
Tableau 4-8	Comparaison de l'efficacité des agents sous les deux types d'irradiation.....	74
Tableau 4-9	Constantes de vitesse obtenues par traitement mathématique.....	77
Tableau 4-10	Vitesses relatives d'apparition de chromophores.....	77

Liste des Équations

$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot b \cdot c$	Équation 3-1.....	32
$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty$	Équation 3-2.....	34
$k_\lambda = 2\varepsilon_\lambda c$	Équation 3-3.....	34
$s = \frac{1}{w} \frac{1 - R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right]$	Équation 3-4.....	35
$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_B + R_W}{R_W R_0} + R_B$	Équation 3-5.....	36
$\Delta_i = f(R_\infty)_i - f(R_\infty)_t$	Équation 3-6.....	36
$k_t = k_\infty \cdot A_1 e^{-c_1 t} + A_2 e^{-c_2 t}$	Équation 3-7.....	48
$\% \text{ de réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{controlé}}} \times 100 \right)$	Équation 4-1.....	60

Liste des Abréviations

A	Absorbance
b	Parcours optique en cm
c	Concentration
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
Ctrl.	Contrôle
DTPA	Diéthylènetriaminépentaacétate de sodium
FWA	"Fluorescent Whitening Agent"
h ν	Photon
ISO	International Standard Organisation
k	Coefficient d'absorption de la lumière
λ	Longueur d'onde
MWL	"Milled wood lignin", i.e. lignine de Björkman
nm	Nanomètre ou 10 ⁻⁹ mètre
ns	Nanoseconde ou 10 ⁻⁹ seconde
P	Puissance du faisceau émergent
P ₀	Puissance du faisceau incident
PCTM	Pâte chimiothermomécanique
PHR	Pâte à haut rendement
PTM	Pâte thermomécanique
R _{∞}	Réflectance mesurée
R ₀	Réflectivité sur fond noir
R _B	Réflectivité sur fond blanc
R _D	Réflectance diffuse
R _S	Réflectance spéculaire
S	Coefficient de diffusion de la lumière
UV	Ultraviolet
Δk	Variation du coefficient d'absorption de la lumière
HOMO	"Highest occupied molecular orbital"
LUMO	"Lowest occupied molecular orbital"

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Introduction

Comme on le sait, depuis la découverte de la fabrication du papier à partir de pâtes de bois par Fennerty [1], l'industrie papetière se doit de produire des produits de meilleure qualité à un coût inférieur afin de demeurer concurrentielle. Dans cette optique, la valorisation des pâtes à haut rendement (PHR) est une avenue intéressante et réaliste. Avec toutes les améliorations apportées aux procédés de mise en pâte, il est maintenant possible d'obtenir des pâtes chimiothermomécaniques (PCTM) qui ont des propriétés physiques suffisamment proches de celles des pâtes chimiques. Il serait donc pensable de substituer une partie de la pâte chimique par une PCTM dans certains produits. Toutefois, les PHR ont une faible stabilité de blancheur et cette caractéristique empêche, pour le moment, d'étendre la plage d'utilisation de telles pâtes. Afin d'expliquer ce phénomène, regardons les différentes caractéristiques de ces pâtes.

1.2 La lignine

Pour bien pouvoir comprendre la théorie associée au phénomène de jaunissement du papier, il est important de bien connaître la nature de la lignine, cet important constituant du bois. La lignine est un polymère complexe fortement aromatique présent dans la plupart des plantes fournissant à cette dernière du support structural, un système vasculaire et une première ligne de défense pour les plantes terrestres [2,3,4]. La structure exacte de la lignine n'a pas encore été élucidée. Mais beaucoup d'efforts furent investis en ce sens. Le problème lors de l'étude de la molécule est dû à sa complexité : la molécule doit être brisée pour être étudiée. Les méthodes utilisées pour briser la molécule détruisent inévitablement des liens importants et il sera toujours impossible de savoir exactement à quoi ressemble la molécule. Toutefois, plusieurs indications sont disponibles sur la nature même de la lignine. Par exemple, les précurseurs de la molécule sont les unités guaiacyle, syringyle et *p*-hydroxyphényle (figure 1-1).

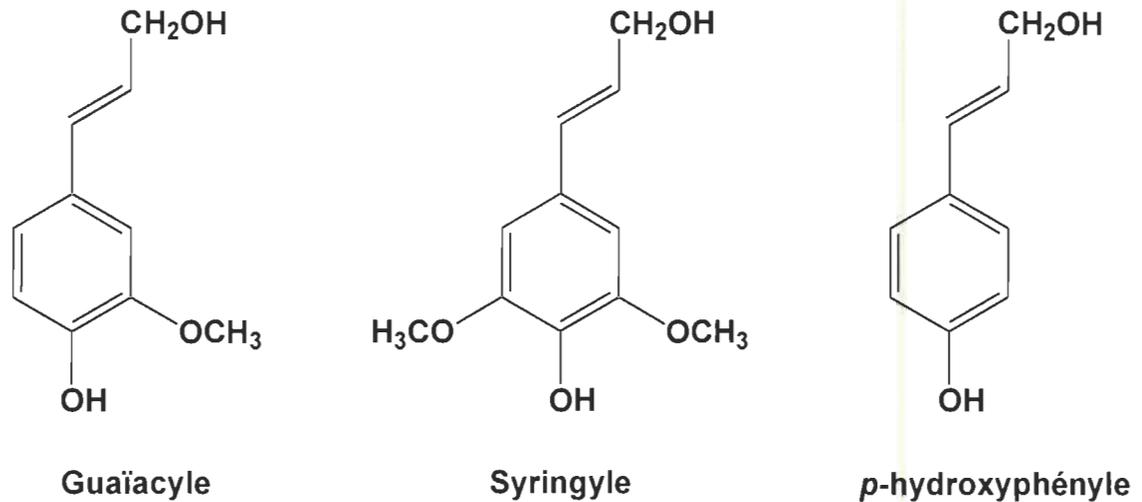


Figure 1-1 Les précurseurs de la lignine

À partir de ces précurseurs, la polymérisation donne sa forme à la molécule de lignine. C'est ainsi que quelques modèles ont été proposés comme celui-ci présenté à la figure 1-2 [4].

Il est important de mentionner que la molécule de lignine n'est pas homogène, c'est-à-dire que sa composition change d'une sorte de plante à l'autre. De même, la position de la lignine dans la plante et sa position dans la paroi cellulaire peuvent aussi varier.

La forte aromaticité de la molécule de lignine la rend évidemment très sensible à la lumière ultraviolette. En effet, l'absorption de lumière entre 350 et 360 nm est très intense dû à la présence de cinnamaldéhyde. Les *ortho*-quinones sont aussi reconnues comme étant un des principaux chromophores donnant la teinte jaune au bois.

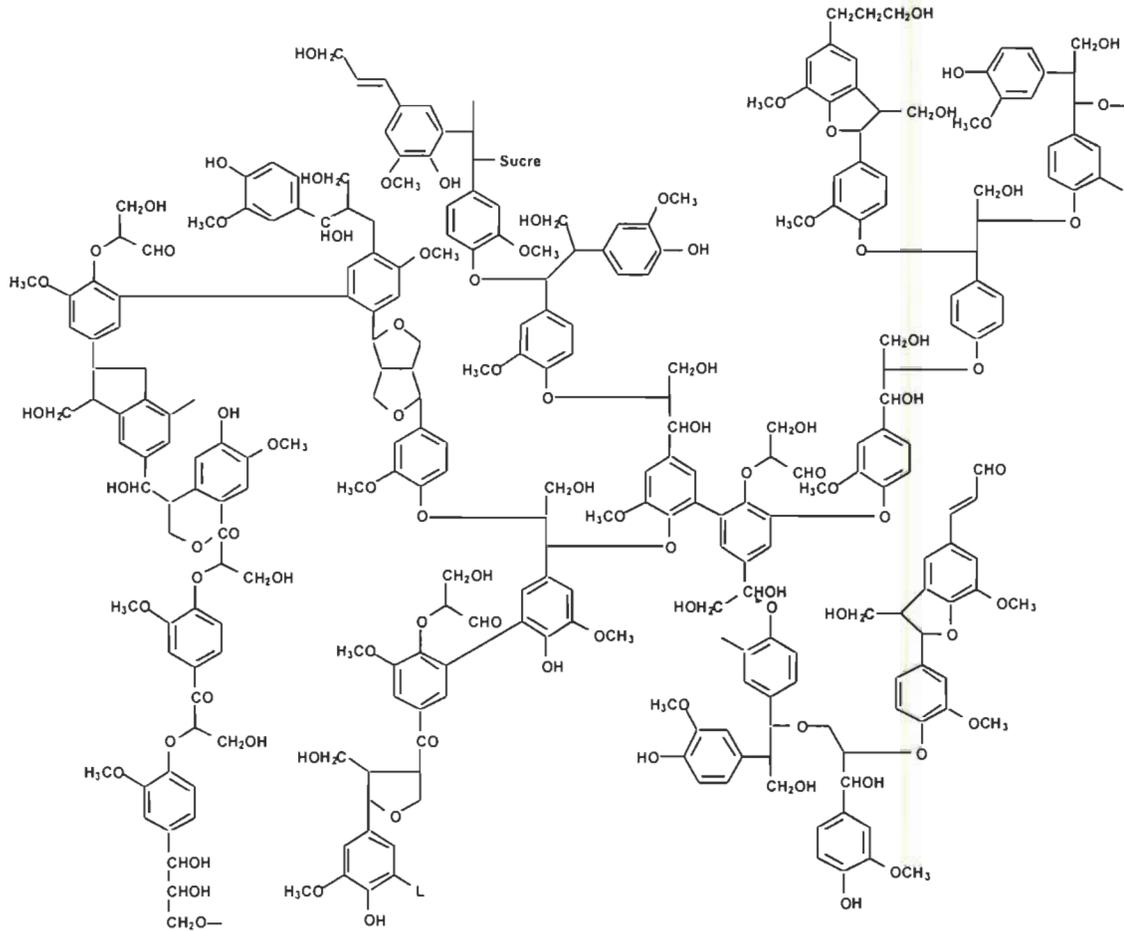


Figure 1-2 Structure modèle pour la lignine de bois mou.

1.3 Les différents types de mise en pâte

Il existe plusieurs façons différentes de mettre en pâte le bois récolté. Tous ces types de mise en pâte sont regroupés en trois catégories : les pâtes mécaniques (ou pâtes à haut rendement), les pâtes chimiques et finalement les pâtes mi-chimiques. Dans le premier cas, aucune modification chimique n'est impliquée et les constituants du bois sont conservés (voir tableau 1-1). La mise en pâte mécanique, comme l'indique son nom, est soumise à un traitement mécanique. Ce dernier est appliqué en faisant passer des copeaux de bois dans un raffineur constitué de deux plaques métalliques en rotation l'une contre l'autre qui vont défibrer les amas de fibres. Dans le cas de billes de bois, on utilise des meules abrasives. Pour les pâtes chimiques, les copeaux sont soumis à un traitement chimique qui a pour but d'éliminer la lignine présente dans le bois de façon à pouvoir

séparer les fibres plus facilement et aussi pour éviter plusieurs problèmes reliés à la présence de lignine dans le papier. Toutefois, la perte de lignine, d'un peu d'hémicelluloses et de cellulose engendre des rendements pouvant descendre aussi bas que 35%. Finalement, en combinant les deux types de mise en pâte, il est possible d'obtenir une panoplie de types de pâtes différentes et ce, avec différents rendements et propriétés.

Tableau 1-1 Composition du bois (valeurs moyennes)

	Résineux	Feuillus
Cellulose	48%	51%
Hémicelluloses	31%	31%
Lignine	37%	33%

1.4 Les Pâtes à hauts rendement : pour et contre

Comme il a été mentionné précédemment, les pâtes à haut rendement permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 90%, ce qui est très intéressant d'un point de vue économique. De plus, l'absence d'utilisation de produits chimiques en grande quantité a un impact écologique non négligeable. Par ailleurs, le contexte économique canadien se prête bien à ce type de mise en pâte. En effet, la mise en pâte thermomécanique demande des quantités considérables d'énergie, denrée abondante et peu coûteuse ici. Le fait de séparer les fibres mécaniquement confère plusieurs propriétés spécifiques aux pâtes à haut rendement. En effet, les fibres ainsi obtenues seront plus endommagées, généralement plus courtes et la présence de fines sera plus accrue (petits fragments de fibres) que dans le cas d'un défibrage aux produits chimiques, procédé plus doux pour les fibres. Toutefois, la présence de ces fines permet d'améliorer les propriétés optiques du papier obtenu car ces fragments de fibres vont former une surface beaucoup plus uniforme que dans le cas de grandes fibres intactes qui vont laisser des espaces vides entre elles. Les propriétés les plus touchées sont le coefficient de diffusion de la lumière et l'opacité du papier. La présence de fines augmentera aussi le bouffant du papier (« bulk »). L'utilisation de pâtes à haut rendement permet aussi de faire des économies substantielles car le système de récupération de la liqueur kraft associé à la mise en pâte chimique coûte extrêmement cher et nécessite beaucoup de manipulations [5]. Malheureusement,

la présence de fines et le fait que les fibres sont endommagées tend à réduire certaines propriétés mécaniques du papier. Ceci est principalement dû parce que les fibres qui constituent le papier sont affaiblies par le traitement mécanique qui leur a été soumis. Finalement, comme il a été mentionné précédemment, le principal problème relié à l'utilisation des pâtes à haut rendement est leur difficulté à être blanchies ainsi que leur forte réversion de blancheur. À la lumière de ces observations, on peut comprendre qu'un papier fait à 100% de pâte à haut rendement aura des propriétés mécaniques déficientes ainsi qu'une faible blancheur. Toutefois, un papier fait uniquement de pâte chimique aura des propriétés optiques limitées. Il semble donc évident qu'une combinaison des deux procédés de mise en pâtes est la solution idéale. C'est ce que les pâtes chimico-thermomécaniques (PCTM) permettent de faire. En effet, les propriétés mécaniques obtenues avec ce type de pâtes sont satisfaisantes de telle sorte que seul le problème de la réversion de blancheur subsiste.

1.5 La valorisation des pâtes à haut rendement

Une étude publiée en 1989 sur les pâtes chimicothermomécaniques (PCTM) démontre clairement que si l'on pouvait diminuer sensiblement la réversion de blancheur, la demande du marché surpasserait les capacités actuelles de production [6]. En effet, les PCTM produites aujourd'hui pourraient remplacer dans certains cas les pâtes chimiques dans la production de papier fin [7]. Le seul problème majeur pour lequel les solutions tardent à être trouvées est la réversion de blancheur. Le tableau 1-2 montre que le potentiel de consommation dépasse largement ce qui est produit actuellement [7].

Il y a donc une grande demande pour les pâtes chimicothermomécaniques résistantes à la réversion de blancheur et c'est pourquoi il est très intéressant d'essayer de trouver un moyen efficace de réduire la photo-oxydation de la lignine [6].

Tableau 1-2 Potentiel de consommation de PCTM estimé en fonction de la stabilité de blancheur qu'elles présentent (en millions de tonnes par année)

Pas de Réversion avant	Potentiel de consommation	PCTM consommée actuellement
3 mois	2.0	0.6
6 mois	3.7	1.0
12 mois	7.1	2.0
36 mois	7.7	2.2
Période infinie	9.9	2.8

Chapitre 2 - Théorie

2.1 Le processus de jaunissement

Comme il a été mentionné précédemment, le jaunissement du papier est dû en grande majorité à la présence de lignine et plus spécialement aux nombreux groupements sensibles à la lumière qu'elle contient. Les pertes de blancheur peuvent être de l'ordre de 5 points ISO [3] dans le cas de la réversion thermique et peuvent atteindre jusqu'à 30 points ISO [3] dans le cas de la réversion photochimique. Il a été établi que tous les composés organiques sont aptes à absorber les radiations électromagnétiques car ceux-ci contiennent des électrons de valence pouvant être excités à des niveaux électroniques supérieurs. Par contre, seules certaines molécules contiennent des électrons de valence avec des énergies de valence suffisamment basses pour être excités par des longueurs d'ondes du visible ou de l'ultraviolet.

Il est connu qu'il existe trois types d'orbitales moléculaires différentes (σ , n , et π) qui donnent lieu à quatre types de transitions électroniques comme on peut le voir sur la figure 2-1 [8].

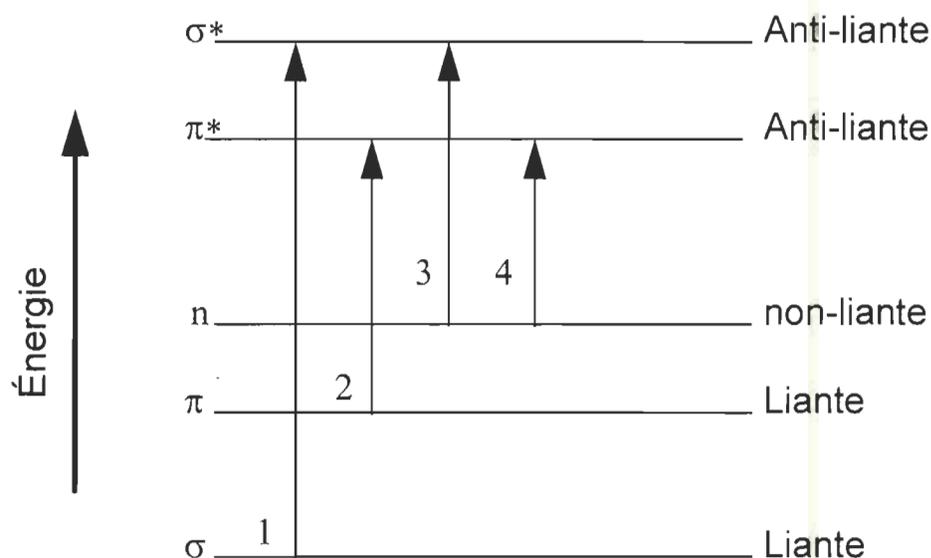


Figure 2-1 Transitions électroniques possibles dans une molécule

Seules les transitions 2 et 4 c'est à dire, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont suffisamment peu énergétiques pour avoir lieu en milieu naturel. Les transitions 1 et 3 nécessitant un grand apport d'énergie, il est improbable de les rencontrer dans des conditions normales d'observation. L'absorption d'énergie de photons appartenant aux domaines du visible et de l'ultraviolet est donc limitée à quelques groupements fonctionnels qui présentent des transitions électroniques de types $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces groupements sont appelés groupements chromophores [8]. Dans la lignine, les principaux groupements responsables de la sensibilité à la lumière sont les groupements carbonyles, phénoliques, les quinones ainsi que les doubles liaisons conjuguées. Ce sont ces groupements qui, en absorbant les photons du proche ultraviolet, forment les radicaux qui sont la cause de la génération de substances colorées dans le papier [9].

2.2 Les chromophores : description et formation

Il y a plusieurs substances colorées dans le papier et parmi les plus importantes, on retrouve par exemple la coniféraldéhyde, les quinones et les stilbènes (figure 2-2) [10] :

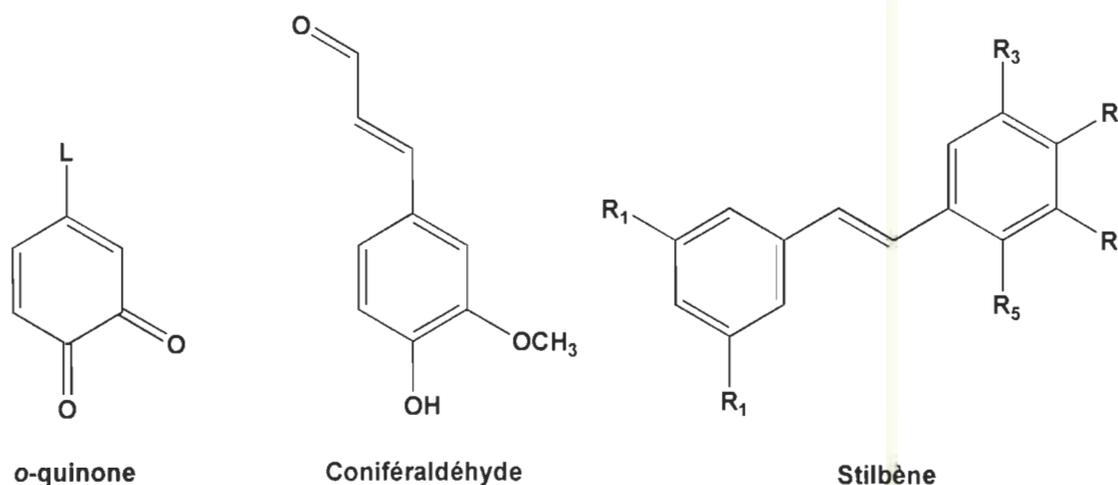


Figure 2-2 Principaux groupements colorés dans le papier

Les stilbènes sont principalement formés suite au blanchiment avec le peroxyde [9,11]. Cependant, une seule étude a prouvé la présence de stilbènes dans une pâte de bois mou blanchie [12]. D'autres études ne sont pas arrivées aux mêmes conclusions ce qui rend moins certaine la présence de ces chromophores dans la pâte [13,14]. Les chromophores

les plus importants que l'on retrouve dans le papier sont sans aucun doute les *o*-quinones. Celles-ci comptent pour environ 75% des groupements colorés de la lignine après réversion photochimique [15]. Les *o*-quinones sont formées dans la lignine suite à des réactions photochimiques comme on peut le voir dans les mécanismes proposés dans la littérature. La littérature cite de nombreux exemples de structures pouvant réagir à la lumière ultraviolette et ainsi faire jaunir le papier comme les stilbènes diguaïacyles qui sont facilement oxydées en stilbène-quinones et/ou en phénanthrènes en présence d'oxygène. Ces composés sont très photosensibles et jaunissent rapidement [16, 17].

Quoique les mécanismes de formation des *o*-quinones et autres chromophores ne soient pas encore complètement élucidés, plusieurs mécanismes ont été proposés et sont présentés en détail dans les figures 2-3, 2-4, 2-5, 2-6 et 2-7 qui suivent.

Fait important à noter, les *o*-quinones, après leur formation, ont un effet de catalyse sur le processus de jaunissement. Elles absorbent l'énergie lumineuse et peuvent la transmettre à une molécule voisine qui à son tour, peut se transformer en *o*-quinone. Il a été démontré que le groupement carbonyle et les groupements phénoxyyles jouent un rôle important dans la réversion photochimique. Ils ne forment pas directement de chromophores mais agissent comme « catalyseur » ou « sensibilisateur » [7].

Voici les quelques mécanismes proposés pour la formation des *o*-quinones :

- 1) L'absorption directe de la radiation U. V par le groupement phénolique sur le cycle pour former un radical phénoxy [18]

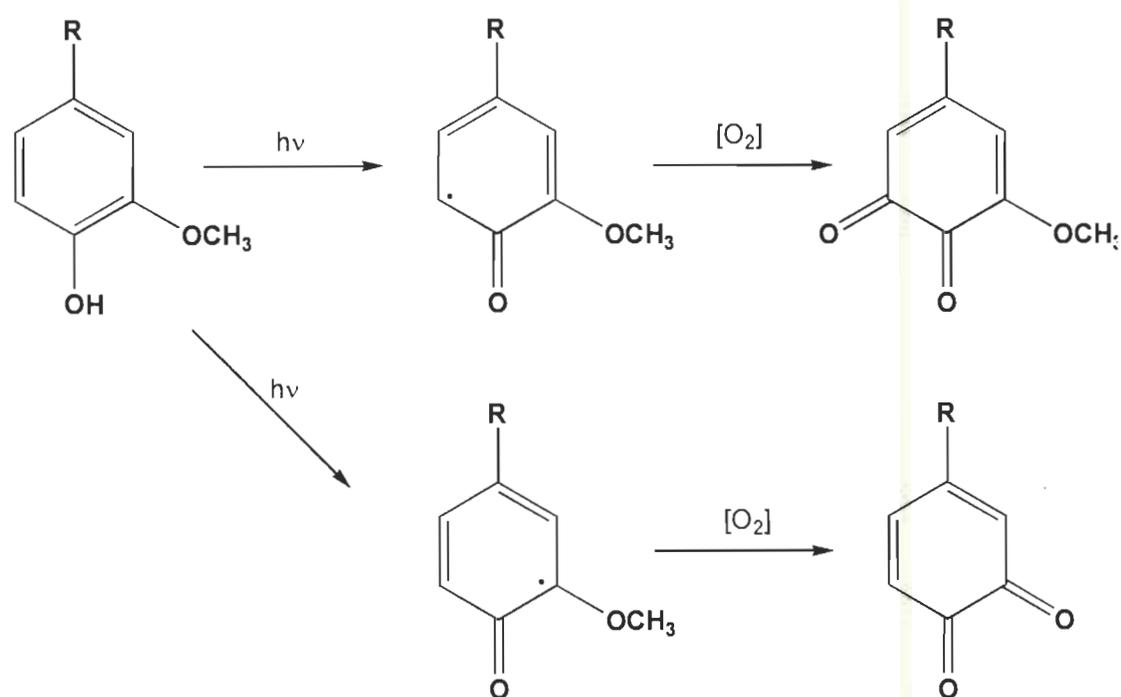


Figure 2-3 Formation du radical phénoxy

- 2) Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet) pour former un radical phénoxy qui mènera à une o-quinone [19].

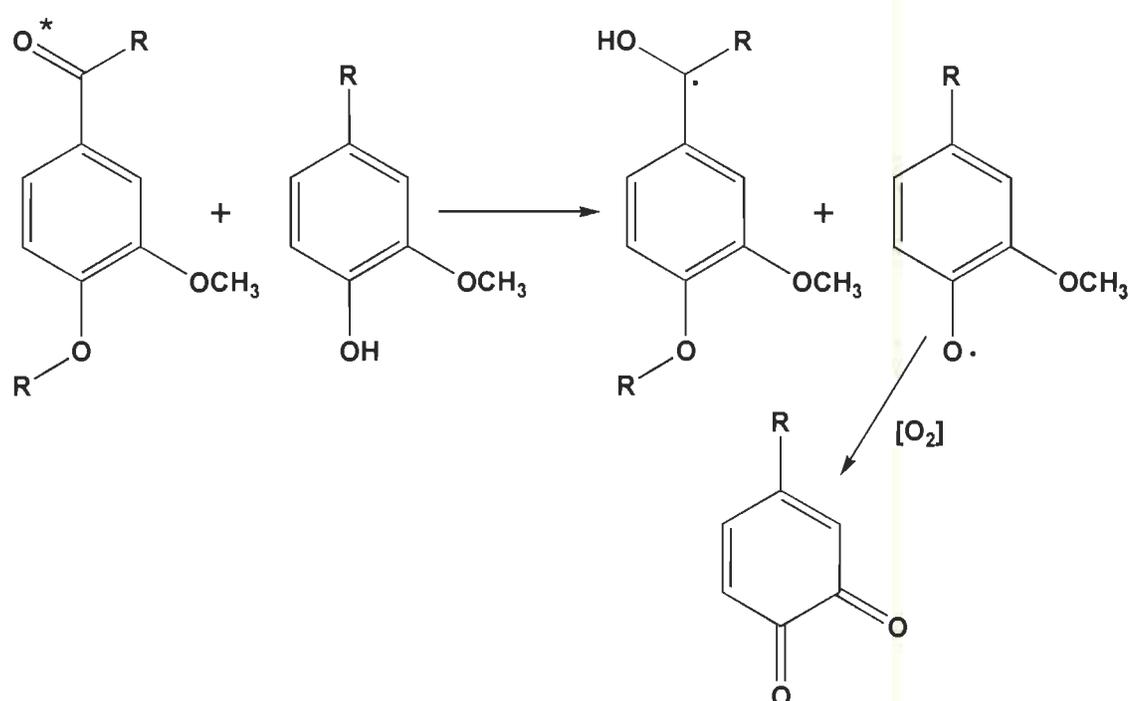


Figure 2-4 Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet).

- 3) rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique pour former deux radicaux [20].

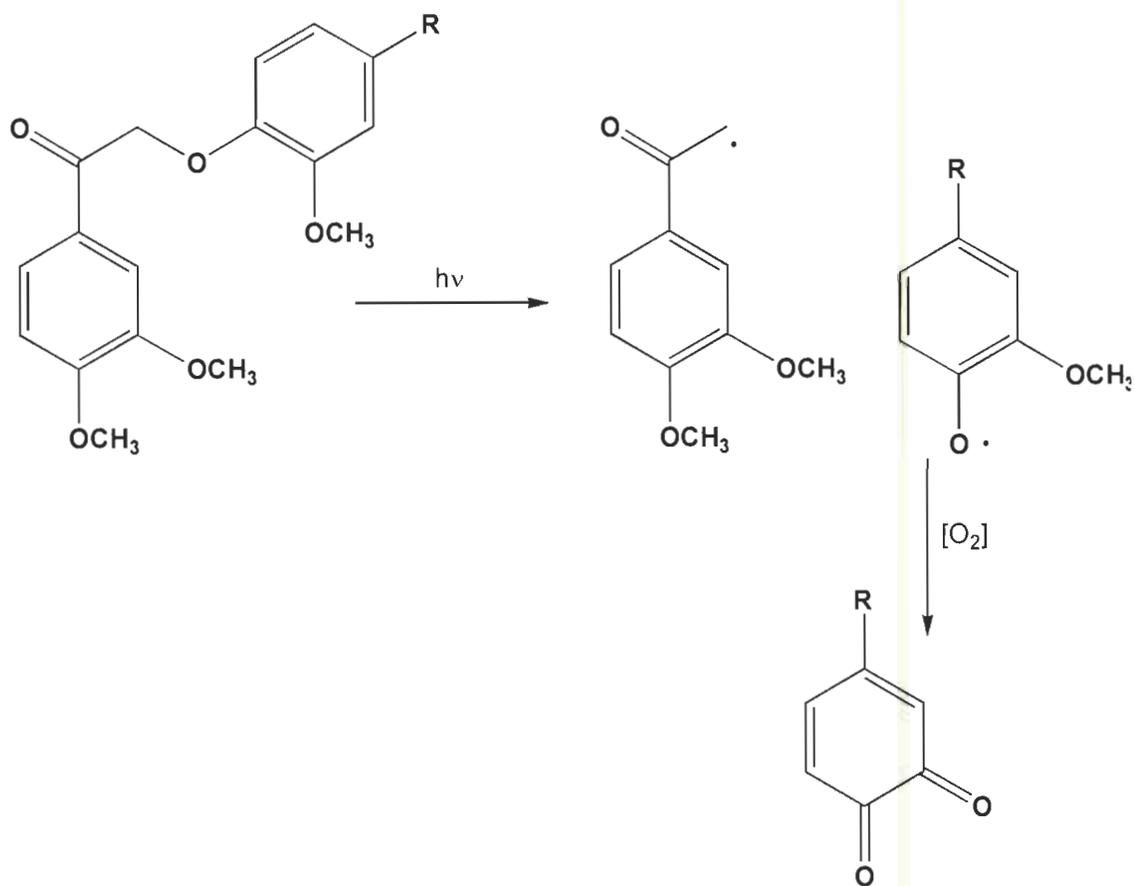


Figure 2-5 Rupture du lien phényl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique

- 4) formation d'un radical phénoxy suite à la rupture du lien éther dans les radicaux ayant une structure du type β -guaiacylglycérol [9]

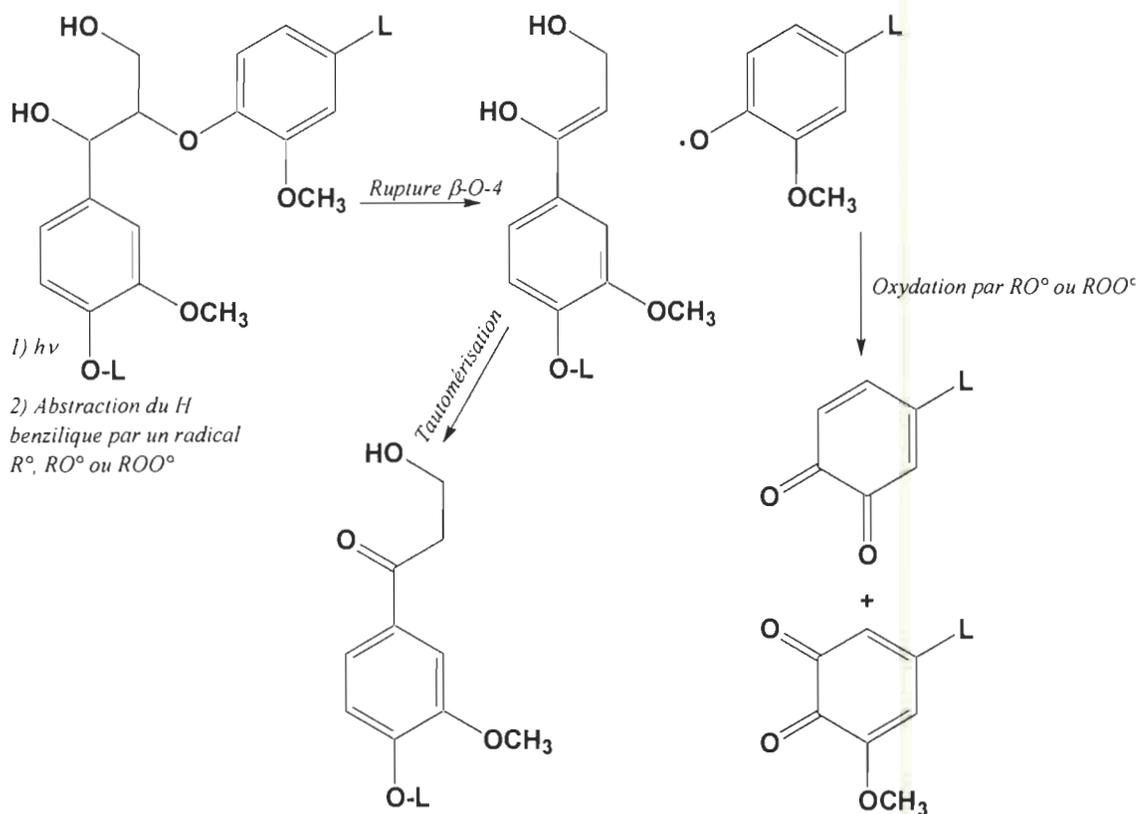


Figure 2-6 Rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4.

5) Mécanisme alternatif impliquant les couples *p*-quinone et *p*-hydroxyquinone [21].

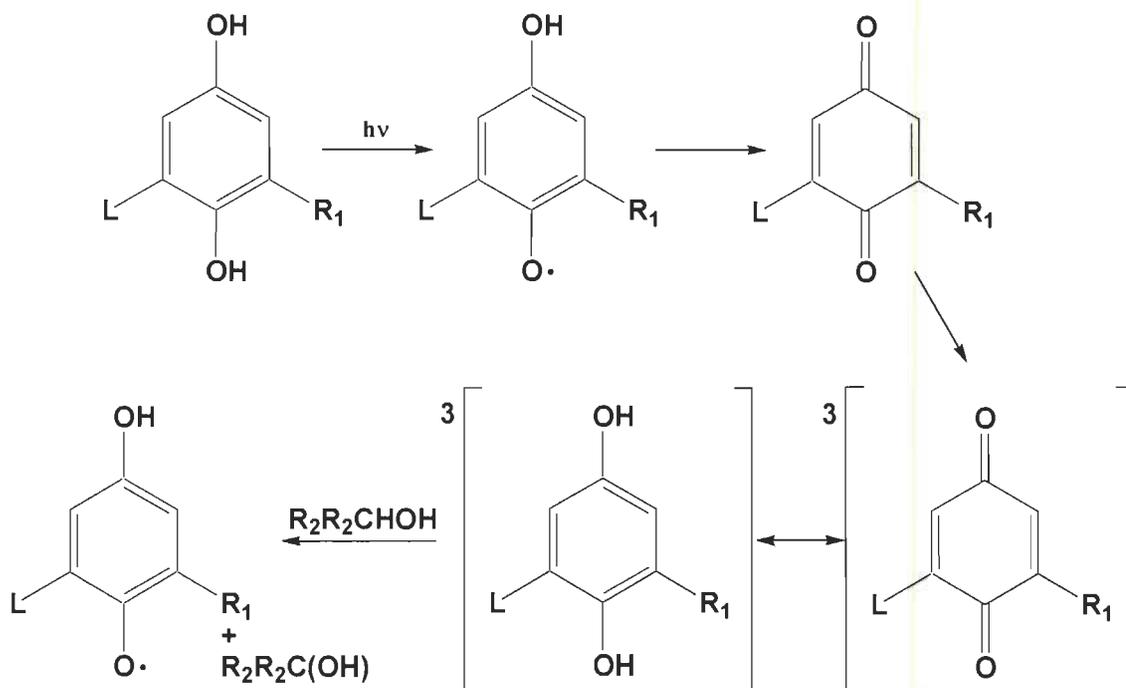


Figure 2-7 Réactions d'oxydoréduction des *p*-quinones et des hydroquinones

Comme on peut le voir, tous les mécanismes passent par la formation de radicaux libres, et ce sont ces radicaux libres en présence d'oxygène qui forment des groupements chromophores. De ces observations, on peut comprendre que l'oxygène est un élément essentiel à la formation des chromophores. Toutefois, dans une étude récente, Li et Ragauskas ont démontré que certaines réactions anaérobiques de formation de chromophores peuvent survenir. En effet, l'irradiation de modèles de lignine engendre la séparation du groupement O-CH₃, ce qui peut engendrer la formation de chromophores colorés [22].

2.3 Les stratégies d'inhibition employées

D'après les notions qu'on a sur le phénomène de jaunissement de la lignine, il existe quelques façons d'empêcher la réversion.

2.3.1 Modification de la lignine

Premièrement, il est possible de modifier les groupements chromophores de la lignine pour les rendre ainsi insensibles à la lumière ultraviolette. Sans ces chromophores, la réversion de blancheur n'aura pas lieu [9]. Les principales réactions utilisées sont l'alkylation des groupements phénoliques de la lignine, la réduction des groupements α -carbonyles de la lignine et l'hydrogénation catalytique douce des cycles aromatiques contenus dans la lignine [23, 24].

2.3.2 Les additifs chimiques

Il existe plusieurs classes de produits qui peuvent être ajoutés au papier dans le but d'empêcher la réversion de blancheur. En premier lieu, les absorbants UV et les agents fluorescents, comme ceux que nous avons utilisés dans le cadre de notre travail, permettent tout simplement d'empêcher la lignine d'absorber les rayons ultraviolets en compétitionnant avec cette dernière pour les absorber. Il existe une variété de produits utilisés pour accomplir cette tâche comme les benzophénones, les triazines et les dérivés de l'acide diaminostilbène disulfonique. La différence entre un absorbant UV et un agent fluorescent est que la molécule de l'agent fluorescent va revenir à son état non-excité en émettant un photon de fluorescence alors que l'absorbant UV va y parvenir par des processus non radiatifs.

Une autre classe de produits est celle des antioxydants, c'est-à-dire des molécules qui vont « manger » les radicaux libres et qui vont ainsi empêcher la formation des chromophores. Les produits utilisés sont principalement les ascorbates et les thiols.

Évidemment, la combinaison de plusieurs produits peuvent être hautement complémentaires et donner des résultats très intéressants. En effet, deux produits qui n'agissent pas de la même façon sur la réversion de blancheur pourront se compléter et même former une synergie (un produit permet à l'autre d'être meilleur et vice versa). D'ailleurs, les derniers développements dans le domaine montrent que l'utilisation d'un agent absorbant en combinaison avec un antioxydant montrent une très bonne efficacité quant à l'inhibition de la réversion de blancheur [25].

2.4 La fluorescence

L'absorption d'un photon par une molécule organique contribue à exciter cette dernière en la faisant passer de son état fondamental vers un état d'énergie supérieur. Étant donné qu'une molécule n'est pas stable à son état excité, elle doit d'une façon ou d'une autre, soit retourner à son état fondamental ou subir des changements de conformation quelconques. L'état excité est en quelque sorte une situation instable où s'est retrouvée une molécule.

On se doit, pour bien comprendre, d'expliquer quelque peu ce qui se passe lorsqu'une molécule absorbe une radiation électromagnétique. En général, quand une molécule absorbe de la lumière ayant suffisamment d'énergie, cela génère une transition électronique qui cause des changements dans les états d'énergies vibrationnelles et rotationnelles. Lorsqu'une molécule passe à un niveau électronique supérieur, elle peut perdre l'énergie acquise de plusieurs façons. Ces mécanismes sont présentés dans le diagramme de Jablonski (figure 2-8).

Les moyens utilisés par la molécule pour se libérer de ses surplus d'énergies sont appelés processus de désactivation. Il en existe deux grandes catégories soient les processus de désactivation radiatifs et les processus non radiatifs.

Les processus radiatifs sont ceux par lesquels la molécule excitée se libère de l'énergie absorbée en émettant un photon, qui de façon générale, est de plus basse énergie que celui reçu. La fluorescence et la phosphorescence sont deux phénomènes de désactivation radiatifs. Les processus de désactivation non-radiatifs, nous conduisent à deux possibilités, la dissipation de l'énergie acquise par relaxation vibrationnelle (processus par lequel l'énergie acquise est perdue par petites tranches suite à des collisions entre la molécule excitée et les molécules environnantes) ou à un transfert de cette énergie à une molécule voisine par transfert d'électrons.

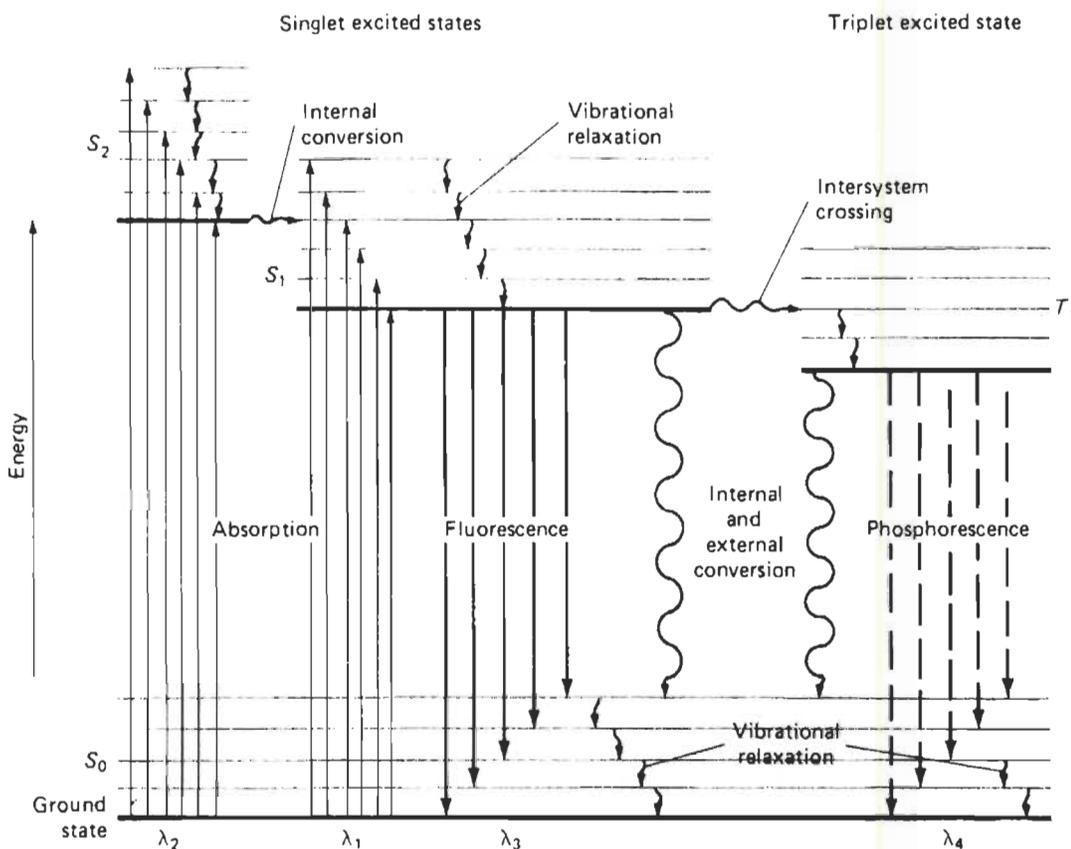


Figure 2-8 Diagramme d'énergie de Jablonski (système photoluminescent) [8]

Parmi l'ensemble des processus de désactivation mentionnés, seules la relaxation vibrationnelle et la fluorescence sont désirables. Tous les autres processus peuvent se révéler nuisibles et favoriser la réversion de blancheur. La désactivation par transfert d'énergie, par exemple, catalyse la réversion en fournissant à la lignine de l'énergie sur une plus grande période de temps. La phosphorescence quant à elle, est un procédé des plus lents qui offre peu de chance de se produire avant qu'il y ait désactivation de façon non-radiative. Le problème avec la relaxation vibrationnelle, c'est qu'elle est difficilement mesurable (sauf par spectroscopie photo acoustique) et quantifiable. Il est donc difficile de prévoir l'efficacité d'un agent favorisant ce type de désactivation. Nous privilégierons plutôt ceux qui préconisent la fluorescence comme processus de désactivation. Ce sont les agents fluorescents ou FWA.

La fluorescence est donc un phénomène très simple, l'absorption d'un photon fait passer un électron de la molécule vers une orbitale d'énergie plus élevée. La situation étant instable, l'électron va tendre à revenir dans son orbitale initiale de façon à réduire l'énergie globale de la molécule. Lorsque ce phénomène se produit, il y a émission d'un photon qui est appelé photon de fluorescence. Le phénomène se passe très rapidement. Donc, dans une situation parfaite, le photon de fluorescence devrait avoir exactement la même énergie que le photon qui a excité la molécule. En pratique, ce n'est pas le cas car pendant que la molécule est à son état excité, il y a toujours une faible perte d'énergie par relaxation vibrationnelle. Cette situation engendre donc que le photon de fluorescence possèdera toujours une énergie plus faible que celui qui a excité la molécule. Cet effet est très intéressant dans le cas de l'utilisation d'agents fluorescents pour l'utilisation sur nos feuilles car l'absorption de photons provenant de la région ultraviolette du spectre lumineux va engendrer l'émission de photons de fluorescence de couleur bleue (le bleu a une énergie plus basse que l'UV, voir figure 2-9), augmentant ainsi artificiellement l'intensité de la réflectance bleue émise par la feuille. On diminue donc l'effet du jaunissement dû aux *o*-quinones par la complémentarité des deux couleurs. En réalité, la feuille apparaît plus blanche qu'elle ne l'est. Il s'agit ici d'un « trompe l'œil » souvent utilisé en industrie.

2.5 Les agents fluorescents

2.5.1 Définition

Les agents fluorescents sont des molécules organiques utilisées dans la plupart des cas pour augmenter artificiellement la blancheur apparente d'un produit. Ils ont comme propriétés d'absorber dans le proche ultraviolet (spectre d'absorption) et d'émettre une partie de la lumière absorbée dans la région bleue du visible (spectre d'émission) (figure 2-9), augmentant ainsi la quantité de lumière visible « réfléchi » par la feuille.

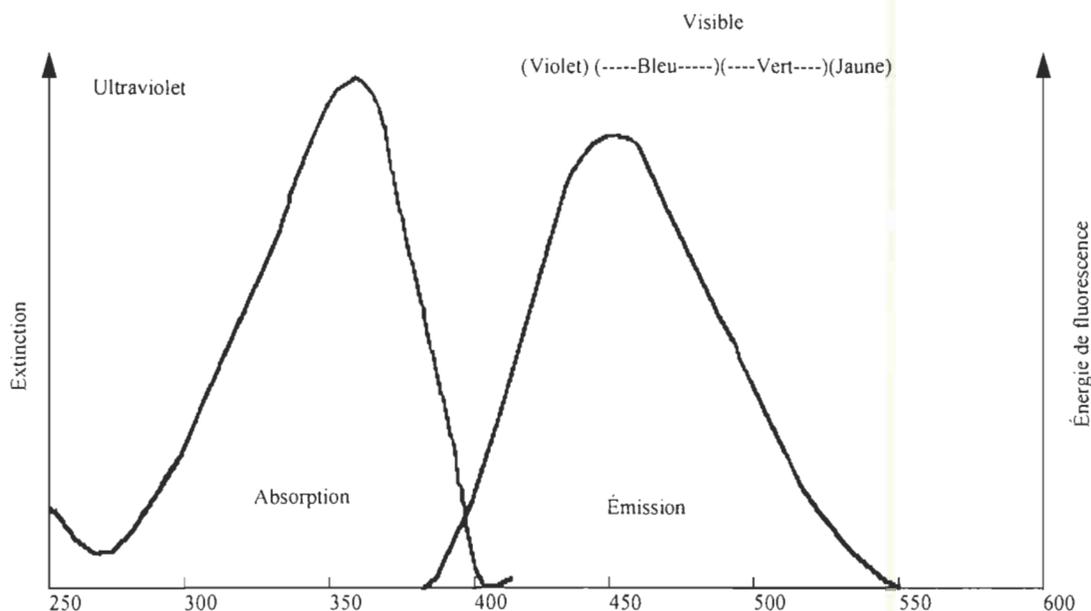


Figure 2-9 Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution

Ces agents sont incorporés dans de nombreux produits comme les papiers fins destinés à l'écriture ou l'impression, sur les tissus, dans certains plastiques et dans les lessives.

2.5.2 Les propriétés d'un bon agent

Il existe une panoplie d'agents fluorescents présentant toutes sortes de propriétés, dépendamment de leur utilisation. Dans le cas présent, comme mentionné précédemment, l'agent fluorescent utilisé doit absorber la lumière ultraviolette pour ainsi faire compétition à la lignine pour l'absorption de celle-ci. La zone d'absorption visée se situe donc entre 240 et 380 nm, partie du spectre où la lignine est la plus sensible aux ultraviolets. Par ailleurs, l'agent doit avoir un coefficient d'absorptivité molaire (ϵ) plus élevé que celui de la lignine pour la région du spectre étudiée. Plus l'agent a de la facilité à absorber les ultraviolets, moins ces derniers seront disponibles pour la lignine.

Par ailleurs, pour être facilement utilisable en industrie, l'agent devrait être soluble dans l'eau et pouvoir se présenter sous la forme d'un solide pur ou d'une solution. Le produit doit aussi être suffisamment stable pour pouvoir être conservé quelques mois dans des conditions d'entreposage raisonnables, et cela avant et après son application sur le papier.

Le produit doit aussi être le moins jaune possible pour éviter d'altérer la couleur du papier.

De plus, l'agent doit posséder les deux qualités suivantes : la première est la « substantivité » qui est en fait la capacité d'une substance en solution aqueuse à être absorbée par les fibres de celluloses. La deuxième qualité nécessaire est « l'affinité » qui est la capacité d'une substance à se lier efficacement avec la fibre. Ces deux qualités sont primordiales car l'agent doit avoir une bonne rétention sur le papier et doit aussi y rester et éviter d'être éliminé dans des conditions difficiles (acides, chaleur, humidité, etc.).

2.6 La simulation moléculaire

Les caractéristiques structurales et chimiques des divers agents fluorescents ne permettent pas nécessairement d'expliquer pourquoi tel agent est meilleur que tel autre. Il faut donc recourir à d'autres moyens qui nous permettraient de mettre en lumière plusieurs autres propriétés des molécules étudiées, notamment leurs propriétés spectroscopiques puisqu'il est ici question de fluorescence et d'absorption d'ondes électromagnétiques. C'est pourquoi la simulation moléculaire assistée par ordinateur peut être utilisée à cette fin. En effet, elle permet de réaliser plusieurs calculs qu'il serait tout simplement impossible de faire à la main sur des molécules aussi complexes que les agents fluorescents, dérivés de l'acide diaminostilbènesulfonique. Il existe plusieurs types de logiciels disponibles ainsi que plusieurs types de calculs réalisables. La première fonction d'un logiciel de simulation moléculaire est de minimiser l'énergie de la molécule en trouvant la conformation optimale des divers atomes qui la composent. Cette étape permet de représenter la molécule comme elle est à l'état naturel (section 2.6.2). Par la suite, diverses propriétés de la molécule modélisée peuvent être calculées. Dans le cas présent, nous voulons mieux comprendre l'effet de la structure de la molécule d'agent fluorescent sur sa capacité à absorber les rayons ultraviolets. Comme il a été démontré aux sections 2.1 et 2.4, il existe quelques transitions possibles pour les électrons qui absorbent de l'énergie. Toutefois, la plupart des transitions vont se produire entre les orbitales HOMO et LUMO de la molécule. L'orbitale HOMO est la « *Highest Occupied Molecular Orbi-*

tal », c'est-à-dire la dernière orbitale qui contient des électrons. Ce sont ces électrons de valence qui seront les plus susceptibles de partir pour une orbitale d'énergie plus élevée. L'orbitale LUMO est quand à elle la « *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* », c'est-à-dire l'orbitale qui suit l'orbitale HOMO. C'est en fait la première orbitale moléculaire qui ne contient pas d'électrons. La différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO est donc cruciale pour savoir quels photons vont être absorbés et avec quelle facilité. C'est donc cette caractéristique qui sera calculée par simulation moléculaire.

Il existe un grand nombre d'opérations que les logiciels de simulation peuvent faire qui n'ont pas été utilisées dans cette étude comme, par exemple, le calcul de la chaleur de formation, la susceptibilité radicalaire, le calcul des surfaces de susceptibilité nucléophile et électrophile, le calcul du potentiel électrostatique sur la surface de densité électronique et le calcul des charges partielles sur les atomes. Les opérations qui ont été choisies l'ont été parce qu'elles étaient les plus susceptibles de donner des réponses à nos questions sur nos agents fluorescents.

Le logiciel offre également un grand choix de paramètres différents pour réaliser chacune des opérations. Ces paramètres sont explicités davantage dans les deux prochaines sections.

2.6.1 Définitions des paramètres

Les paramètres utilisables pour la simulation moléculaire sont nombreux. Ils peuvent cependant être regroupés en trois catégories : les paramètres de mécanique moléculaire, les paramètres semi-empiriques et les paramètres *ab initio*. La principale différence entre ces trois types de paramètres se situe au niveau de la physique utilisée.

Les paramètres de mécanique moléculaire utilisent la physique classique (Newtonienne) pour réaliser la simulation [26, 27]. La grande faiblesse de ces paramètres est leur mauvaise prise en charge des effets électroniques tel que les liaisons de coordination, les liaisons ioniques, les effets de résonance et les effets de conjugaison. Le grand avantage de ce type de paramètres reste leur simplicité qui permet d'obtenir des résultats rapides et d'utiliser des molécules de très haut poids moléculaire (jusqu'à plusieurs milliers

d'atomes). Les calculs de mécanique moléculaire sont habituellement utilisés pour simuler des polymères complexes ou pour donner une première approximation avant d'effectuer des calculs plus complets. La précision des réponses obtenues reste acceptable pour les molécules de très grande taille, par contre les molécules de faible taille sont mal représentées par ce type de calcul.

Les paramètres empiriques ou MOPAC utilisent la physique quantique et l'équation de Schrödinger pour réaliser les calculs de la simulation. Cependant, afin d'alléger les calculs, des simplifications apportées par des valeurs empiriques sont faites. Ce type de calcul donne des résultats plus précis pour des molécules de tailles petites et moyennes (quelques centaines d'atomes) que les paramètres de mécanique moléculaire. Les méthodes semi-empiriques représentent donc un excellent compromis entre les méthodes de mécanique moléculaire et *ab initio*. Les résultats sont plus précis que ceux de mécaniques moléculaires et le temps de calcul est beaucoup plus court que les méthodes *ab initio*. Cependant, le temps de calcul est plus long que pour la mécanique moléculaire et les limites en nombres d'atomes commencent à apparaître. Une autre limite des paramètres semi-empiriques est que chaque type de paramètre ne possède des valeurs empiriques que pour certains atomes. Bien qu'il soit habituellement possible d'avoir des paramètres pour les trois premières périodes, seules des versions spécialisées peuvent prendre en charge les métaux de transition et les éléments lourds des autres périodes. Les paramètres MOPAC comprennent entre autre les modèles MNDO [28] (MNDO/d [29]), AM1 [30] et PM3 [31]. Les modèles AM1 et PM3 sont très semblables dans leurs approximations mais diffèrent dans leurs paramètres, paramètres qui sont fixés grâce à des approximations de données expérimentales.

Les paramètres *ab initio* eux, utilisent aussi la physique quantique mais aucun facteur expérimental n'est utilisé pour simplifier le traitement mathématique. Ce type de calcul est donc la résolution mathématique complète de l'équation de Schrödinger. Les calculs effectués de cette façon sont très longs et la limite du nombre d'atomes est de quelques dizaines tout au plus. Pour ce qui est de la précision des résultats calculés, elle est nettement supérieure aux méthodes de mécanique moléculaire et légèrement supérieure aux

méthodes semi-empiriques. Le gros avantage des méthodes *ab initio* est qu'ils peuvent prévoir des résultats pour des types de molécules qui ne possèdent pas de valeurs expérimentales connues et qui ne peuvent donc pas être bien représentées par des méthodes semi-empiriques (qui dépendent de valeurs expérimentales) [32,33].

L'idéal sera donc d'utiliser un programme qui peut calculer tant les paramètres semi-empiriques que les empiriques.

2.6.2 Les minimums

Avant d'entreprendre le calcul de quelque propriété que ce soit d'une molécule par ordinateur, il est important de minimiser la structure de ladite molécule de façon à représenter la réalité du mieux possible. En fait, le logiciel calcule la conformation où la molécule possède la plus faible énergie de formation, donc la conformation où la molécule est la plus susceptible d'être trouvée dans la nature. Il faut toutefois être vigilant lorsqu'on utilise un logiciel de simulation moléculaire pour minimiser la géométrie des molécules. En effet, la conformation donnée à la molécule avant de débiter l'optimisation est très importante. Comme on peut le voir à la figure 2-10, le diagramme d'énergie d'une molécule peut posséder plusieurs minimums locaux.

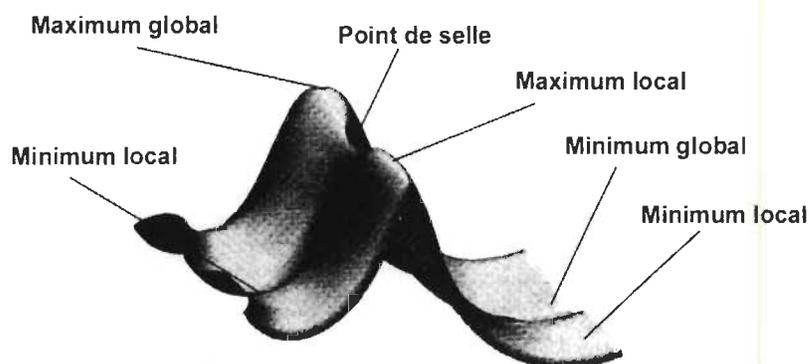


Figure 2-10 Diagramme d'énergie pour une molécule quelconque [34]

En pratique, si la molécule est positionnée au départ près d'un minimum local, le logiciel va optimiser la structure de la molécule jusqu'à l'atteinte de ce minimum. Toutefois, il

existe une conformation où la molécule sera plus stable et le résultat obtenu ne sera donc pas représentatif de la réalité. Heureusement, la plupart des programmes de simulation moléculaire permettent de faire des analyses conformationnelles, ce qui permet de trouver le vrai minimum global de la molécule [34].

2.7 But du Projet

Ce projet n'est en fait qu'une partie d'une grande étude sur les agents fluorescents en général. Des étudiants précédents ont en effet vérifié l'efficacité de plusieurs produits et fait quelques observations. En effet, M. Bourgoing a été l'instigateur du projet. Il a testé plusieurs agents fluorescents sur des feuilles minces afin de vérifier leur efficacité à inhiber le photojaunissement. Il a de plus défini les conditions expérimentales utilisées pour tester ces produits [10]. Quant à lui, M. Martin, en plus de tester d'autres agents fluorescents, a testé des combinaisons d'agents fluorescents et d'antioxydants [45]. Dans ce projet, d'autres produits ont évidemment été étudiés. Toutefois, on s'est beaucoup attardé sur les conditions d'expérimentations. Premièrement, il a été démontré que les agents se dégradent relativement rapidement sous l'effet des lampes ultraviolettes. La question était de savoir si cette dégradation se produirait sous une irradiation plus « normale » que celle employée dans ce cas. Ainsi, nous avons testé quelques produits sous une irradiation « *cool-white* », c'est-à-dire des fluorescents blancs normalement utilisés dans les divers bureaux. Par ailleurs, les produits ayant toujours été utilisés sur une pâte thermomécanique non blanchie, plusieurs types de pâtes ont été testées comme une pâte chimique, une pâte thermomécanique de feuillus ainsi qu'une pâte thermomécanique blanchie au peroxyde d'hydrogène. Finalement, il y a toujours eu ambiguïté sur la quantité d'agent à utiliser sur les échantillons de feuilles. En effet, les produits n'ayant pas tous la même teinte, certains peuvent être utilisés à des pourcentages beaucoup plus élevés que d'autres. N'ayant pas de données exactes sur l'influence de la quantité d'agent utilisé sur l'inhibition de réversion de blancheur, cet aspect a aussi été étudié.

Dans un autre ordre d'idée, il est primordial de pouvoir expliquer l'efficacité des produits utilisés. L'analyse structurale des produits n'étant pas souvent concluante dans ce

genre de molécule étant donné la complexité de celles-ci, la simulation moléculaire assistée par ordinateur peut apporter des réponses intéressantes quant à l'explication de l'efficacité de certains produits. En effet, en calculant les différences d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO de la molécule, il est possible de prédire si cette molécule va facilement absorber les rayons ultraviolets et si elle va compétitionner avec la lignine pour l'absorption des mêmes photons lumineux.

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

3.1 Les agents fluorescents utilisés

Nous avons utilisé plusieurs agents inhibiteurs de réversion photochimique de structures différentes appartenant tous à la même famille. Ce sont tous des produits commerciaux.

Les agents que nous utilisons sont des dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulfonique. Ils sont déjà très utilisés dans le monde de l'industrie. C'est ainsi que leur production s'élevait à près de 80 % des 33,000 tonnes d'agents fluorescents produits en 1991 [6].

La Figure 3-1 présente la structure générale des agents que nous avons utilisés. Comme nous pouvons le constater, le système π est très bien délocalisé. De plus, ce système π peut être étendu par ajout de groupements X et Y appropriés (augmentant la conjugaison).

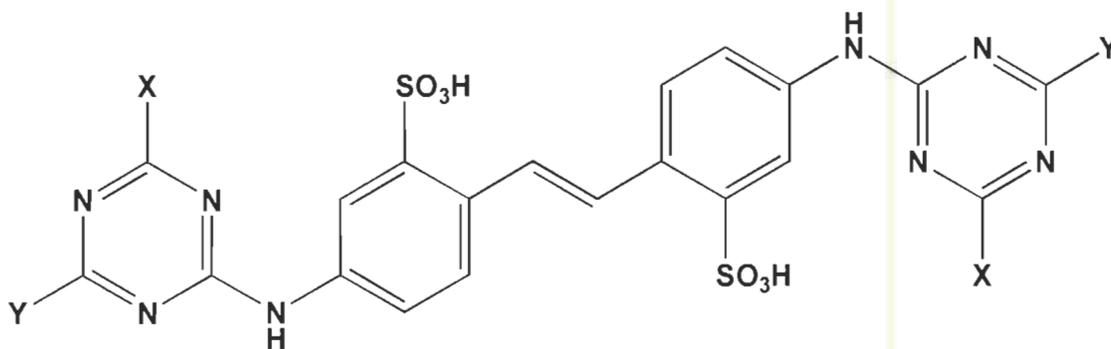


Figure 3-1 Structure de base de nos agents fluorescents dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulfonique

Sur cette molécule, on retrouve deux groupements triazines liés au stilbène (un de chaque côté en position 4 et 4') par l'intermédiaire d'une amine secondaire hybridée en sp^2 , ce qui permet à l'orbitale p de l'azote de participer au système π et ainsi d'étendre la délocalisation. Le doublet d'électrons présent sur l'amine fait en sorte que toute la molécule soit conjuguée d'un bout à l'autre. Cela explique pourquoi les transitions électroniques sont si faciles dans ce type de molécule.

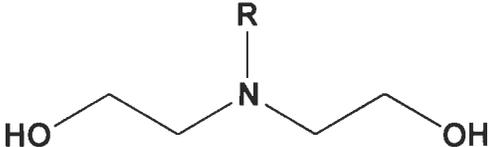
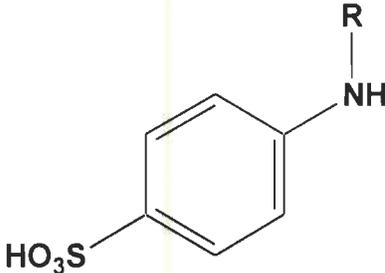
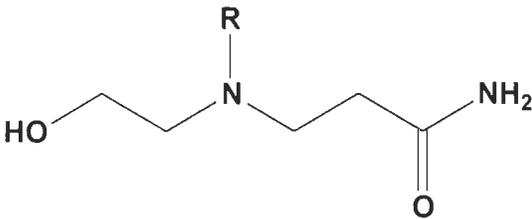
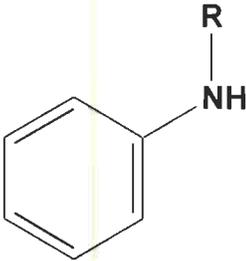
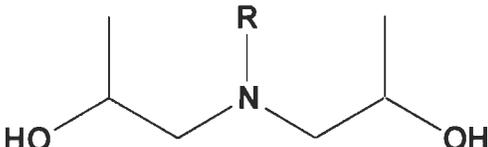
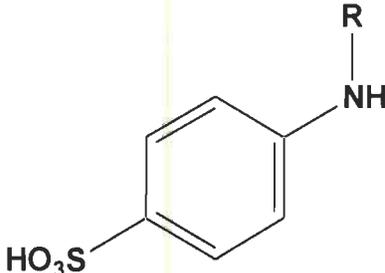
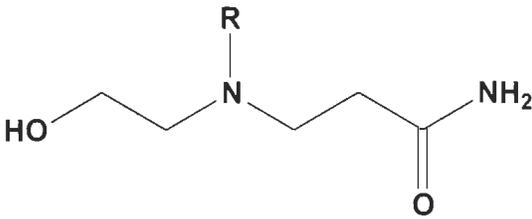
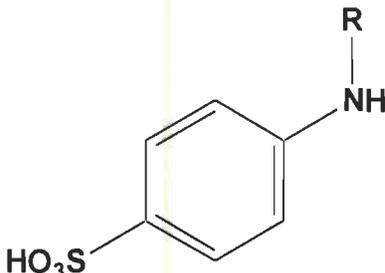
Les groupements sulfonés ($-\text{SO}_3\text{H}$) qui s'y trouvent influent de façon considérable les propriétés physiques de la molécule. Plus le nombre de groupements sulfoniques est grand plus la solubilité du FWA augmente et plus l'affinité pour la fibre diminue. Il est donc intéressant d'avoir un équilibre entre la solubilité de l'agent et son affinité pour la feuille. Les FWA sont classés en trois groupes selon le nombre de groupements sulfoniques qu'ils comportent. Les disulfonés sont ceux qui ont la plus grande substantivité, les tétrasulfonés sont dits de type universel et les hexasulfonés sont utilisés pour des usages spécifiques [35, 36,10].

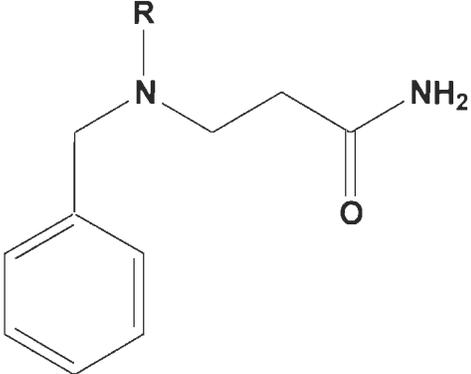
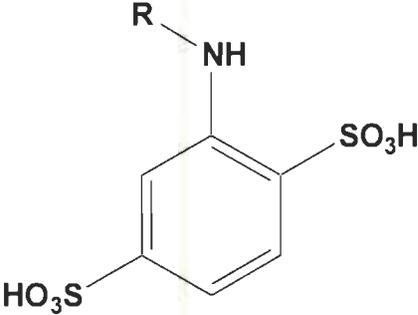
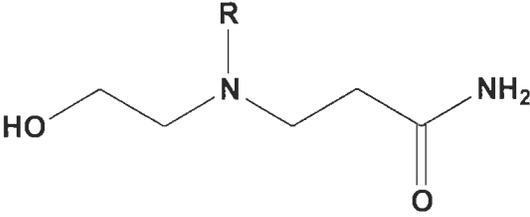
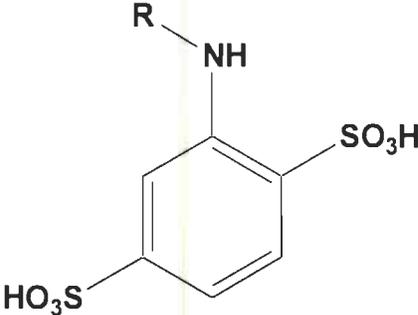
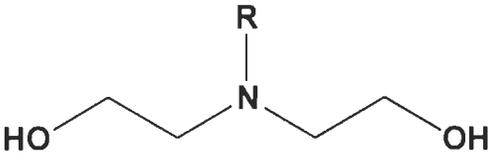
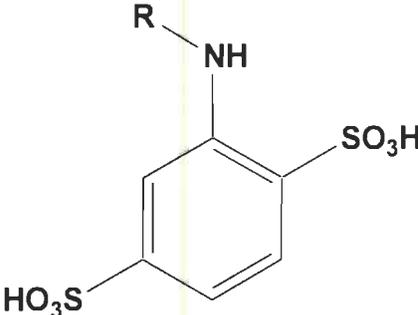
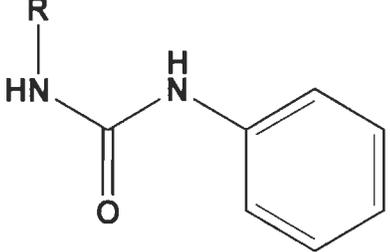
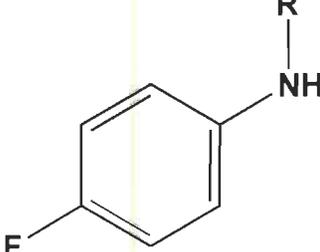
Les groupements X et Y ont eux aussi une grande influence sur les propriétés de la molécule. On remarque que la présence de groupements donneurs d'électrons peut accroître la longueur d'onde de fluorescence et d'absorption dans l'ultraviolet. Donc, on note un effet de déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde de l'émission (vers le rouge) : l'effet bathochrome. Les groupements attracteurs, quant à eux, diminuent la longueur d'onde d'absorption et d'émission, donc déplacement vers le bleu : l'effet hypsochrome.

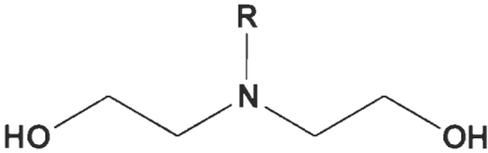
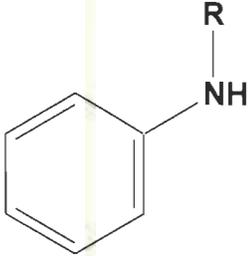
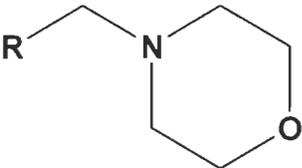
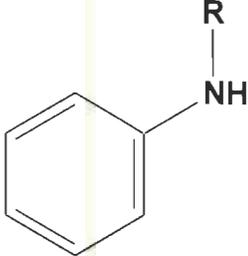
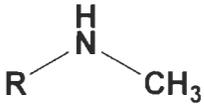
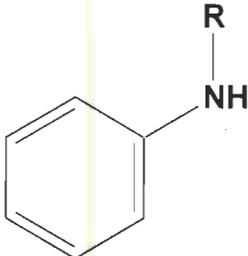
Pour les FWA utilisés dans cette étude, les structures sont montrées au Tableau 3-1. Comme ce sont des produits commerciaux et que les structures sont confidentielles, les noms de chacun des FWA ont été codés afin de préserver la nature confidentielle de leur composition. Les agents ont été utilisés sans purification supplémentaire et dans les mêmes conditions de façon à vérifier l'effet de chaque agent sur la réversion de blancheur du papier. Suite aux résultats obtenus, il sera possible d'évaluer le potentiel d'utilisation de ces FWA comme inhibiteurs de réversion photochimique.

Tableau 3-1 Structures des autres agents fluorescents utilisés.

Les groupements *X* et *Y* font référence aux substituants présentés à la Figure 3-1.

Code	X	Y
UQTR-1		
UQTR-2		
UQTR-4		
UQTR-5		

Code	X	Y
UQTR-6		
UQTR-7		
UQTR-8		
UQTR-9		

Code	X	Y
UQTR-10		
UQTR-15		
UQTR-16		

3.2 Les méthodes spectroscopiques

3.2.1 Les méthodes traditionnelles

Pour déterminer s'il est possible d'utiliser les FWA comme inhibiteurs de réversion photochimique, nous devons comprendre ce qui se passe dans la feuille suite à une irradiation. Les mesures utilisées de façon conventionnelle (blancheur ISO, coordonnées de couleur L^* a^* b^*) standardisées et reconnues par l'Association Technique Canadienne des Pâtes et Papiers (ATCPP) ne sont pas suffisantes. En effet, elles apportent trop peu d'information et de précision sur ce qui se passe dans la feuille. Prenons par exemple la

mesure de blancheur ISO utilisée pour évaluer la blancheur du papier. L'appareil qui sert à prendre les mesures de blancheur balaie la surface d'une feuille dite d'épaisseur infinie (R_{∞}) avec un faisceau de lumière centré à 457 nm. En utilisant comme référence un corps noir (0 de réflectance ISO) et du BaSO_4 (100 % de réflectance ISO), on mesure le pourcentage de lumière réfléchi par la feuille à cette longueur d'onde spécifique et c'est cette mesure qui établit le degré de blancheur du papier. La réflectance est fonction de la facilité avec laquelle les composantes de la feuille diffusent et absorbent la lumière. Ces méthodes permettent de faire des comparaisons rapides et qualitatives mais qui demeurent limitées sur l'étendue spectrale.

3.2.2 La sphère intégrante

Dans le cas présent, pour comprendre et étudier les réactions photochimiques qui se produisent dans nos échantillons, il est important de disposer d'un appareillage capable de suivre les variations de leur constitution sur toute la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible. D'où l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-Visible Cary 3 de Varian équipé d'une sphère intégrante à réflectance diffuse (de la même compagnie) pour prendre nos mesures de réflectance. Le choix de ce type d'équipement s'impose puisqu'on travaille avec des échantillons solides, c'est-à-dire des feuilles de papier.

Lorsqu'un photon interagit avec un milieu matériel, il peut être absorbé, réfléchi, diffusé ou transmis. Dans le cas d'une solution, d'un gaz ou d'un solide transparent, isotrope et homogène, la lumière n'est que transmise ou absorbée, ce qui fait que le gradient du flux de photon à l'intérieur du milieu est purement exponentiel. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert s'applique. En effet, considérons une solution, un gaz ou un solide contenant c moles par litre de molécules absorbantes ayant un parcours optique de b cm. L'absorbance dans ces conditions sera donnée par l'équation de Beer-Lambert (Équation 3-1) où P_0 est l'intensité initiale du faisceau, P l'intensité du faisceau émergent et ε le coefficient d'absorptivité molaire (Figure 3-2).

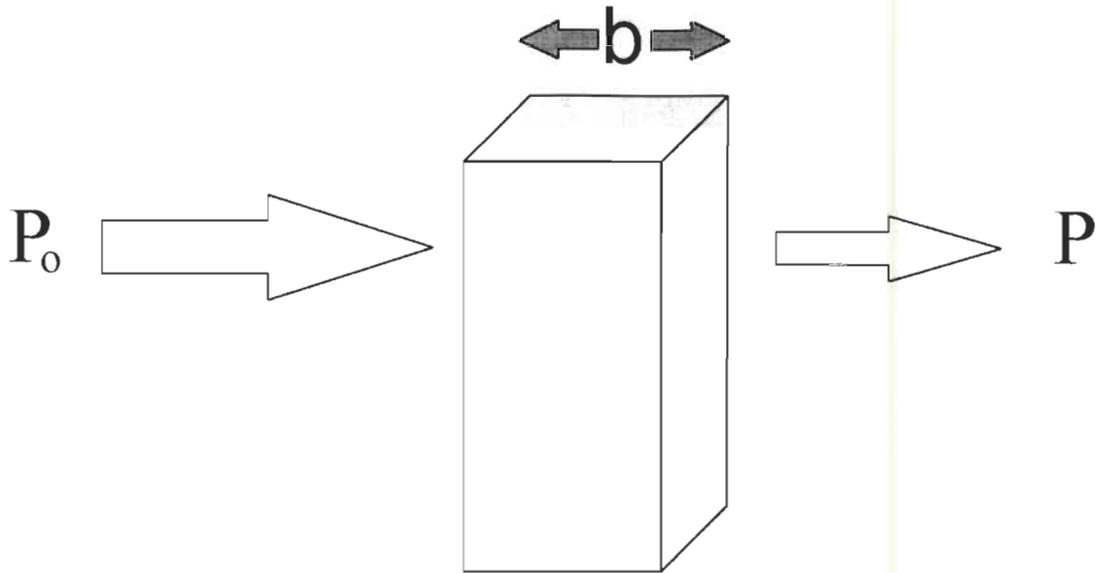


Figure 3-2 Atténuation d'une radiation monochromatique

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Équation 3-1

Comme mentionné précédemment, la loi de Beer-Lambert n'est applicable que pour une solution, un gaz, ou un solide transparent, isotrope et homogène. Comme on le sait le papier est un solide qui n'est pas translucide et qui est diffusant (Figure 3-3).

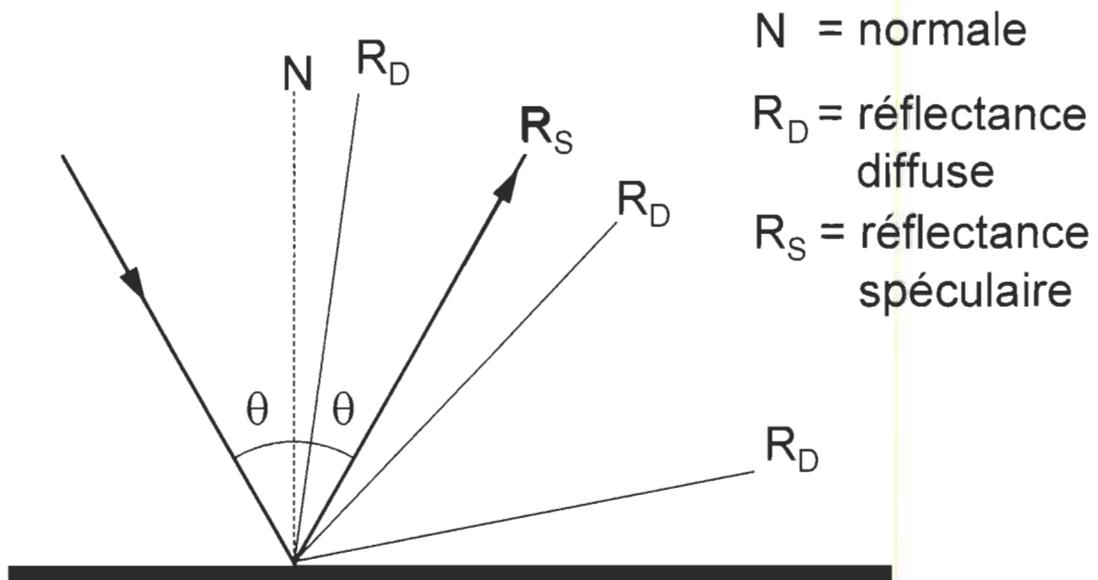


Figure 3-3 Le papier, un matériel opaque et diffusant

Dans le cas d'un matériel opaque et diffusant comme le papier, le faisceau qui émerge est nul. Ainsi, l'équation 3-1 n'est pas applicable. On ne peut donc pas avoir recours à la loi de Beer-Lambert et nous devons utiliser une toute autre théorie : celle de Kubelka-Munk. Les mesures nécessaires à l'application de la loi de Kubelka-Munk se font en réflectance (ou transmittance) [37][38]. L'appareil qui nous permet de prendre de telles mesures est un dispositif appelé *sphère intégrante* dont le schéma apparaît à la Figure 3-4.

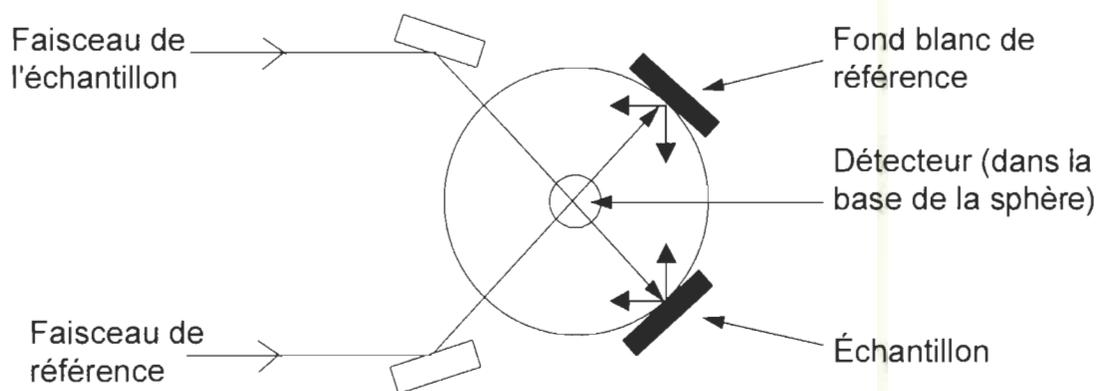


Figure 3-4 Schéma du trajet optique de la sphère intégrante

Le principe de fonctionnement de la sphère intégrante est assez simple. L'appareil est couplé au spectrophotomètre et remplace le porte cuvette normalement employé dans le cas de solutions ou de liquides. Le faisceau incident provenant du monochromateur entre dans la sphère et va frapper l'échantillon de papier tenu en place comme indiqué sur la figure 3-4. La feuille absorbe une partie de la lumière et diffuse le reste dans tous les sens. Elle frappe alors les parois de la sphère qui sont couvertes de poudre blanche pour être détectée dans la base où il y a un détecteur de photons. Le spectrophotomètre peut alors calculer une réflectance de la feuille par comparaison des faisceaux incidents et de mesure.

3.3 Notions essentielles sur la théorie de Kubelka et Munk :

Il existe une relation qui lie la réflectance et la concentration des chromophores présents dans une feuille, c'est la fonction de rémission de Kubelka et Munk, $f(R_\infty)$, que l'on retrouve à l'équation 3-2. Cette fonction permet d'étudier les milieux diffusants à condi-

tion que les zones hétérogènes de l'échantillon soient petites comparativement avec son épaisseur et que la réflexion spéculaire (R_s) soit négligeable, ce qui est le cas pour le papier. On considère alors l'échantillon comme un empilement de couches qui peuvent simultanément absorber ou diffuser la radiation électromagnétique.

$$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad \text{Équation 3-2}$$

R_∞ = réflectance mesurée d'une feuille d'épaisseur infinie

k = coefficient d'absorption de la lumière

s = coefficient de diffusion de la lumière

Le coefficient d'absorption k est proportionnel à la concentration en chromophores. Il permet donc de suivre les variations de la concentration en chromophores lors de l'irradiation des échantillons.

Le coefficient k est donné par l'équation 3-3 qui est une relation similaire à la loi de Beer-Lambert.

$$k_\lambda = 2\varepsilon_\lambda c \quad \text{Équation 3-3}$$

Où :

λ = Longueur d'onde donnée en nm.

ε = coefficient d'extinction de Beer-Lambert

c = concentration de l'absorbant (chromophore)

Dans le cas où plusieurs chromophores sont présents à une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption (k) sera fonction de la somme des absorptions de chaque chromophore.

Selon l'équation (3-2), k pourrait suivre les variations de R_∞ à condition que le coefficient de diffusion (s) soit constant. Malheureusement, ce n'est pas le cas pour le papier pour les raisons suivantes :

- la diffusion (s) est fonction de la qualité de la surface du papier. Or, d'un échantillon à l'autre, la différence des traitements reçus, tant chimiques que

physiques, vont influencer considérablement la surface de la feuille. Ces changements vont évidemment faire varier la valeur du coefficient de diffusion. On ne peut donc pas comparer différents échantillons sur la simple mesure de la réflectance : on doit tenir compte des changements qui surviennent au niveau du coefficient de diffusion.

- les chromophores, comme les *o*-quinones, se forment suite à l'irradiation ultraviolette. Toutefois, comme l'intensité du rayonnement diminue à mesure que l'on pénètre plus profondément dans la feuille, pour une feuille très épaisse, il y aura donc un gradient de concentration au niveau des chromophores produits.

À la lumière de ces observations, il devient impératif de connaître la valeur de (*s*) pour pouvoir calculer celle de (*k*). Ce coefficient (*s*) peut-être déterminé expérimentalement en mesurant le spectre d'une feuille très mince transmettant la lumière sur fond noir R_0 de réflectivité connue. Il est démontré que dans ces conditions, le coefficient de diffusion est donné par l'équation 3-4 dans laquelle (*w*) est le grammage de la feuille mince, R_0 est la réflectivité sur fond noir, et R_∞ est, comme vu précédemment, la réflectivité sur feuille épaisse [39].

$$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right] \quad \text{Équation 3-4}$$

Cette façon de procéder demande l'utilisation à la fois d'une feuille mince et d'une feuille épaisse qui doivent évidemment être produites dans les mêmes conditions. Pour contourner cette difficulté, une autre méthode sera utilisée : elle prévoit deux spectres sur une même feuille mince, l'un sur un fond noir comme ci haut et l'autre sur un fond blanc de réflectivité (R_w) connue. Le fond blanc est fait d'une poudre de polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui est compactée à raison de 1 g/cm^3 de façon à en faire une pastille de 6 mm.

Grâce à l'équation 3-5, il est possible de calculer la réflectance que posséderait une feuille si elle était d'épaisseur infinie. Dans cette équation, (R_b) est la réflectivité de

l'échantillon sur fond blanc, (R_0) la réflectivité sur fond noir et (R_w) la réflectivité du fond blanc connue.

$$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_B + R_w}{R_w R_0} + R_B \quad \text{Équation 3-5}$$

Une fois la valeur de (R_∞) calculée, les équations 3-2 et 3-4 peuvent être utilisées directement pour évaluer le coefficient d'absorption (k).

Dans ce type d'étude spectroscopique, on présente les résultats selon la variation du coefficient d'absorption (k) par rapport à sa valeur initiale (k_i). Il est en effet plus simple de suivre la variation du coefficient d'absorption (Δk) en fonction du temps que de suivre le coefficient lui-même. Le Δk est calculé à partir de l'équation 3-6 où l'indice (i) signifie initiale et (t) signifie après un temps d'irradiation donné. Un Δk positif signifie une augmentation de la quantité de chromophores absorbant à une longueur d'onde donnée alors qu'un Δk négatif indique la disparition de ceux-ci.

$$\Delta k = S_t f(R_\infty)_t - S_i f(R_\infty)_i \quad \text{Équation 3-6}$$

3.3.1 Précisions sur la théorie de Kubelka-Munk

En plus des hypothèses mentionnées dans la section précédente, les équations de Kubelka-Munk assument également que toute la lumière incidente est soit absorbée ou diffusée. Il n'y a pas de possibilité d'une absorption suivie d'une émission. Donc, la valeur obtenue par la procédure décrite à la section 3.2.2 est plus précisément décrite comme étant un coefficient d'absorption apparent de la lumière. Il n'existe pas de moyens pour contourner ce problème lorsque les mesures de réflectance sont prises avec un spectrophotomètre normal équipé d'une sphère intégrante. Il est à noter qu'un fabricant a récemment développé un colorimètre de fluorescence bifocal qui peut séparer la réflectance de la fluorescence [40].

3.4 Fabrication des échantillons

3.4.1 La pâte utilisée

Sauf indication contraire, les études spectroscopiques ont été effectuées sur de la pâte thermomécanique non blanchie (PTM) fournie par la compagnie KRUGER Inc. de Trois-Rivières. Le choix de ce type de pâte était de mise considérant la grande réversion de blancheur observée lors d'irradiation avec de la lumière ultraviolette. Le principe étant que si l'agent fonctionne sur la pire pâte, il va fonctionner sur de meilleures. L'usage de ce type de pâte pour le remplacement des pâtes chimiques dans les papiers fins n'est toutefois pas envisagée car ses propriétés physiques et chimiques ne sont pas assez intéressantes. Cette pâte est constituée de deux espèces d'arbres, soit 25 % de sapin baumier (*Abies balsamea*) et de 75 % d'épinette noir (*Picea mariana*). Si on observe le spectre de réflectance de la pâte, on note une diminution importante de la réflectance dans la région inférieure à 400 nm (figure 3-5).

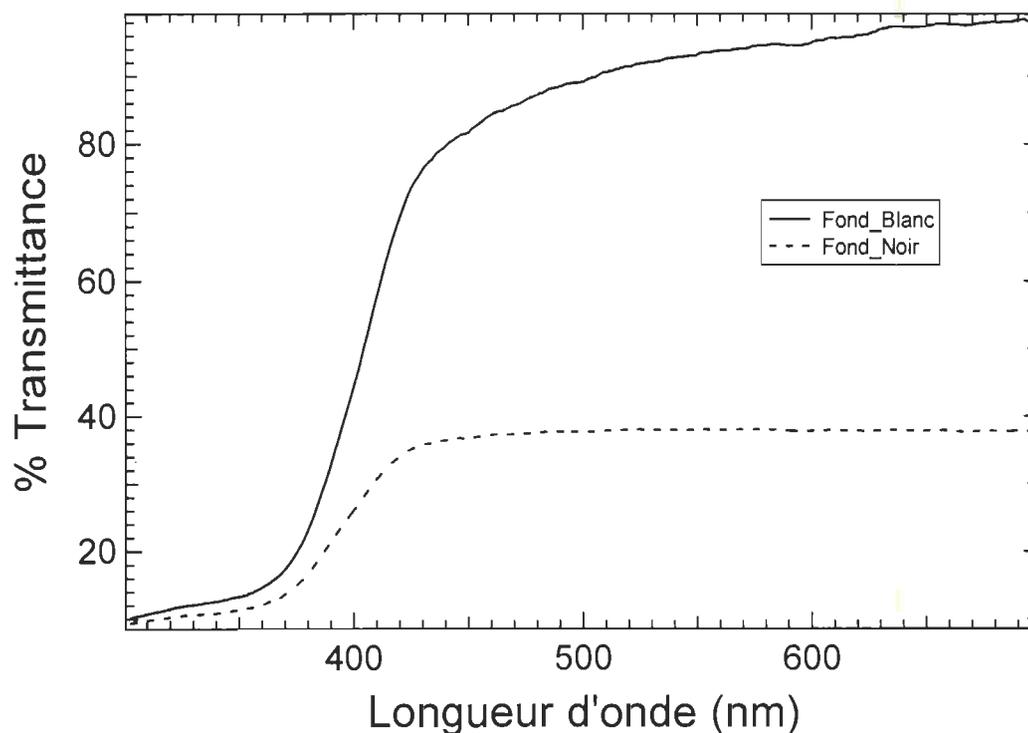


Figure 3-5 Spectre de transmittance pour le contrôle au t=0

Cette diminution est attribuable à certaines unités structurales de la lignine qui absorbent dans cette région. Il est donc intéressant lors de l'analyse du papier à fort contenu de lignine d'obtenir un spectre le plus détaillé possible dans la région de 300 à 500 nm pour suivre l'effet de divers traitements sur ses différents groupements.

3.4.2 Traitement de la pâte au DTPA

La pâte est préalablement traitée avec 0,2 % de diéthylènetriaminepentaacetate de sodium (DTPA), Versenex 80. Le DTPA est un agent chélatant qui est utilisé pour séquestrer les métaux lourds indésirables qui peuvent interférer dans les réactions de blanchiment. Bien que la pâte ne sera pas blanchie dans le cas présent, il est intéressant de tester des échantillons se rapprochant le plus possible de ceux observées en usine. Pour réaliser le traitement, la pâte est amenée à une concentration de 3 % p/p en ajoutant de l'eau chaude déminéralisée. Le mélange devrait être à 60°C. On ajoute alors la charge de DTPA nécessaire et on agite toutes les 5 minutes pendant 15 minutes. Ensuite on lave la pâte et on ramène le tout à la consistance désirée en l'essorant.

3.4.3 Technique des feuilles minces

Comme il a été expliqué précédemment, la loi de Kubelka-Munk ne nous permet de calculer la valeur du coefficient d'absorption de la lumière (k) que si l'on connaît la valeur du coefficient de diffusion de la lumière (s). Pour ce faire, nous devons utiliser des feuilles minces, c'est-à-dire des feuilles de grammage très bas (on parle ici de feuilles ayant un poids au mètre carré de 10 grammes ce qui est deux fois et demie plus mince que l'esuie-tout optique Kimwipes que nous utilisons pour nettoyer le matériel servant aux expérimentations (grammage : 25 g/m²)). La méthode de fabrication de feuilles minces développée au centre de recherche s'est raffinée avec les années et permet d'obtenir des feuilles de grammage très bas de façon reproductible. Toutefois, cette méthode est très exigeante car elle demande beaucoup de dextérité et de patience. La méthode ressemble en plusieurs points à celle utilisée pour la fabrication de feuilles conventionnelles. En voici les étapes :

3.4.4 Préparation de la suspension

Peser 10 grammes de pâte sèche et les passer au mélangeur durant 5 minutes avec deux litres d'eau bouillante déminéralisée. Ensuite, verser le mélange dans une chaudière propre contenant 2 litres d'eau déminéralisée. Après avoir bien mélangé, il est maintenant possible de faire les feuilles minces selon la méthode décrite par Schmidt et Heitner [41].

3.4.5 Fabrication des feuilles minces

Étant donné la fragilité et le fort taux d'irrégularités dans les feuilles produites, une vingtaine de feuilles devront être préparées pour n'en choisir qu'une dizaine pour les mesures.

3.4.5.1 Matériel

La fabrication des feuilles minces s'effectue en filtrant dans une formette standard approuvée et respectant les normes de l'ATCPP, la quantité de pâte requise. Pour ce faire un filtre de Téflon de 74 μm de maille, placé sur un treillis métallique standard est nécessaire. Une fois le treillis métallique et le Téflon en place dans la formette il est primordial de s'assurer qu'il ne reste aucune bulle d'air entre les deux. La formette doit être emplie très lentement d'eau déminéralisée et le volume nécessaire de suspension de pâte ($V = 226 \text{ mL}$) doit être ajouté. Mélanger avec l'agitateur prévu à cet effet. Ouvrir le drain et laisser s'écouler l'eau très lentement. Dès que l'eau arrive au niveau du Téflon, fermer le drain. Les fibres de bois se sont alors réparties plus ou moins uniformément sur le filtre et la feuille mince est formée. Recueillir par la suite la feuille à l'aide d'un papier filtre Whatman de 18.5 cm de diamètre placé directement sur la feuille, suivi de deux papiers buvards.

3.4.5.2 Pressage

Presser la feuille avec le rouleau après avoir placé la plaque métallique prévue à cette fin. Enlever la plaque métallique, retourner le tout et remplacer le buvard mouillé du dessous. Effectuer un nouveau pressage à l'aide du rouleau et la plaque placée sur le Té-

flon. Retirer à nouveau la plaque et séparer délicatement le Téflon de la feuille mince (le papier filtre est toujours présent).

La première feuille sert de témoin. En effet, elle est séchée et pesée pour vérifier son poids de façon à pouvoir corriger le volume nécessaire pour la réalisation d'une feuille du poids voulu. Le témoin sec devrait peser de 0,2 à 0,25 g. Une fois cette vérification faite, les autres feuilles peuvent être fabriquées en prenant soin de bien laver à grande eau le Téflon entre chaque utilisation car plus il est propre, plus les feuilles seront faciles à décoller. Ensuite, les feuilles doivent être pressées comme le sont les feuilles conventionnelles en suivant les normes de l'ATCCP à l'aide d'une machine de pressage sous pression. Empiler de 4 à 5 feuilles minces séparées par un papier buvard et une plaque métallique. Un seul pressage est nécessaire et est d'une durée de 5 minutes à environ 5 bars. Retirer avec délicatesse et minutie le papier filtre Whatman collé à la feuille mince, ce qui permet de laisser cette dernière sur la plaque métallique.

3.4.5.3 Séchage

Laisser sécher les feuilles toute la nuit dans les réceptacles prévus à cet effet pour s'assurer que les feuilles sèchent en tension. Une fois séchées, les 10 feuilles les plus uniformes sur les 20 fabriquées serviront à faire nos tests. L'uniformité des feuilles est vérifiée par un test visuel en plaçant la feuille entre nous et une source lumineuse.

3.4.6 Préparation des échantillons en vue de l'étude spectroscopique

Chaque produit testé nécessite 2 feuilles minces sans imperfection. Dans chaque feuille, trois carrés de 5 cm de côté sont découpés. Ainsi 6 carrés de 25 cm² serviront de support pour chaque type d'agent fluorescent. Ils doivent ensuite être annotés à l'aide d'un code. Tous les carrés doivent être pesés à répétition pour obtenir la plus grande précision possible sur leur poids. La quantité d'agent ajoutée sera très faible et la variation d'un dixième de milligramme (0.0001 g) du poids de la feuille entraîne des imprécisions importantes.

3.4.6.1 Trempage et pulvérisation des feuilles minces à l'aide d'agents fluorescents

Il existe deux façons d'appliquer les agents fluorescents sur les feuilles :

La première méthode est dite de « pulvérisation » et consiste à préparer une solution d'eau déminéralisée et d'agent à 1 % de concentration qui est ensuite pulvérisée à la surface des feuilles à l'aide d'un pulvérisateur conçu spécifiquement pour ce type de travail. Suite à la première pulvérisation, les feuilles sont à nouveau déposées dans la salle à température et humidité contrôlée afin d'être pesées. Si la quantité d'agent appliquée n'est pas suffisante, la pulvérisation doit être répétée jusqu'à l'obtention du poids voulu.

La seconde méthode pour l'ajout d'agent fluorescent sur les feuilles est par trempage. Pour y parvenir, une faible quantité d'agent est dissoute dans de l'eau déminéralisée. La quantité à ajouter est calculée par rapport à la quantité d'eau qu'une feuille absorbe normalement. Une fois sèche, la feuille aura normalement la quantité d'agent désirée. Cette méthode peut toutefois poser des problèmes lors de l'utilisation de papier devenant très fragile une fois mouillé. La méthode par pulvérisation sera alors préférée.

La quantité d'agent appliquée sur la feuille est calculée en pourcentage poids/poids, c'est-à-dire le poids d'agent sur celui de la feuille sèche. Les normes dans l'industrie québécoise sont de 0.1 à 3 % en poids [42]. La quantité à ajouter est souvent fonction du produit lui-même. Comme ces produits sont légèrement colorés (jaunes), il faut limiter la quantité pour conserver la blancheur initiale du papier et ainsi éviter un effet de verdissement [36,42].

Dans le cadre de notre expérimentation, sauf indication contraire, la technique par trempage sera utilisée en synergie avec celle de pulvérisation de façon à obtenir les quantités d'agent voulues. Le solvant utilisé est l'eau pour tous nos produits.

3.4.6.2 L'analyse spectroscopique

Une fois les échantillons prêts, l'étude spectroscopique peut débuter. L'analyse porte sur l'effet des agents inhibiteurs en comparaison avec un échantillon de contrôle. Chaque

série de feuilles, comprenant un contrôle et 3 FWA, comprend six échantillons chacune soit 24 feuilles au total par expérimentation. Pour chacune des feuilles, six spectres sont mesurés, soit trois sur fond blanc et trois sur fond noir. Tous les spectres d'une série (18 spectres) sur fond blanc et sur fond noir sont moyennés et lissés directement par le logiciel d'utilisation du spectrophotomètre. Les spectres obtenus sont archivés pour chacun des quatre groupes.

Une fois que toutes les mesures sont effectuées sur chacun des échantillons, ces derniers sont placés dans un photoréacteur ¹ pour un laps de temps donné. Par la suite, une série de spectres est à nouveau mesurée. Plusieurs séances sont nécessaires pour réaliser une étude cinétique. Le nombre de séances est fonction de la cinétique de réversion choisie. Dans le cas d'irradiation à la lumière ultraviolette, les feuilles sont exposées 12 fois au rayonnement ultraviolet et cela durant des temps variables indiqués au tableau 3-2.

Pour l'irradiation avec les lampes « Cool-White », les feuilles ont été exposées selon les temps présentés au tableau 3-3. Cette exposition est nécessaire pour observer l'apparition des groupements colorés dans le papier et pour comparer les résultats obtenus avec ou sans produit inhibiteur. Le temps total d'irradiation est de 60 heures d'irradiation UV et correspond environ à une année entière d'exposition à la lumière solaire. Dans le cas des lampes « Cool-White », le temps total d'irradiation est de 150 heures.

¹ Le réacteur photochimique Rayonet utilisé est distribué par la compagnie Southern New England Ultraviolet Company (Harden, Connecticut). Cet appareil est muni de 16 lampes RPR -3500A d'une puissance totale de 24 Watts entre 300 et 420 nm, centrée à 350 nm selon une courbe pseudo gaussienne. Le flux de photons produit par la Rayonet est de : $1,5 \text{ à } 5 \times 10^{16} \text{ photons. sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

Tableau 3-2 Temps de réversion dans le réacteur photochimique pour les lampes UV.

Les temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif minutes / heures
T0	0 min	0 min
T1	2 min	2 min
T2	5 min	7 min
T3	13 min	20 min
T4	20 min	40 min
T5	20 min	60 min / 1h
T6	1 h	120 min / 2 h
T7	3 h	300 min / 5 h
T8	7 h	720 min / 12 h
T9	8 h	1200 min / 20 h
T10	10 h	1800 min / 30 h
T11	15 h	2700 min / 45 h
T12	15 h	3600 min / 60 h

Pour chacun des temps, un spectre sur fond blanc et un autre sur fond noir sont mesurés. Les spectres obtenus ont la forme montrée à la figure 3-5. Comme il a été mentionné précédemment, il est normal d'observer une baisse de la réflectance (la transmittance mesurée par l'appareil est en fait une réflectance grâce aux caractéristiques de la sphère intégrante, voir section 3.2.2) en bas de 400 nm car c'est à ces longueurs d'onde que les chromophores de la lignine vont absorber. Donc, plus on se rapproche de l'ultraviolet, plus la lignine absorbe la lumière. Par la suite, le programme d'utilisation du spectrophotomètre nous permet de faire la moyenne des spectres mesurés pour un même produit sur un même fond. Il est aussi possible de lisser le spectre obtenu de façon à faire disparaître le bruit de fond enregistré.

Tableau 3-3 Temps de réversion dans le réacteur photochimique pour les lampes « Cool-White ».

Les temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif minutes / heures
T1	10 min	10 min
T2	20 min	30 min
T3	30 min	60 min / 1 h
T4	45 min	105 min / 1h 45 min
T5	1 h	165 min / 2 h 45 min
T6	2 h 15 min	300 min / 5 h
T7	3 h	480 min / 8 h
T8	5 h	780 min / 13 h
T9	7 h	1200 min / 20 h
T10	10 h	1800 min / 30 h
T11	10 h	2400 min / 40 h
T12	15 h	3300 min / 55 h
T13	15 h	4200 min / 70 h
T14	15 h	5100 min / 85 h
T15	15 h	6000 min / 100 h
T16	25 h	7500 min / 125 h
T17	25 h	9000 min / 150 h

Les spectres obtenus sont alors lissés. (sur 7 points avec un pas de 1 nm, de 300 à 700 nm). Dès que l'ensemble de la réversion photochimique est terminé pour une expérience et que toutes les données expérimentales sont archivées, le traitement peut débuter.

A partir des spectres lissés, il est possible de calculer les valeurs de s et de k à l'aide du logiciel Microsoft Excel™ et des équations 3-2, 3-4 et 3-5 vues précédemment. Les spectres nécessaires à cette opération sont les spectres moyens de réflectance sur fond blanc (R_b), les spectres moyens sur fond noir (R_0) ainsi que les mesures de blanc réalisées (R_w) aux différents temps de réversion (de k_0 à k_{12}). Il est à noter que le grammage

des feuilles utilisées est aussi nécessaire au calcul des valeurs de k . La résolution des équations 3-2 à 3-5 permet d'obtenir des spectres montrant k en fonction de la longueur d'onde (λ). 13 spectres sont donc obtenus pour chaque échantillon (un pour le temps « zéro » et un pour chacun des 12 temps d'irradiation). Un exemple de spectre est présenté à la Figure 3-6. Cet exemple livre les résultats obtenus avec les feuilles d'un contrôle pour chacun des temps.

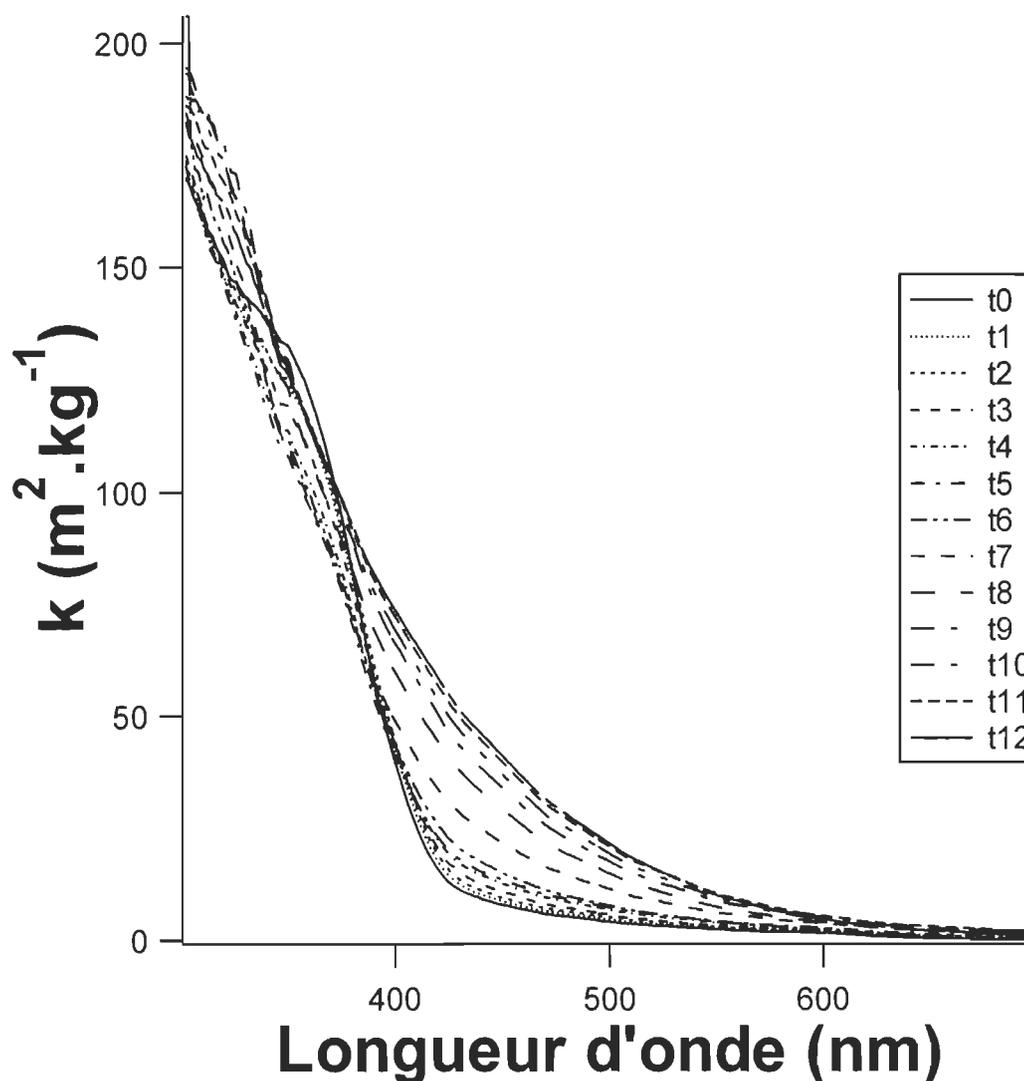


Figure 3-6 Variation du coefficient d'absorption de la lumière (k) vs la longueur d'onde pour le contrôle

Il est difficile d'observer l'effet de l'irradiation ultraviolette avec ce type de graphique. On remarque toutefois qu'il y a deux régions intéressantes où les valeurs de k varient.

Ces régions se trouvent entre 350 et 370 nm et entre 400 et 450 nm. Pour montrer plus clairement l'effet de l'irradiation sur le coefficient d'absorption de la lumière, le spectre mesuré au temps 0 est soustrait de tous les spectres mesurés après un certain temps d'irradiation. Cette opération est répétée pour les 12 spectres par série d'échantillons (de k_1-k_0 jusqu'à $k_{12}-k_0$). Les spectres obtenus en sont donc de différence de coefficient d'absorption (Δk) en fonction de la longueur d'onde (λ).

Un exemple de spectre de Δk est présenté pour un contrôle à la Figure 3-7.

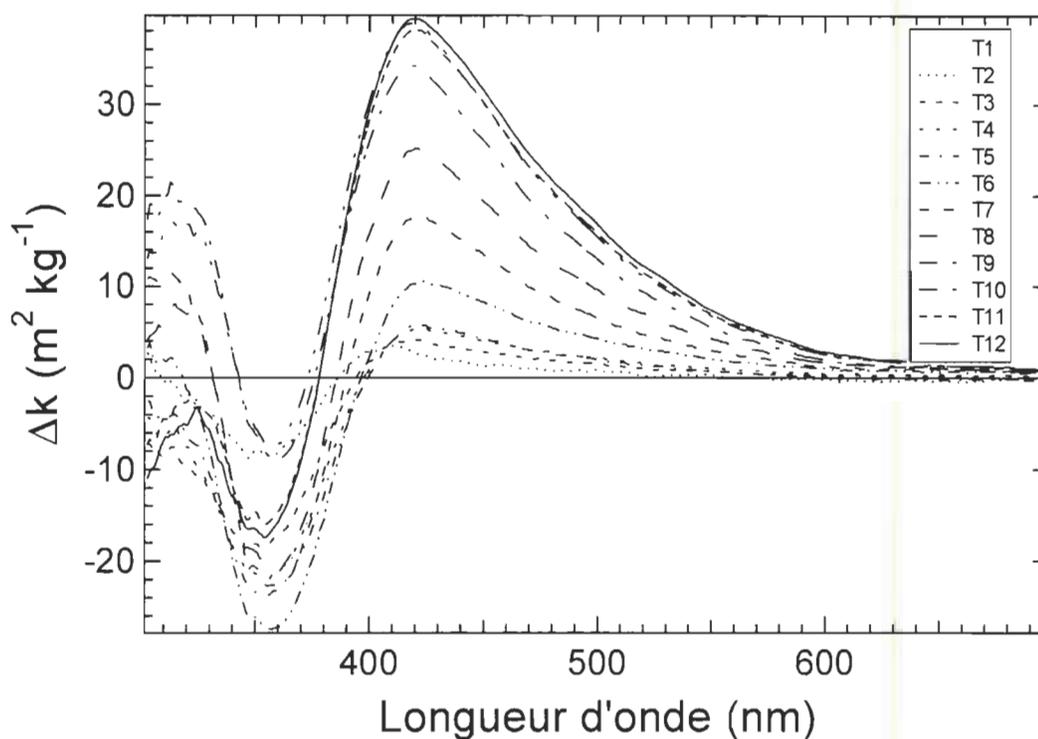


Figure 3-7 Δk vs longueur d'onde pour les différents temps d'irradiation

Ainsi, les variations de Δk sont plus apparentes et mettent plus en évidence les effets de la réversion photochimique que sur le graphique de k en fonction de la longueur d'onde. Il paraît évident que la région s'étendant de 360 nm à 420 nm devra être étudiée avec beaucoup d'intérêt et de précision. Rappelons que le Δk est la variation du coefficient d'absorption et qu'elle est directement proportionnelle à la variation de la quantité de chromophores. Si une augmentation de Δk est observée à une longueur d'onde donnée,

cela implique qu'il y a eu apparition de chromophores, alors qu'une diminution implique une disparition de chromophore. Dans le cas présent, l'apparition de la bande à 420 nm montre bien l'apparition de chromophores colorés (l'absorption dans le bleu va faire dominer la couleur jaune). À partir de ce type de graphique, il est possible de mettre en graphique la valeur de Δk à 420 nm pour chacun des temps et de mettre en graphique ces valeurs en fonction du temps. Le graphique obtenu est présenté à la figure 3-8 qui provient d'une étude antérieure utilisant d'autres agents fluorescents commerciaux dont les noms apparaissent dans la légende [10]

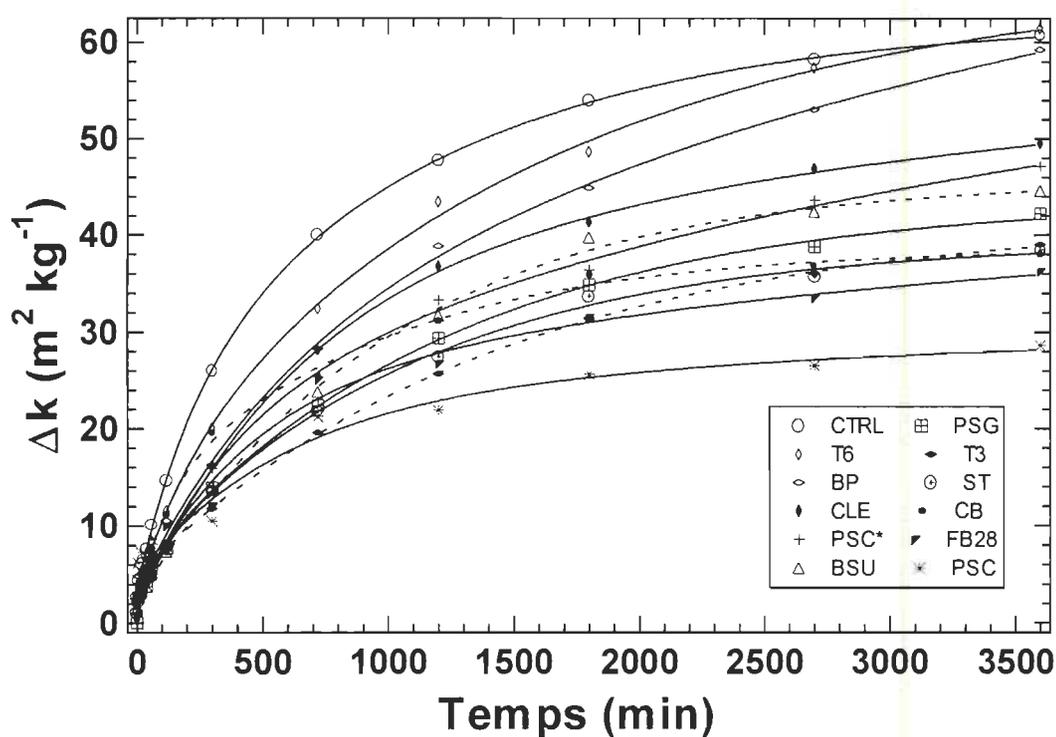


Figure 3-8 Cinétiques d'apparition des chromophores pour une étude précédente

Comme la courbe de la Figure 3-8 exprime l'évolution du coefficient d'absorption de la lumière de l'échantillon en fonction du temps et donc l'évolution de la concentration en chromophores en fonction du temps, nous sommes devant ce qu'il convient d'appeler « une cinétique d'apparition de chromophores ». L'équation cinétique qui régit ces courbes est une double exponentielle de la forme suivante (équation 3-7) :

$$k_t = k_\infty + A_1 e^{-c_1 t} + A_2 e^{-c_2 t} \quad \text{Équation 3-7}$$

Dans cette équation (k_t) représente le coefficient d'absorbance au temps donné (t), (k_∞) est le coefficient d'absorbance à temps infini (t_∞), (A_1) et (A_2) les constantes pré-exponentielles et (c_1) et (c_2) sont les exposants qui déterminent la vitesse d'apparition des chromophores.

Il est possible d'évaluer les coefficients de l'équation 3-7 de chacune des réversions à l'aide du logiciel de traitement mathématique Igor Pro version 3.14 de Wavemetrics Inc. Donc, en établissant les courbes de Δk à une longueur d'onde donnée, il est possible de comparer les vitesses d'apparition ou de disparition des chromophores pour les différents agents utilisés.

Un agent efficace devrait diminuer la vitesse de formation des chromophores, et donc faire en sorte que les exposants (c_1) et (c_2) et que la concentration en chromophores à t_∞ soient les plus petits possibles. Un agent efficace fera aussi en sorte de réduire les constantes (A_1) et (A_2) en valeur absolue.

Le choix d'une double exponentielle comme modèle mathématique de la cinétique d'apparition des chromophores s'est imposé de lui-même vu la faible corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle à simple exponentielle.

3.5 Le choix du logiciel de simulation moléculaire

Le logiciel utilisé est Quantum Cache 4.4 de la compagnie Fujitsu [43]. Il s'agit d'un logiciel très complet qui permet, entre autre, de réaliser des simulations moléculaires tout en simulant l'effet d'un solvant, ce qu'aucun autre programme actuellement disponible dans tout le réseau UQ ne permet de faire. Le logiciel permet aussi un très grand nombre d'opérations possibles [44]

Le logiciel Quantum Cache possède des paramètres de mécanique moléculaire et des paramètres semi-empiriques. Cependant, les méthodes *ab initio* ne sont pas sur le logi-

ciel de base et sont vendus séparément. De ce fait, elles ne sont pas disponibles pour les besoins de notre étude.

3.5.1 La procédure utilisée pour la simulation

3.5.1.1 Étape préliminaire

La molécule étudiée est tout d'abord dessinée directement dans le logiciel. Ensuite, une optimisation très sommaire de la moléculaire est réalisée par le logiciel.

3.5.1.2 La recherche du minimum global

Le logiciel Quantum CAChe nous permet de procéder à plusieurs types d'analyses conformationnelles. Par exemple, il est possible de demander au logiciel de faire tourner un des segments de la molécule et de vérifier quelle conformation est la plus stable de façon à pouvoir trouver le minimum global de la molécule (voir section 2.6.2). On obtient alors un graphique d'énergie semblable à la figure 3-9. Toutefois, cette méthode ne nous permet pas de faire pivoter plusieurs parties de la molécule en même temps. Le logiciel permet toutefois de faire une « séquence de conformations », c'est-à-dire que l'on peut définir le nombre de liens qu'on veut faire tourner et le logiciel va commencer par trouver la position optimale pour chaque rotation en gardant toutes les autres à leur position optimale. Cette méthode est très longue à effectuer mais est très efficace. Le diagramme d'énergie obtenu est du type représenté à la figure 3-10. Les énergies obtenues dans ce cas sont plus basses que lorsqu'on utilise l'analyse conformationnelle standard. Cette méthode est donc plus efficace pour trouver la conformation optimale.

tuée. Une fois ces premières étapes complétées, la molécule est de nouveau modélisée mais en utilisant cette fois un calcul semi-empirique. Il existe plusieurs calculs de ce type mais deux seulement ont été utilisées dans cette étude, ce sont les calculs de type AM1 et PM3. Les résultats donnés par les deux types de calculs seront comparés ultérieurement. Finalement, la surface et l'énergie des orbitales HOMO-LUMO est calculée. Un exemple de molécule simulée par le logiciel est montré à la figure 3-11. On peut remarquer sur l'image que les orbitales HOMO sont en vert et bleu alors que les orbitales LUMO sont représentées par des lobes de couleur rouge et jaune. La valeur énergétique des orbitales est aussi inscrite sur la figure. Une fois ces valeurs obtenues pour les paramètres AM1 et PM3, nous pouvons les comparer aux valeurs de jaunissement obtenues expérimentalement.

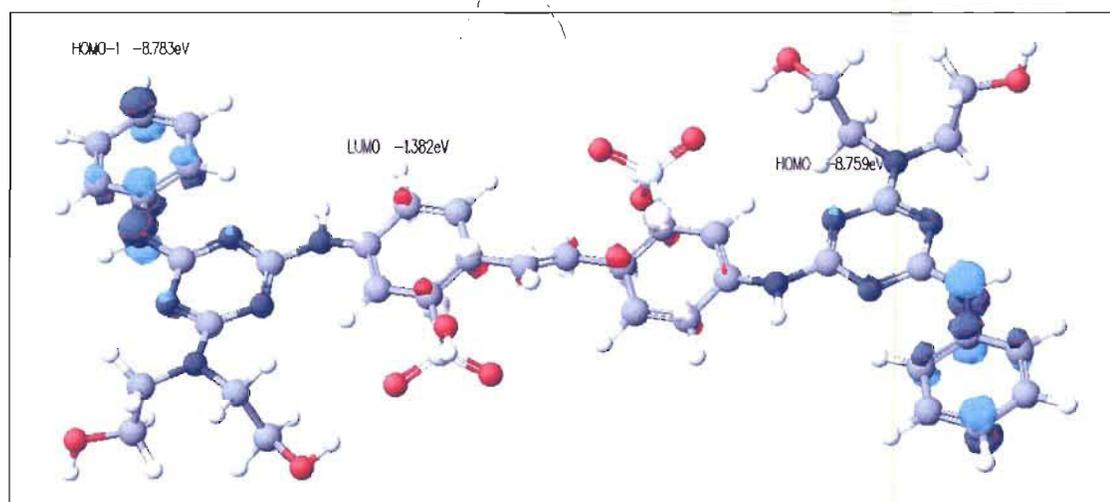


Figure 3-11 Molécule simulée par le logiciel Quantum Cache

3.6 Détermination de l'effet de la source d'irradiation.

Comme il a été démontré dans une étude précédente [45], les agents fluorescents sont détruits relativement rapidement lors de l'irradiation ultraviolette intense comme celle que l'on retrouve dans le réacteur photochimique utilisé (16 lampes ultraviolettes). Dans la vie de tous les jours, il est peu probable qu'un échantillon de papier subisse le même traitement que dans le photoréacteur. Il a donc été convenu d'utiliser des lampes de type « Cool-White » qui sont en fait des fluorescents blancs très utilisés dans les édifices à

bureau. Ce type d'irradiation nous renseignera donc sur la qualité de simulation des lampes UV utilisées. Pour cette expérience, deux produits ont été testés, soit le UQTR1 et le PSC, un agent commercial de structure inconnue.

3.6.1 Les lampes utilisées

Les lampes utilisées pour la comparaison de la source d'irradiation sont dans un premier cas les lampes ultraviolettes déjà utilisées pour les expériences. Dans un autre cas, ce sont des lampes « Cool-White » normales, c'est-à-dire qu'elles ont été achetées chez un marchand de luminaires. Les spectres d'émissions des deux lampes sont montrés à la figure 3-12. Comme prévu, la lampe ultraviolette émet beaucoup plus de photons dans l'ultraviolet alors que la lampe « Cool-White » émet sur toute la gamme du visible et peu dans l'ultraviolet. Il est important de noter que cette étude n'est pas quantitative.

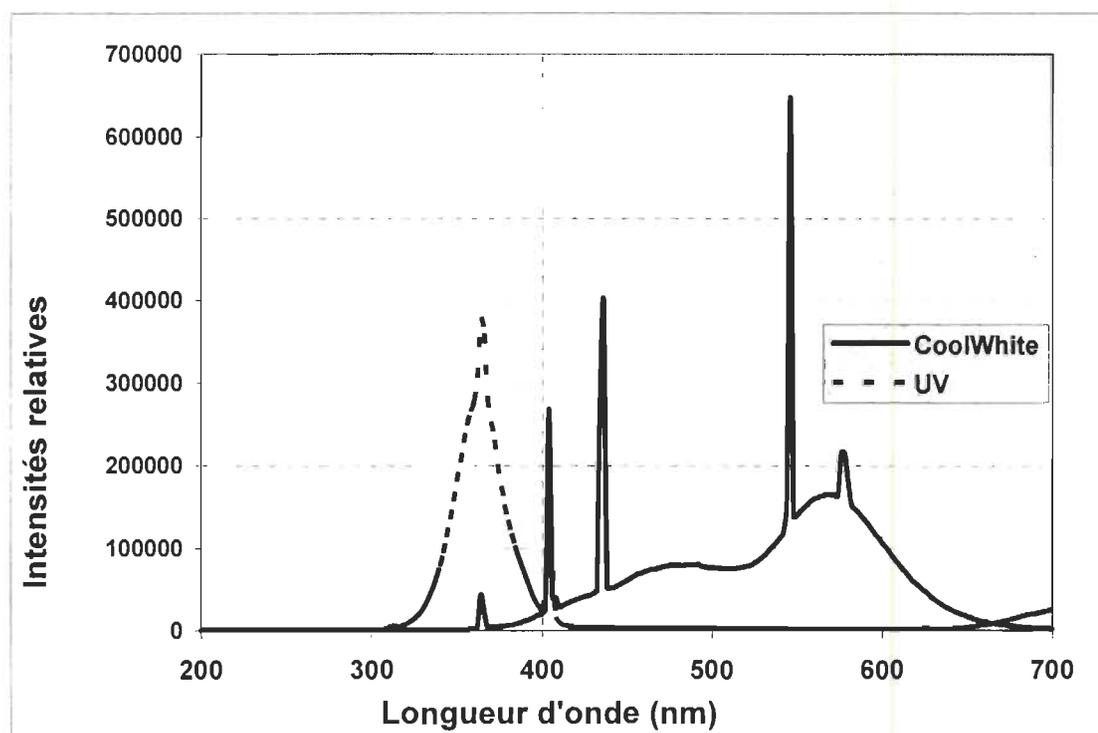


Figure 3-12 Spectre d'émission pour les lampes UV et « Cool-White »

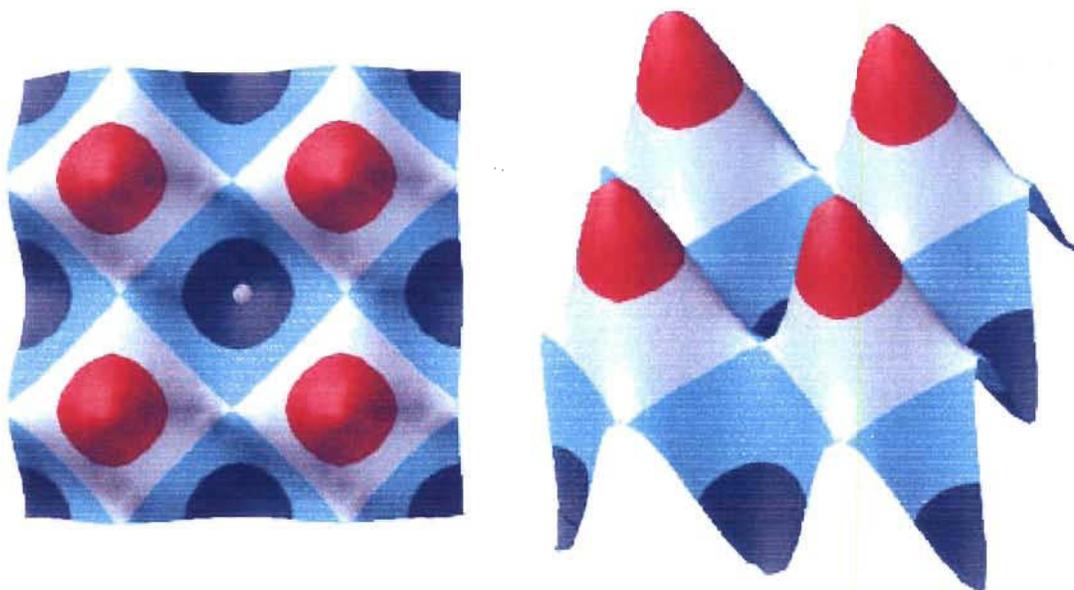


Figure 3-9 Diagrammes d'énergie pour un des agents fluorescents

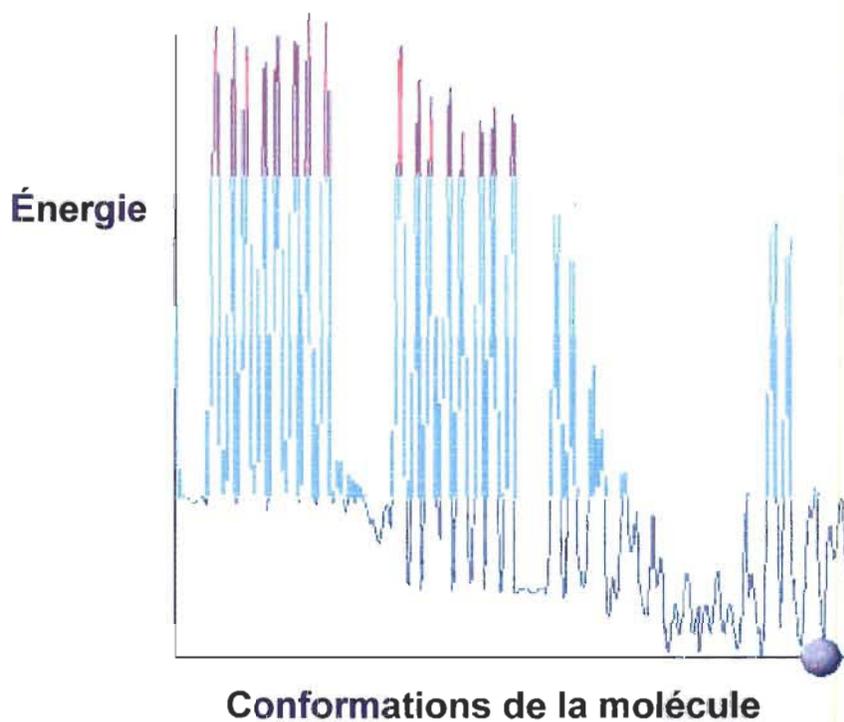


Figure 3-10 Diagramme d'énergie pour une séquence de conformations (angle dièdre de la liaison)

3.5.1.3 L'optimisation proprement dite

Ensuite, une optimisation de la géométrie de la molécule à l'aide d'une méthode de calcul mécanique (voir section 2.6.1) nommée MM (« Molecular Mechanics ») est effec-

3.7 Détermination de l'inhibition de réversion de blancheur sur différents types de pâtes

Étant donné que tous les tests effectués à ce jour dans ce projet l'ont été sur une pâte thermomécanique de résineux non-blanchie, plusieurs autres type de pâtes ont été testés.

Les pâtes utilisées sont les suivantes :

- Pâte chimicothermomécanique (PCTM) traitée au DTPA de Kruger
- Pâte thermomécanique blanchie au peroxyde (composition identique à la pâte normalement utilisée)
- Pâte kraft blanchie provenant de Wayagamak, Trois-Rivières
- Pâte d'érable blanchie de Tembec
- Pâte de tremble blanchie de Tembec

Cela nous permettra de vérifier si les études sur pâte thermomécanique non-blanchie sont adéquates pour simuler la réversion de blancheur.

3.8 Détermination de l'effet de la quantité d'agent fluorescent utilisé sur la pâte

Depuis le début du projet, peu d'importance a été apportée quant à la quantité d'agent utilisée sur les feuilles. En effet, ceci est en partie explicable par le fait qu'il est relativement difficile d'obtenir une quantité donnée d'agent étant donné les quantités qui sont mises en jeu (de l'ordre du milligramme). Par contre, il est important de ne pas dépasser une certaine quantité d'agent, ce qu'on appelle la limite de verdissement. C'est qu'en fait les agents ne sont pas tous incolores. Donc, quand on met trop d'agent, la feuille peut arborer une teinte non voulue. Avec ce test, nous serons en mesure d'évaluer l'importance d'avoir un pourcentage d'agent uniforme d'une expérience à l'autre.

Chapitre 4 - Résultats et discussions

Comme il a été démontré au chapitre précédent, l'analyse spectroscopique des échantillons de papiers contenant des agents fluorescents permet de vérifier l'efficacité de ces derniers à inhiber la réversion de blancheur du papier sous l'irradiation ultraviolette.

4.1 L'efficacité des agents comme inhibiteurs de réversion photochimique (étude par spectroscopie de réflectance UV-visible).

La première partie des résultats porte sur l'efficacité directe des agents fluorescents comme inhibiteurs de réversion photochimique lorsque appliqués sur des feuilles minces de pâtes à haut rendement non blanchies. Le temps nécessaire à la prise de spectres des feuilles à l'aide du spectrophotomètre étant plutôt long, le nombre de produits testés à chaque expérience est limité. Donc, habituellement, 3 produits sont testés à la fois en plus d'une feuille de contrôle. Toutefois, il est possible d'augmenter le nombre de produits testés lorsque les délais se doivent d'être plus courts. Les produits dont les résultats seront montrés ci-dessous ont tous été testés une première fois dans les années passées. Évidemment, la grande période de temps entre les prises de mesures semblait causer quelques problèmes étant donné la grande variation observée au niveau des contrôles des expériences (feuilles sans agents) qui devraient toujours être les mêmes. En effet, des résultats antérieurs nous donnaient des contrôles qui avaient tendance à jaunir beaucoup plus rapidement que ceux mesurés dernièrement. Un changement dans la pâte utilisée est peut-être à l'origine de ces variations. En effet, étant donné que nous nous approvisionons en pâte à une usine, il est fort possible qu'en l'espace de quelques mois, le procédé de fabrication de cette pâte ait été modifié. Nous avons donc décidé de retester tous les produits sur une courte période de temps de façon à éliminer cette possible variance. Les résultats montrés ci-après ont donc tous été mesurés au printemps 2001.

4.1.1 Pourcentage d'agent utilisé pour l'expérimentation

Au cours des différentes expérimentations, la quantité de FWA déposée à la surface des feuilles a toujours été optimale. Cette quantité est ajustée de façon à ce que l'effet de ver-

dissement ne soit pas trop apparent à l'œil nu et donc, que l'apparence de la feuille ne diffère pas de celle des feuilles de contrôle. L'effet de verdissement peut être causé par les azureurs optiques dû à la formation d'excimères [36,42]. Le pourcentage d'agent en poids (% p/p) ajouté à la surface des feuilles varie légèrement selon le produit utilisé mais la moyenne se situe autour de 4%. Comme le but de cette partie est de comparer l'efficacité d'inhibition des agents entre eux, il est important de le faire sur une base commune. La quantité optimale d'agent fluorescent à ajouter à la feuille a été déterminée lors d'une expérience mesurant l'effet de la quantité d'agent utilisée sur l'efficacité de celui-ci (voir section 4.3). Évidemment, l'idéal aurait été d'avoir obtenu une valeur de 4% pour tous les produits mais il est très difficile d'obtenir une valeur cible exacte par pulvérisation ou trempage car les quantités appliquées sont trop petites. En effet, une différence de 0.0001 g de produit sur la feuille change la valeur d'agent ajoutée d'environ 0.5%. Il est donc très important de peser les feuilles à plusieurs reprises de façon à obtenir une valeur la plus précise possible du poids de la feuille. De plus, lorsqu'on est près de la valeur voulue, il est préférable de garder cette valeur que de tenter de rajouter du produit et de dépasser de beaucoup le point visé de 4%. Les pourcentages exacts des agents ajoutés à la surface des échantillons figurent au Tableau 4-1.

4.1.2 Longueur d'onde maximale d'absorption des agents

Après avoir irradié nos feuilles dans le photoréacteur, des composés colorés se sont formés comme prévu. Il aurait été plausible de croire que tous les échantillons auraient montré un maximum d'absorption à 420 nm étant donné que cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption des chromophores formés. Cependant, les maximums observés varient selon l'agent fluorescent présent à la surface des feuilles (voir Tableau 4-2 et Annexes 1 à 10).

Tableau 4-1 Pourcentages utilisés pour chacun des produits

Produit	% p/p moyen sur l'échantillon
UQTR1	4.3
UQTR2	3.3
UQTR4	3.5
UQTR5	3.4
UQTR6	3.5
UQTR7	3.4
UQTR8	3.5
UQTR10	4.0
UQTR15	4.0
UQTR16	4.5

Tableau 4-2 Longueur d'onde maximale d'absorption des chromophores selon l'agent utilisé

Produit	Longueur d'onde maximale
UQTR1	420 nm
UQTR2	418 nm
UQTR4	426 nm
UQTR5	426 nm
UQTR6	420 nm
UQTR7	426 nm
UQTR8	418 nm
UQTR10	431 nm
UQTR15	431 nm
UQTR16	443 nm

Les écarts étant parfois importants, les valeurs de Δk utilisées pour les calculs subséquents ont été prises où l'absorption était maximale. Ce choix se justifie facilement car c'est à l'endroit où l'absorption est maximale qu'il est important de mesurer sa variation. Même si la présence d'un FWA déplace la longueur d'onde maximale d'absorption des

composés colorés, le problème reste entier tant que ceux-ci font sentir leur présence sur le spectre d'absorption. Ce déplacement de la longueur d'onde maximale d'absorption peut être dû à l'effet de verdissement mentionné plus tôt. Cet effet de verdissement nous permet de savoir la quantité maximale d'agent à ajouter sur la feuille. Cette effet déplacerait la longueur d'onde d'absorption vers la région verte du spectre (plus grande longueur d'onde) en raison de la formation de dimères lorsque deux molécules de FWAs sont trop près l'une de l'autre, donc lorsque la concentration d'agent fluorescent à la surface des feuilles est trop grande (voir section 4.3). Toutefois, comme on peut le voir à l'annexe 7, il est parfois difficile de déterminer avec précision la longueur d'onde maximale. Heureusement, en jetant un coup d'œil à la feuille de calcul qui a servi à l'élaboration du graphique, on est en mesure de déterminer avec beaucoup de précision cette longueur d'onde.

Sachant les valeurs de ces longueur d'ondes, il est maintenant possible, en prenant les valeurs du Δk à cette longueur d'onde pour chaque temps, d'obtenir une courbe cinétique d'apparition des chromophores pour chaque produit testé.

4.1.3 Résultats des courbes de cinétique

Il est important de rappeler certains points avant de présenter ces résultats. Pour qu'un produit soit efficace, il faut premièrement que le taux de formation des chromophores soit plus bas que celui observé sur les feuilles de contrôle et deuxièmement, il faut que la quantité finale de chromophores formés soit moins importante que celle observée sur les contrôles. Il est maintenant facile de voir, sur les courbes de la figure 4-1, quels sont les produits qui sont efficaces comme inhibiteurs de jaunissement. Il est à noter ici qu'une hausse de réflectance (baisse d'absorbance) n'est due qu'à une plus faible quantité de chromophores absorbant à 420 nm. En effet, à cette longueur d'onde, les agents fluorescents ne sont pas excités et n'émettent donc pas de lumière. Toutefois, lorsque le spectrophotomètre mesure entre 300 et 400 nm, les agents fluorescent sont excités et émettent de la lumière au delà de 400 nm (le spectrophotomètre mesure alors plus de lumière mais il « croit » qu'elle est à 350 nm). Ceci explique entre autre pourquoi les spectres sont très confus sous la barre des 400 nm.

Comme on peut le voir sur la figure, tous les produits sont efficaces pour inhiber la formation de chromophores à 420 nm étant donné que toutes les courbes des produits sont situées sous celle du contrôle (en gras). De l'allure des courbes, on peut aussi remarquer que certains produits sont plus efficaces à court terme tandis que d'autres sont moyens à court terme mais meilleurs à long terme.

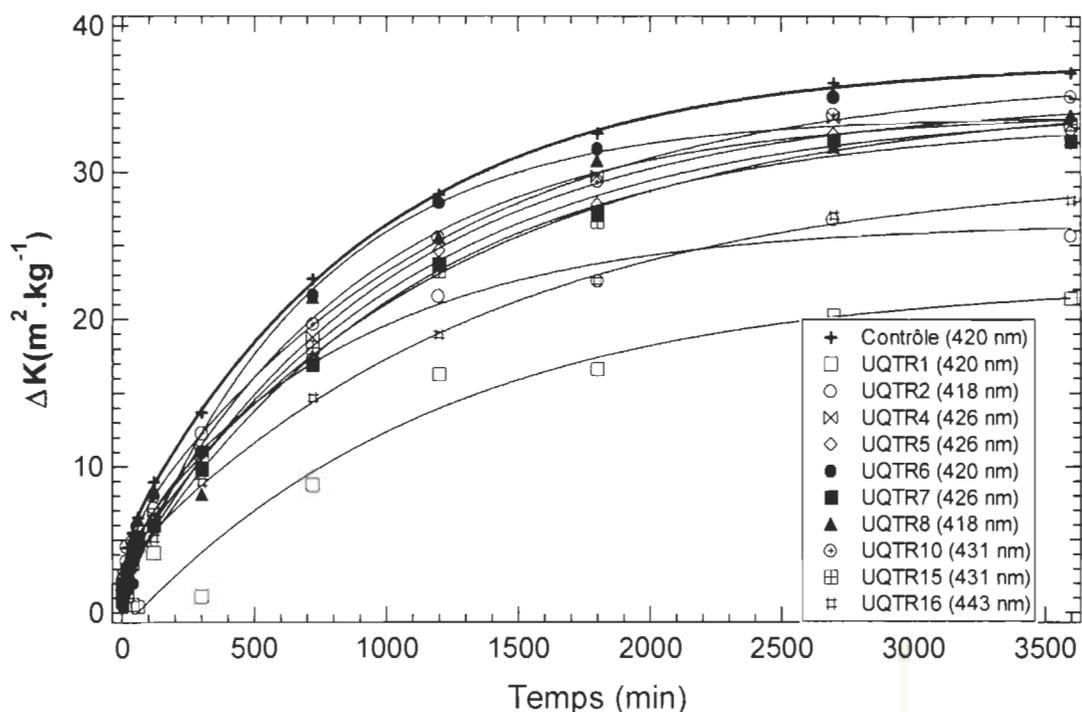


Figure 4-1 Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés

Afin de quantifier ces données visuelles, il est possible, par traitement informatique, d'obtenir les paramètres de l'équation 3-7 qui régit les courbes de cinétique. Ces données apparaissent au tableau 4-3.

Les produits du tableau 4-3 sont classés en ordre de k_{∞} qui est une extrapolation mathématique de la quantité de chromophores qui seraient formés si la feuille était soumise à un rayonnement ultraviolet pour un temps infini. Étant donné que les produits sont classés par ordre croissant de k_{∞} les produits apparaissant au haut du tableau constituent les meilleurs inhibiteurs de réversion car la quantité de chromophores formés à temps infini est inférieure. Cependant, il faut aussi tenir compte de la vitesse

est inférieure. Cependant, il faut aussi tenir compte de la vitesse d'apparition des chromophores en considérant les constantes pré-exponentielles et les exposants.

Tableau 4-3 Paramètres de l'équation de cinétique (3-7) pour chaque FWA

Produit	k_{∞} ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	A_1 ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$C_1 \times 10^{-4}$ (min^{-1})	A_2 ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$C_2 \times 10^{-4}$ (min^{-1})	χ^2
UQTR1	22.611	-11.84	8.7287	-11.91	8.0998	38.42
UQTR2	26.549	-21.532	11.311	-2.9235	112.79	6.44
UQTR16	30.234	-26.695	113.7	-2.3397	6697.9	1.07
UQTR7	33.689	-15.903	8.025	-15.683	12.905	5.74
UQTR6	33.831	-17.004	9.1708	-16.167	630.95	19.83
UQTR8	34.085	-15.943	14.921	-15.783	13.772	26.32
UQTR5	34.424	-31.451	9.4837	-2.1158	9.0477	2.60
UQTR4	35.198	-19.669	11.084	-13.562	11.605	6.20
UQTR15	35.297	-30.896	8.4787	-3.2112	221.52	2.22
UQTR10	36.727	-31.537	7.7147	-3.2683	251.62	0.58
Contrôle	37.583	-32.713	7.2407	-2.9518	204.85	0.39

Il faut mentionner que dans notre cas, plus l'exposant est petit ($-c_x t$), plus la vitesse d'apparition des chromophores est petite. Comme le facteur pré-exponentiel est multiplié par le terme l'exponentielle de $-c_x t$, plus la constante c_x sera petite, plus la valeur de l'exponentielle sera près de 1 ($e^0=1$). C'est donc dire qu'à mesure que le temps augmente, la résultante de l'exponentielle diminue et, par le fait même, le produit avec la constante pré-exponentielle diminue lui aussi. La dernière colonne du Tableau 4-3 nous donne la valeur du χ^2 qui est un indice de concordance entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique. Plus la valeur de ce facteur est près de 1, plus les paramètres de la courbe sont fiables [46]. Même si aucune des courbes obtenues ne rencontre ce critère, l'interprétation des résultats reste valable car elle est faite en ne tenant compte que de l'ordre obtenu et non des valeurs exactes de chacun des points sur les courbes. Les valeurs de χ^2 utilisées proviennent directement du logiciel et sont analysées tel quel [47].

Afin de pouvoir illustrer l'efficacité des produits à court et long terme, il est possible de faire des graphiques de pourcentage de réduction des chromophores à différents temps. Comme il est expliqué à la section 4.4.2, le rayonnement des lampes ultraviolettes est

environ 728 fois plus intense que l'irradiation causée par des fluorescents de type « Cool-White » en utilisation normale dans un bureau. Il est donc possible de vérifier l'effet des agents fluorescents après 300 min d'irradiation UV (5 mois d'irradiation normale), 720 min d'UV (1 an) et 1800 min UV (2½ ans). Le pourcentage de réduction de formation de chromophores est calculé avec l'équation 4-1 et les résultats sont montrés aux figures 4-2, 4-3 et 4-4. Ainsi, plus le pourcentage de réduction de l'apparition des chromophores est grand, plus le produit est efficace car il a donc agi en ralentissant la formation de ces chromophores. Seuls les 6 produits ayant obtenu les meilleurs résultats pour chaque période de temps sont représentés dans les figures.

$$\% \text{ de réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{contrôle}}} \times 100 \right) \quad \text{Équation 4-1}$$

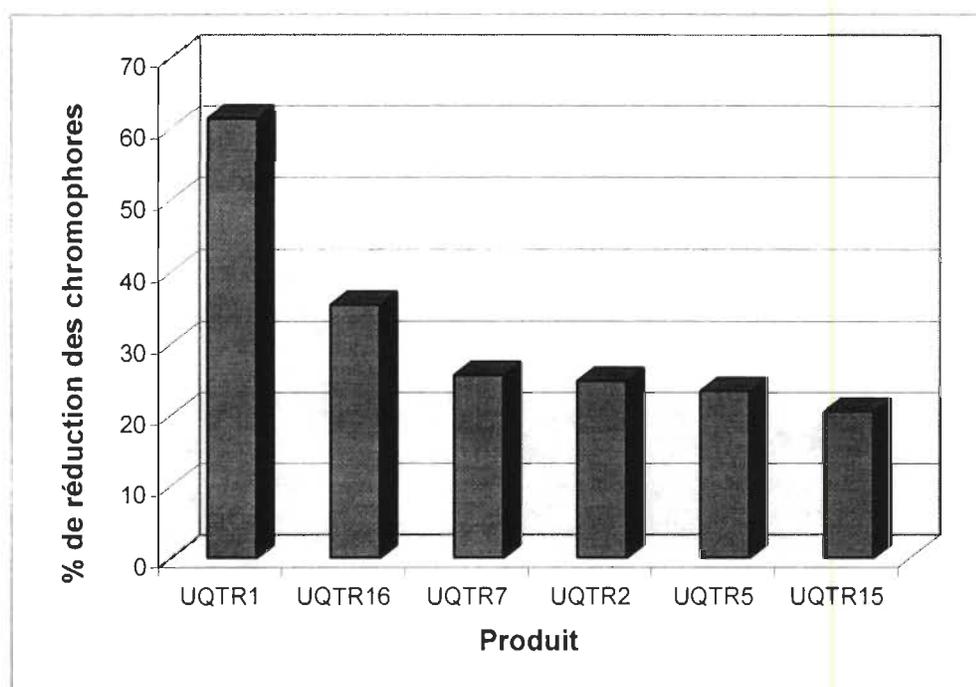


Figure 4-2 Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 5 mois de réversion (300 min UV)

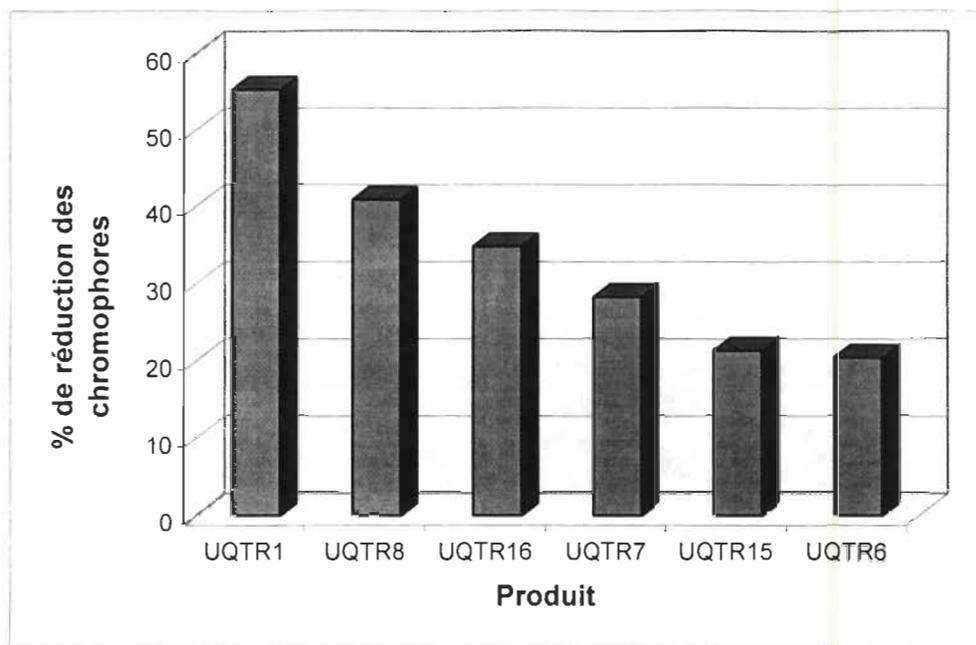


Figure 4-3 Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 1 an de réversion (720 min UV)

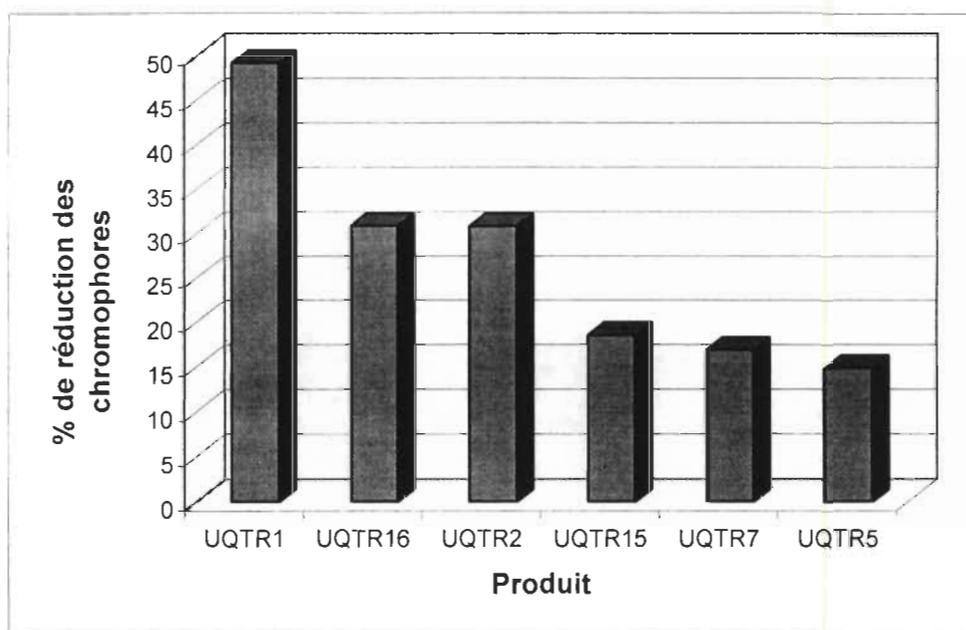


Figure 4-4 Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 2½ ans de réversion (1800 min UV)

Comme on peut le constater dans ces figures, certains produits sont efficaces sur de courtes périodes de temps alors que d'autres sur de plus longues périodes. Les périodes

de 5 mois, 1 an et 2½ ans ont été choisies afin d'illustrer le comportement des FWA à court, moyen et long terme. Le comportement à très long terme est illustré par la valeur de k_{∞} vue précédemment.

En mettant en rapport les résultats des figures 4-1, 4-2, 4-3 et 4-4 ainsi que du tableau 4-3, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

- Le produit UQTR1 présente la plus faible vitesse d'apparition de chromophores à court, moyen et long terme et possède aussi la plus petite valeur de Δk à temps infini.
- Le produit UQTR2 présente une valeur de k_{∞} très basse et est efficace à court et long terme. Il est toutefois moins efficace à moyen terme.
- Le produit UQTR16 est efficace sur toutes les périodes de temps.
- Le produit UQTR8, bien que présentant une valeur de k_{∞} assez élevée et peu d'efficacité à court et long terme, se classe 2^e pour l'efficacité à moyen terme.

Tous les autres produits montrent une efficacité très moyenne.

À la lumière de ces observations, on peut imaginer qu'une combinaison de produits pourrait être très intéressante de façon à obtenir une protection optimale sur toute la période de temps d'irradiation.

4.1.4 Analyse structurale

Le tableau 4-4 montre le classement des produits en fonction de leur structure.

Tableau 4-4 Classement des produits selon les structures du tableau 3-1

	Disulfoné	Tetrasulfoné	Hexasulfoné
Diol	10 (UQTR10)	1 (UQTR1)	6 (UQTR8)
Hydroxyamide	2 (UQTR2)	7 (UQTR5)	4 (UQTR7)
Diméthyle, diol	-	8 (UQTR4)	-
Phényle, amide	-	-	5 (UQTR6)
3-phényle-urée	-	-	-
morpholine	9 (UQTR15)	-	-
amine secondaire	3 (UQTR16)	-	-

Les résultats montrés nous indiquent qu'il est impossible de tirer quelque conclusion que ce soit, tant du côté du degré de sulfonation que de la structure des groupements de la molécule. En effet, l'ordre d'efficacité des différents produits ne suit pas une tendance qui nous permettrait de dire que tel ou tel groupement est plus efficace que les autres. De plus, le degré de sulfonation n'explique en rien l'efficacité des produits. Nous devons donc tenter d'en apprendre plus sur les raisons de l'efficacité des agents à l'aide de la simulation moléculaire.

4.2 La simulation moléculaire

4.2.1 Les résultats préliminaires

Afin de tester la possibilité de prévoir l'efficacité d'un agent fluorescent en observant une de ses propriétés mesurée par simulation moléculaire, nous avons pris les résultats de cinétique d'apparition des chromophores que nous avons obtenus jusque là et nous avons simulé les agents fluorescents à l'aide du logiciel Quantum CAChe (section 3.5). Le graphique montrant la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO en fonction de la valeur de k au temps infini est montré à la figure 4-5 :

Comme on peut le voir sur la figure, les résultats sont très probants, particulièrement en ce qui a trait à la méthode AM1. En effet, on remarque qu'il semble y avoir une bonne corrélation entre le Δ HOMO-LUMO et l'efficacité des produits. Le problème avec ces

résultats est qu'ils proviennent de plusieurs expériences séparées par un grand laps de temps comme il a été discuté à la section 4.1. De plus, les simulations moléculaires ont été obtenues sans faire d'analyse conformationnelle au préalable (voir sections 2.6.2 et 3.5.1.2). Les produits ont donc tous été retestés et la simulation moléculaire a été répétée mais en utilisant cette fois l'analyse conformationnelle de façon à trouver le minimum global de la molécule et non un minimum local. De plus, pour des soucis d'économie de temps, seuls les calculs AM1 ont été utilisés.

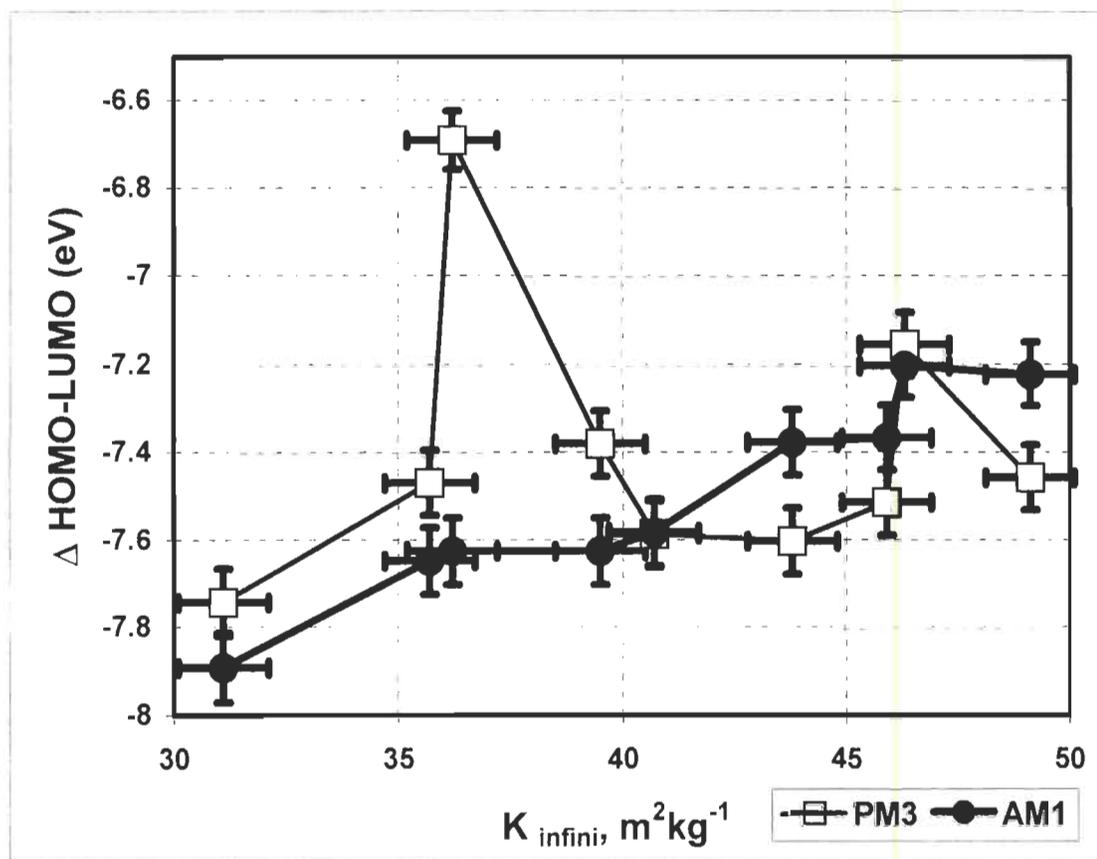


Figure 4-5 Résultats préliminaires pour simulation moléculaire

4.2.2 Les nouveaux résultats

Le tableau 4-5 montre les valeurs d'énergie en électronvolts pour les orbitales HOMO et LUMO de chaque agent fluorescent.

Les résultats de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO en fonction de l'efficacité des agents sont montrés à la figure 4-6.

Comme on s'y attendait, les valeurs de k_{∞} sont plus basses dans le cas présent que lors des études précédentes (section 4.2.1). De plus, les valeurs des énergies des orbitales HOMO et LUMO sont légèrement différentes étant donné l'ajout de l'analyse conformationnelle lors de l'optimisation géométrique des différentes molécules. Toutefois, les résultats obtenus sont loin d'être aussi intéressants que les résultats préliminaires.

Tableau 4-5 Énergie des orbitales HOMO et LUMO pour les différents produits selon les calculs AM1

Produit	HOMO	LUMO	HOMO-LUMO	Ordre
AM1				
UQTR-1	-9.335	-1.56	-7.775	1
UQTR-2	-8.474	-2.337	-6.137	11
UQTR-4	-9.263	-1.679	-7.584	6
UQTR-5	-9.348	-1.711	-7.637	5
UQTR-6	-9.308	-1.948	-7.36	9
UQTR-7	-9.412	-1.718	-7.694	2
UQTR-8	-9.149	-1.961	-7.188	10
UQTR-9	-8.916	-1.482	-7.434	8
UQTR-10	-8.969	-1.508	-7.461	7
UQTR-15	-9.035	-1.349	-7.686	3
UQTR-16	-9.009	-1.327	-7.682	4

En effet, il n'y a aucune corrélation observable sur le graphique entre l'efficacité des agents et la différence d'énergie entre leurs orbitales HOMO et LUMO. On remarque que le produit UQTR2 possède un Δ HOMO-LUMO beaucoup plus faible que les autres. Si on fait abstraction de ce produit, la corrélation ne serait pas si mauvaise mais compte tenu de l'erreur expérimentale calculée, le groupe de produits aux alentours de $k_{\infty} = 34$ se superpose de sorte qu'il est statistiquement impossible de différencier ces produits. Il est donc très difficile de tirer des conclusions de ces résultats. La seule conclusion est que le

meilleur produit (UQTR1) possède, comme dans le cas des résultats préliminaires, le Δ HOMO-LUMO le plus élevé.

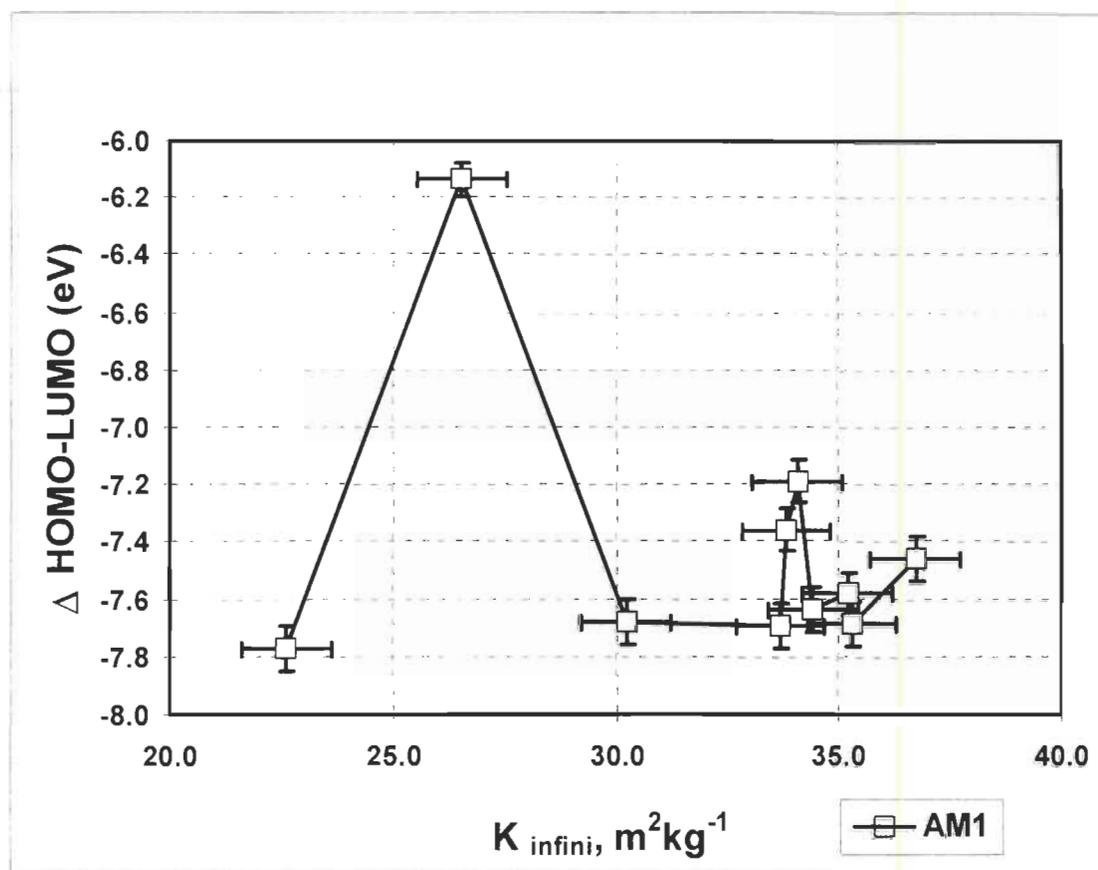


Figure 4-6 Nouveaux résultats pour la simulation moléculaire

4.2.3 Ce qu'il reste à faire

À la lumière des résultats obtenus, il est impossible de faire une corrélation entre le Δ HOMO-LUMO et l'efficacité des produits comme inhibiteurs de réversion photochimique. Toutefois, quelques paramètres restent à tester de façon à bien s'assurer que la simulation moléculaire ne peut pas nous aider sur ce point. En effet, toutes les simulations moléculaires réalisées ont toutes été calculées dans le vide. Toutefois, le programme Quantum CAChe permet de simuler l'effet de solvants autour de la molécule. Le problème est qu'il est difficile d'évaluer correctement l'environnement de la molécule lorsqu'elle est sur la feuille de papier. Évidemment, elle n'est pas dans le vide mais elle n'est pas dans un solvant pur non plus. En fait, la molécule est entourée d'une multi-

tude de groupements provenant des constituants du papier comme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Il pourrait donc être intéressant de tenter de recréer l'environnement immédiat de la molécule lorsqu'elle est sur le papier de façon à pouvoir bien évaluer ses caractéristiques physiques et chimiques. La façon de faire pour recréer un tel environnement est d'inclure des groupements chimiques autour de la molécule directement dans le logiciel de simulation. Par exemple, dans le cas des agents fluorescents, il serait pertinent d'ajouter des chaînes de celluloses, d'hémicelluloses et de lignine dans l'environnement immédiat de l'agent. Toutefois, il est bien évident que cette façon de faire implique des calculs astronomiques de la part du logiciel étant donné la grande quantité d'atomes pris en compte. Il faudrait donc envisager de n'utiliser que les calculs basés sur des paramètres de mécanique moléculaire (voir section 2.6.1), ce qui n'est pas très pertinent pour ce type d'étude. De plus, il est très difficile de s'assurer que l'environnement est le même pour chaque molécule modélisée. La seule solution envisageable est donc d'avoir recours à des logiciels et des ordinateurs plus puissants.

Dans un autre ordre d'idée, de récentes études ont démontré que l'effet du solvant dans lequel la molécule d'agent fluorescent est dissoute est très importante [48]. En effet, des changements substantiels ont été observés au niveau de l'efficacité des agents, des longueurs d'onde d'absorption/émission et de la quantité de fluorescence émise lorsque l'eau a été remplacée par d'autres solvants. En général, lorsque les molécules étaient dissoutes dans l'éthanol ou un autre solvant organique, le produit se montrait plus efficace que lorsqu'il était dissout dans l'eau. Donc, évidemment des expérimentations devront être faites afin de vérifier l'effet du solvant sur nos agents fluorescents. Du même coup, les agents devront être simulés dans différents solvants à l'aide du logiciel Quantum CAChe. En effet, lorsqu'on connaît le rayon effectif et la constante diélectrique d'une molécule de solvant, le logiciel peut simuler la présence de ce solvant tout autour de la molécule [49, 50].

Finalement, il est sûr que si le temps le permet, il serait intéressant de pouvoir retester quelques produits. de façon à s'assurer que les résultats sont bien exacts. En fait, quel-

ques uns des produits ont obtenus des valeurs de χ^2 (voir tableau 4-3) assez élevées, ce qui porte à croire qu'il s'est peut-être produit une erreur lors des manipulations.

4.3 Effet de la quantité d'agent utilisée

Comme il a été mentionné à la section 3.8, la quantité d'agent habituellement utilisée lors des expérimentations correspondait à la quantité maximum d'agent qu'il est possible d'appliquer sans observer une coloration jaune du papier par l'agent lui-même. Évidemment, cette façon de faire implique que la quantité d'agent utilisée est différente pour chaque produit. Le but de cette expérimentation est de vérifier l'effet de la quantité d'agent appliquée sur la cinétique d'apparition des chromophores. La figure 4-7 montre les cinétiques d'apparition des chromophores en fonction du temps pour diverses quantités d'agent utilisées. L'agent utilisé pour cette expérimentation est UQTR-1. On peut remarquer sur le graphique que plus il y a d'agent d'appliqué, moins il y a de chromophores de formés, et donc plus le produit est efficace.

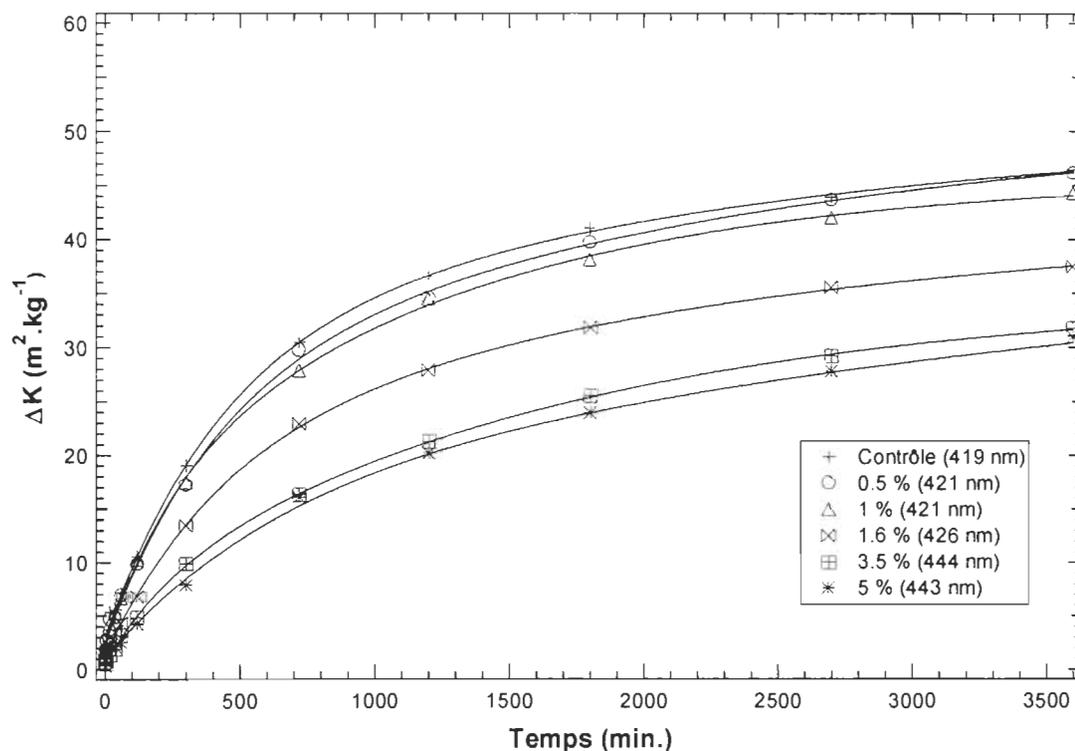


Figure 4-7 Cinétique d'apparition des chromophores en fonction du temps pour les différents pourcentages d'agent ajoutés

Ce résultat est tout à fait normal puisque plus il y a de molécules d'agent sur la surface du papier, plus il y a de chances que les rayons ultraviolets soient absorbés avant d'atteindre la lignine et d'amorcer la réaction photochimique de jaunissement. Par ailleurs, on peut aussi noter que la quantité d'agent sur la feuille n'influence pas l'allure de la cinétique. Les figures 4-8 et 4-9 montrent l'effet du pourcentage d'agent appliqué sur les différents coefficients tirés de la double exponentielle de la cinétique de réversion.

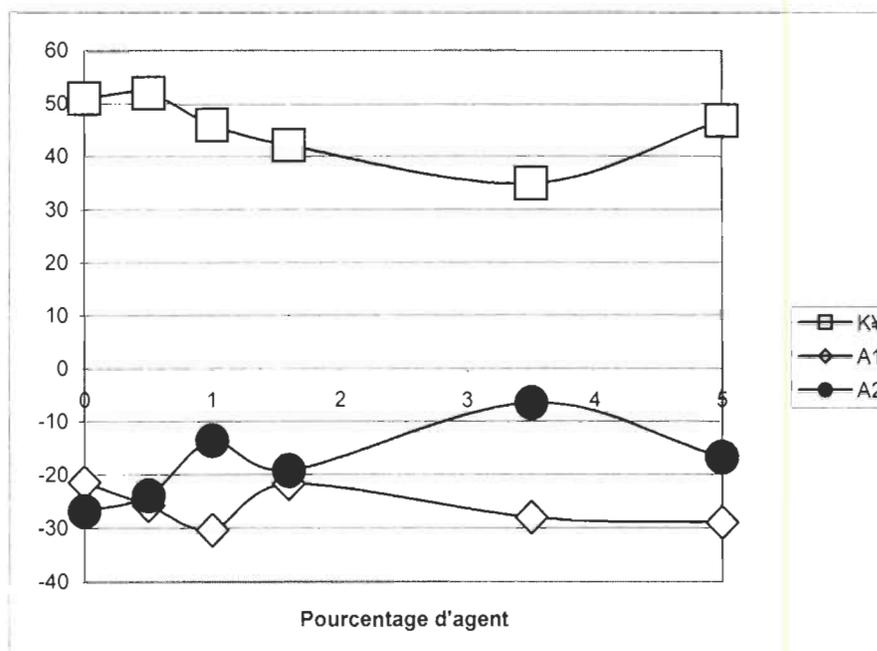


Figure 4-8 Coefficients K_{∞} , A_1 et A_2 en fonction du pourcentage d'agent appliqué

Les résultats indiquent qu'il est impossible de tirer quelque conclusion que ce soit à l'aide des coefficients de la cinétique. Cela démontre aussi bien que les coefficients forment un tout et qu'une fois isolés, ils ne veulent rien dire.

Le graphique le plus intéressant est présenté à la figure 4-10 et montre la variation de la valeur de Δk_{3600} , c'est-à-dire la quantité de chromophores formés après 3600 minutes (60 heures, la totalité du temps d'exposition des feuilles aux rayons ultraviolets), en fonction du pourcentage d'agent ajouté pour l'agent UQTR-1.

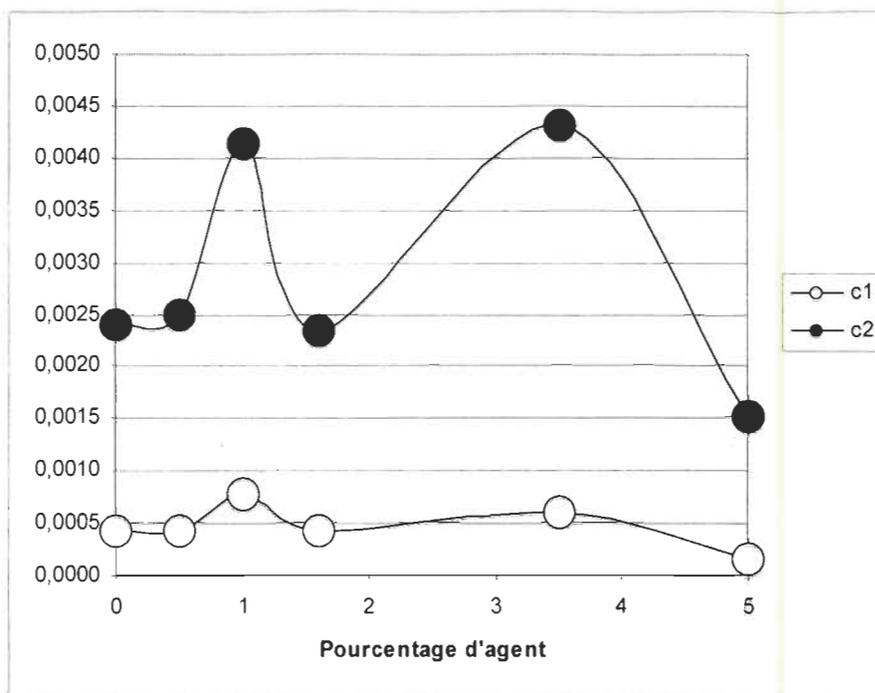


Figure 4-9 Coefficients c_1 et c_2 en fonction du pourcentage d'agent appliqué

À noter que les pourcentages 2.3 et 2.76 % se sont rajoutés. En effet, ces deux % ont été testé seulement à $T=0$ min et $T=3600$ min, c'est pourquoi ils ne sont pas inclus dans la cinétique de la figure 4-7. Le graphique montre bien que la plus grande influence est entre 1 et 2.75 %. Au delà de cette quantité, la valeur de ΔK_{3600} ne varie plus significativement. C'est donc dire que toutes les expériences ayant eu un pourcentage d'agent supérieur à 3% sont comparables sur la même base. Ce graphique nous permet aussi de prendre conscience de l'erreur obtenue sur la quantité d'agent appliquée sur la feuille. En effet, les quantités en jeu sont tellement minimes (environ 0.0009g) que l'erreur sur la balance de précision est très grande. Il est aussi important de préciser que cette expérimentation n'a été faite que pour le produit UQTR-1 et que les résultats pourraient être différents dans le cas d'un autre produit.

D'autre part, comme on peut le remarquer dans le tableau 4-6, la longueur d'onde maximale d'absorption a tendance à se déplacer vers le rouge (longueur d'onde plus longues) lorsqu'il y a plus d'agent d'appliqué sur la feuille. Ceci est en accord avec notre théorie discutée à la section 4.1.2.

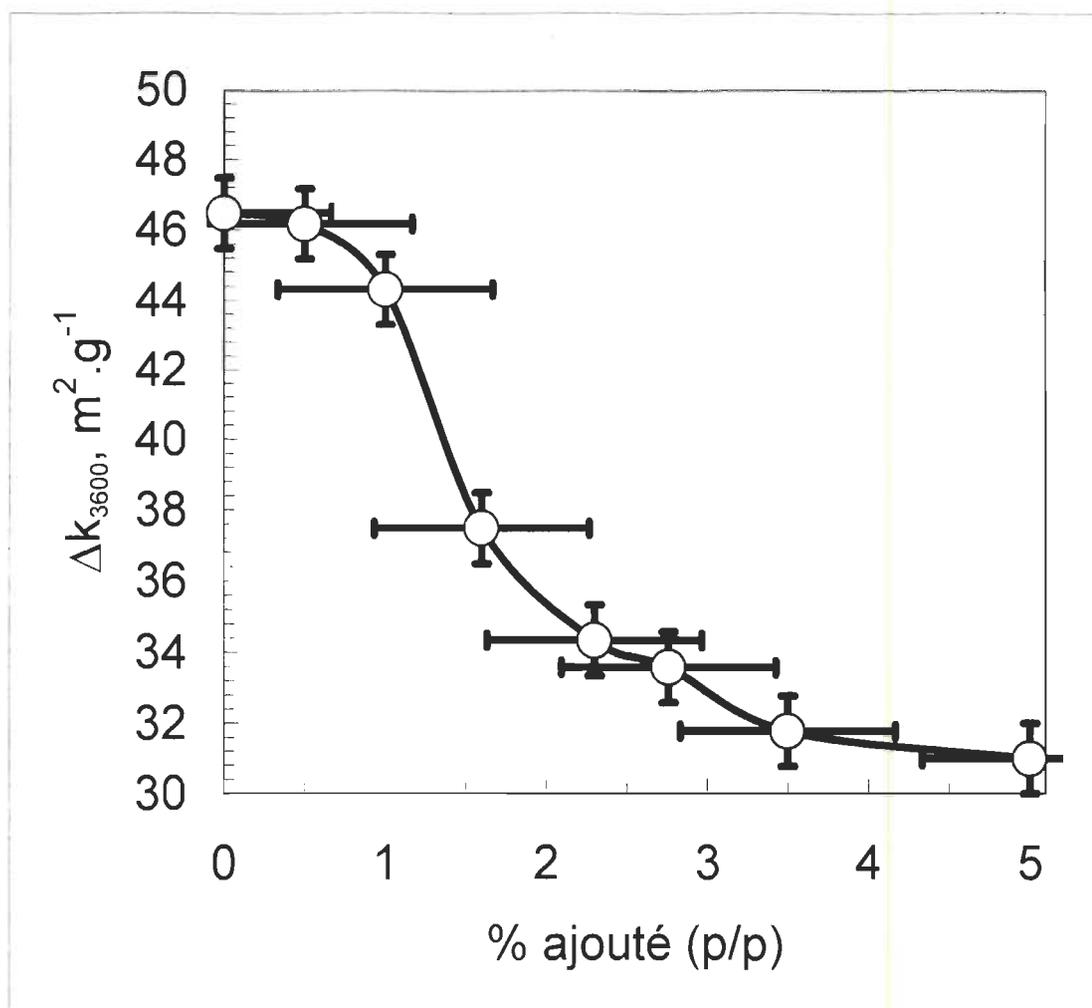


Figure 4-10 Valeur du Δk_{3600} en fonction du pourcentage d'agent ajouté

Tableau 4-6 : Longueur d'onde maximale pour les différentes quantités d'agent ajoutées

% appliqué	Longueur d'onde maximale (nm)
0	419
0,5	421
1,0	421
1,6	426
3,5	444
5,0	443

4.4 Effet de la source d'irradiation

Comme discuté à la section 3.6, des lampes de type « Cool-White » ont été utilisées pour simuler le jaunissement de façon à comparer son effet avec celui des lampes ultraviolettes. Les cinétiques d'apparition des chromophores en fonction du temps pour les deux types de lampes en utilisant les produits PSC et UQTR1 sont présentés aux figures 4-11 et 4-12. Les coefficients des cinétiques sont montrés au tableau 4-7.

Tableau 4-7 Coefficients des cinétiques d'apparition des chromophores pour les deux types de lampes.

Nom du produit	k_{∞}	A_1	$C_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	A_2	$C_2 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Irradiation U.V.					
Contrôle	42.568	-36.175	12.532	-4.636	151.79
PSC	57.361	-23.81	1.1964	-31.732	16.992
UQTR-1	45.796	-21.623	2.7539	-22.581	18.305
"Cool-White"					
Contrôle	40.997	-19.375	1.7580	-20.318	1.7105
PSC	38.907	-19.422	1.5295	-19.633	1.3762
UQTR-1	39.572	-19.645	1.1296	-19.637	1.3642

Comme on était en droit de s'attendre, l'apparition des chromophores se fait beaucoup plus lentement dans le cas des lampes "Cool-White" que dans le cas des lampes UV vu leur faible émission de photons dans la région ultraviolette du spectre. En effet, la valeur du ΔK atteinte après 150 heures de réversion n'est que d'environ 32.5 pour le contrôle sous irradiation "Cool-White" contre 42 pour le contrôle sous irradiation ultraviolette. Par contre, les résultats montrent que le k_{∞} est pratiquement le même pour les contrôles des deux types d'irradiation. Ceci est normal car la feuille jaunit jusqu'à ce qu'il y ait une saturation des sites réactifs à la lumière. Le processus est donc plus long dans le cas des lampes "Cool-White" mais revient au même après un long laps de temps. Le tableau 4-8 compare l'efficacité des agents sous les deux types d'irradiation.

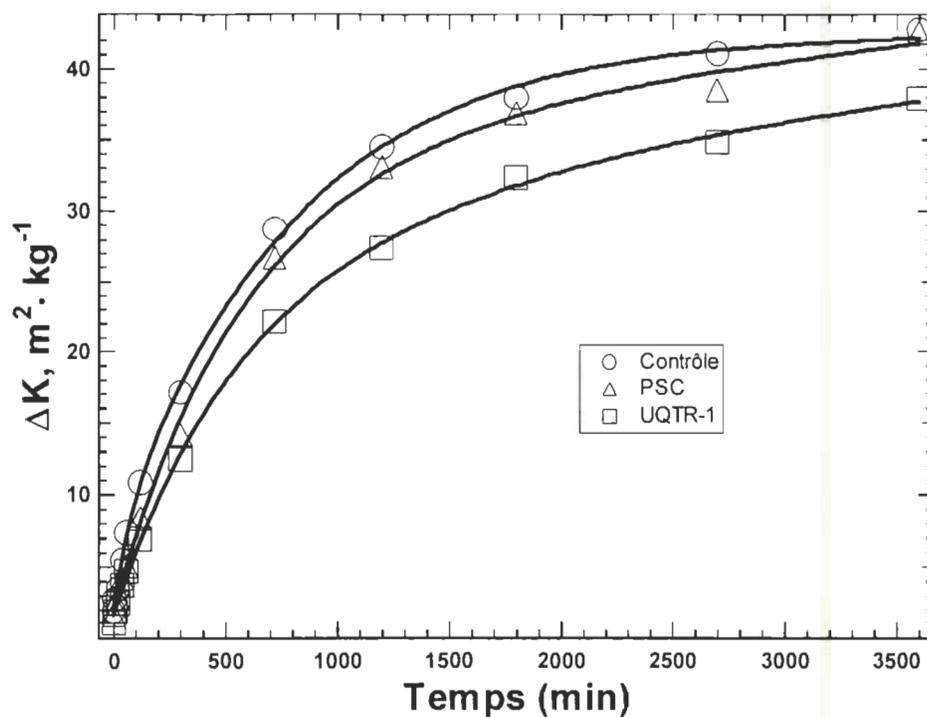


Figure 4-11 Cinétique d'apparition des chromophores pour les lampes UV.

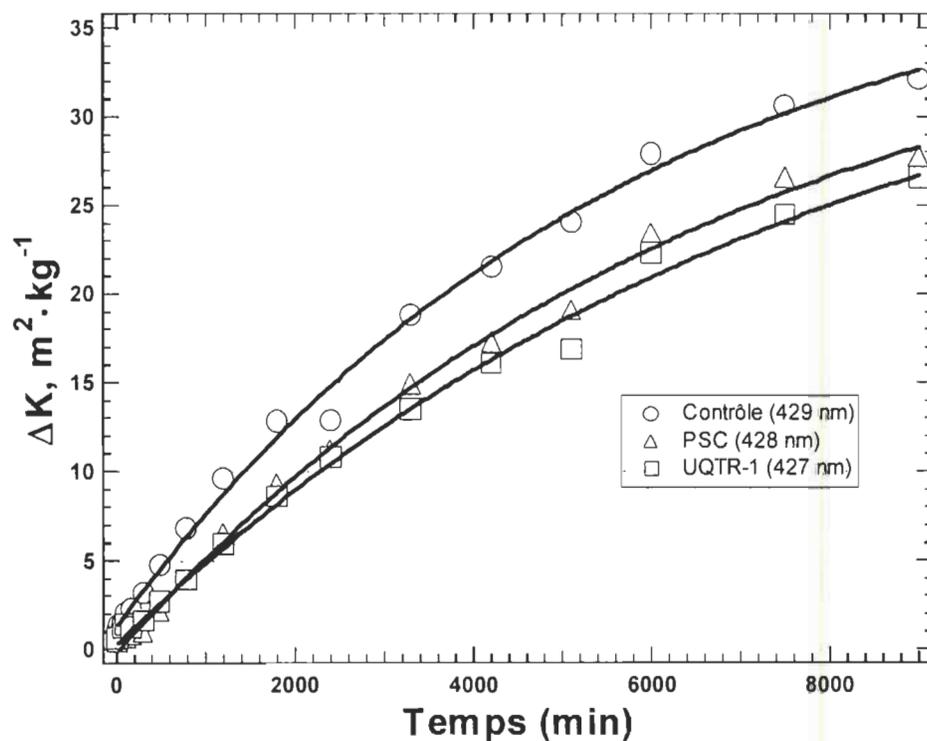


Figure 4-12 Cinétique d'apparition des chromophores pour les lampes « Cool-White ».

Tableau 4-8 Comparaison de l'efficacité des agents sous les deux types d'irradiation.

% réduction	Cool white		Ultraviolet	
	1800 min.	$\Delta K_{Ctrl}=30$	1800 min.	$\Delta K_{Ctrl}=30$
UQTR-1	28	13	3	5
PSC	33	20	15	22

Le tableau montre qu'après 1800 minutes (30 heures) d'irradiation, le produit UQTR-1 a réduit la formation de chromophores de 28% dans le cas des lampes "Cool-White" contre 3% sous l'irradiation ultraviolette. Par ailleurs, on remarque que pour une valeur de ΔK de 30 atteinte par le contrôle (après environ 125 heures d'irradiation "Cool-White" contre 15 heures pour les lampes UV), le produit UQTR-1 a réduit de 13% la formation de chromophores pour les lampes "Cool-White" contre 5% pour les lampes UV. Ces chiffres montrent que l'agent fluorescent est légèrement plus efficace dans le cas d'irradiation "Cool-White". Ceci est probablement dû au fait que les molécules se dégradent plus lentement que dans le cas de l'irradiation UV. Toutefois, il est intéressant de remarquer que l'ordre d'efficacité des produits reste le même, ce qui nous permet de conclure que l'utilisation des lampes UV nous permet de bien mesurer l'efficacité de nos produits. En effet, si un produit est efficace dans le cas des lampes UV, il sera au moins aussi efficace dans le cas des lampes "Cool-White" qui se rapprochent beaucoup de la réalité.

4.4.1 Travaux futurs

Il serait intéressant de vérifier si les agents fluorescents sont dégradés lors de l'irradiation « Cool-White » comme c'est le cas avec les lampes UV. Cette étude se fait à l'aide de la fluorimétrie [45].

4.4.2 Calcul de l'équivalence UV vs "Cool-White" vs temps réel

Cette expérience nous permet de calculer approximativement l'équivalence de puissance des lampes UV en fonction d'un éclairage aux lampes "Cool-White". En effet, il est pos-

sible, en comparant le temps nécessaire à l'atteinte d'une certaine valeur de Δk , de dire que les lampes UV sont X fois plus puissantes que les lampes "Cool-White" dans le photoréacteur. Par la suite, en comparant l'intensité lumineuse des lampes "Cool-White" dans le photoréacteur et l'intensité lumineuse dans une pièce type à l'aide d'un photomètre, l'équivalence est donc facile à calculer. L'avantage d'utiliser cette technique est qu'en se basant sur la capacité des deux types de lampes à faire jaunir le papier plutôt que de se baser sur l'intensité lumineuse des lampes respectives, on prend en considération la différence spectrale entre les deux lampes. En effet, les lampes « Cool-White » pourraient être plus puissantes que les UV mais, étant donné leur faible rayonnement ultraviolet, elles font jaunir le papier plus lentement.

Selon les résultats obtenus à la section 4.4, les lampes "Cool-White" ont pris 7135 minutes pour faire jaunir le contrôle à une valeur de ΔK de 30 contre 823 min pour les lampes UV. On peut donc dire que pour faire jaunir le papier, les lampes UV sont 8.6 fois plus puissantes que les lampes "Cool-White". Par ailleurs, des mesures prises dans le laboratoire à l'aide du photomètre ont montré que les lampes "Cool-White" dans le photoréacteur sont 84 fois plus puissantes que celles installées au plafond du bureau. Il est important de mentionner que cette valeur est approximative car elle change beaucoup lorsqu'on se déplace dans le bureau même. Donc, on peut dire que les lampes UV dans le photoréacteur sont 728 fois (84×8.6) plus puissantes à faire jaunir le papier que les lampes utilisées dans un bureau standard équipé de lampes fluorescentes de type "Cool-White". Donc, pour une période d'un an de jaunissement standard dans un bureau, ce qui correspond à 525 600 minutes (365 jours \times 24 h/jour \times 60 min/h). L'équivalent en temps de réversion accélérée avec les lampes UV est donc de $525\ 600 / 728 = 721$ min = 12 heures. Donc, une réversion de 60 heures avec les lampes UV correspond à environ 5 ans d'utilisation standard à l'intérieur. Il est important de mentionner que cette valeur est tout à fait approximative et ne tient pas compte du fait que d'avoir une irradiation plus ou moins intense (ex : un bureau vs le photoréacteur), et ce avec le même type de lampe (Cool-White dans le cas présent), le « rendement » de chromophores formés pour la même dose de radiation peut changer. En effet, des études ont démontré que la quantité

de chromophores formés par une certaine dose de radiations augmente à mesure que l'intensité de l'irradiation augmente [51].

4.5 Effet du type de pâte utilisé

Les résultats de la cinétique d'apparition des chromophores pour les différents types de pâtes sont montrés à la figure 4-13.

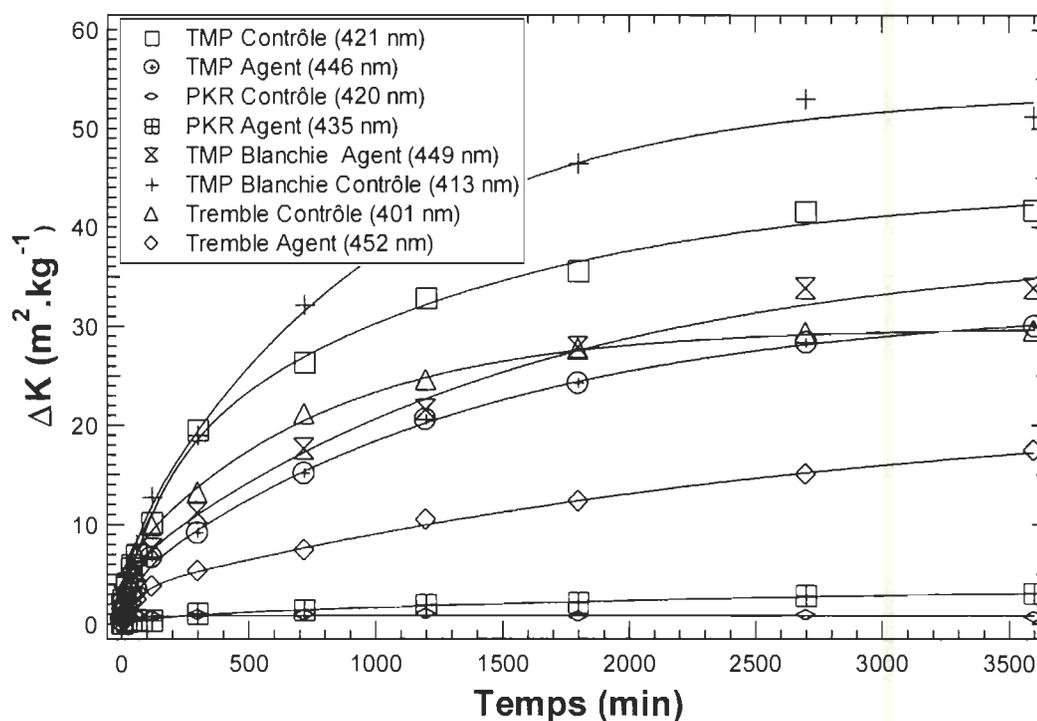


Figure 4-13 Cinétique d'apparition des chromophores en fonction du temps pour les différents types de pâtes.

Pour vérifier quelles sont les pâtes les plus efficaces à court et moyen terme, nous avons calculé les coefficients d'absorption (K_t) de la lumière après 300 et 1800 minutes à partir du tableau 4-9 et de l'équation 3-7. Les coefficients d'absorption ont servi à établir les rapports que l'on retrouve au tableau 4-10.

Tableau 4-9 Constantes de vitesse obtenues par traitement mathématique

Échantillon	K_{∞}	A_1	$C_1 (x10^4)$	A_2	$C_2 (x10^4)$	χ^2
PKR contrôle	0,83	-0,15	9,74	-0,41	1649,60	0,17974
PKRagent	4,45	-3,67	2,77	-0,68	50,95	0,12083
Tremble agent	23,31	-19,88	3,31	-3,10	149,74	0,41875
Tremble contrôle	29,89	-23,71	12,86	-4,76	291,18	1,18962
TMPagent	32,45	-28,32	7,00	-3,35	158,41	2,33127
TMP blanchie agent	38,42	-32,96	6,16	-5,06	210,63	5,91826
TMPcontrôle	44,55	-29,08	7,14	-13,57	56,92	5,29875
TMP blanchie contrôle	53,82	-46,73	10,31	-4,34	163,34	8,60119

Tableau 4-10 Vitesses relatives d'apparition de chromophores

Échantillon	Vitesses relatives d'apparition des chromophores (Kr)	
	300 minutes	1800 minutes
TMP agent	47.09%	68.20%
PKR agent	115.79%	298.58%
TMP blanchie agent	58.60%	59.88%
Tremble agent	40.48%	44.33%

Les rapports sont calculés en divisant la quantité de chromophores produite après 300 ou 1800 minutes pour une pâte donnée par la quantité de chromophores produite par le contrôle durant ce même laps de temps. Le résultat est ensuite transformé en pourcentage. La quantité de chromophores produite par le contrôle est établie comme base de comparaison et on lui attribue la valeur de 100 %. Par exemple, la pâte TMP avec agent n'a produit que 47.09% des chromophores formés sur le contrôle après 300 minutes. Ainsi, plus la valeur est faible, meilleur est l'agent sur cette pâte. Finalement, une valeur supérieure à 100% indique donc que l'agent a un effet négatif sur la formation des chromophores.

En mettant en rapport les résultats des tableaux 4-9 et 4-10, on peut tirer un grand nombre d'informations :

La pâte de TMP blanchie est celle qui jaunit le plus rapidement. Ceci est dû au fait que la feuille étant plus blanche initialement que la TMP non blanchie, la saturation des sites est plus longue à atteindre. Il est toutefois important de mentionner que la valeur de ΔK représente une différence entre les valeurs initiales et finales de la quantité de chromophores. Donc, si la feuille a jauni plus, elle était toutefois moins jaune à la fin que la pâte TMP. Par ailleurs, le produit a été le plus efficace avec ce type de pâte.

On remarque aussi que la pâte de tremble jaunit moins rapidement que la pâte de résineux (la pâte TMP de Kruger). Ceci est attribuable au fait que les feuillus contiennent moins de lignine que les résineux (voir tableau 1-1), principal facteur influençant le jaunissement de la pâte.

Finalement, on remarque que dans le cas de la pâte kraft, le jaunissement est nul. Ceci est normal puisque la lignine est complètement enlevée de ce type de pâte. Il est toutefois à noter que le fait de mettre un agent fluorescent sur ce type de pâte donne une valeur de Δk plus élevée avec la réversion. Ceci peut être dû aux produits de dégradation de l'agent fluorescent présent sur la feuille. Toutefois, cette augmentation du jaunissement est très faible, voire négligeable.

Donc, en résumé, on peut conclure en disant que si un agent fluorescent est efficace sur une pâte TMP non blanchie, il le sera aussi sur d'autres types de pâtes. L'utilisation de pâte TMP est donc adéquate pour tester nos agents.

Chapitre 5 - Conclusions

Le but premier de ce projet était de tester divers agents fluorescents comme inhibiteurs de réversion photochimique. Les études ont été réalisées par spectroscopie de réflectance UV-visible. Les résultats montrés à la section 4.1.3 nous indiquent que tous les agents testés avaient un effet stabilisateur de blancheur lorsque appliqués sur le papier. De plus, le produit UQTR1 a démontré une efficacité exemplaire en réduisant la formation de chromophores colorés dans le papier jusqu'à 60% et ce, à court, moyen, long et très long terme. Pour les autres produits, les résultats sont moins intéressants sauf pour les produits UQTR16 et UQTR2 qui ont démontré une bonne efficacité.

L'analyse structurale des produits ne nous a pas permis de tirer quelque conclusion que ce soit étant donné l'absence de corrélation entre l'efficacité des produits et la présence de certains groupements sur la molécule. Le degré de sulfonation ne semble pas expliquer l'efficacité des produits non plus (section 4.1.4).

L'absence d'explication au niveau des structures des produits nous a donc amené vers la simulation moléculaire qui nous permet de calculer des caractéristiques intrinsèques des molécules. Dans le présent cas, c'est la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'agent fluorescent qui a été étudiée. Bien que les résultats préliminaires semblaient démontrer une corrélation entre l'efficacité des agents fluorescents et leur Δ HOMO-LUMO (section 4.2.1), les nouveaux résultats nous ont démontré que ce n'était pas vraiment le cas (section 4.2.2). Toutefois, il est intéressant de constater que le meilleur produit (UQTR1) est celui qui possède le plus grand Δ HOMO-LUMO.

Bien que les résultats de la simulation moléculaire soient décevants, il reste beaucoup de travail à faire pour tenter de rapprocher les résultats le plus possible de la réalité. En effet, il faudra simuler les molécules dans divers environnements et solvants de façon à représenter le mieux possible la réalité.

Finalement, les expériences connexes nous ont permis d'approfondir nos connaissances en ce qui a trait aux conditions expérimentales utilisées. Premièrement, l'étude de l'effet

de la quantité d'agent ajoutée au papier sur l'efficacité des produits nous a démontré que la quantité optimale à ajouter se situe entre 3.5 et 4.0% (section 4.3) et que le fait d'en ajouter plus n'est pas bénéfique. Au contraire, si on ajoute trop de produit, le papier va prendre une teinte jaune.

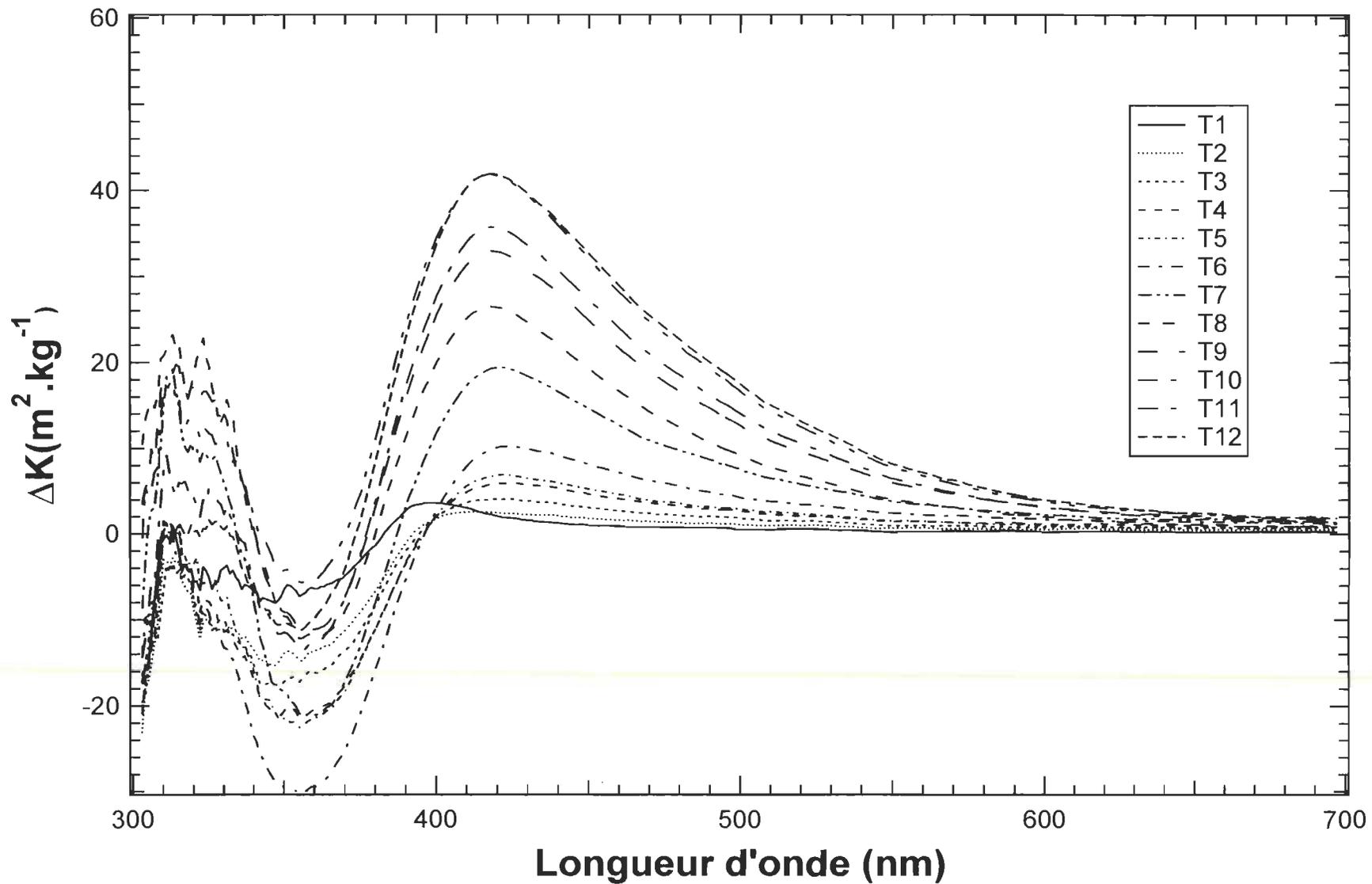
Par ailleurs, l'étude sur l'effet de la source d'irradiation sur l'efficacité des produits a démontré que l'utilisation de lampes ultraviolettes était adéquate pour tester nos produits. En effet, les produits se sont montrés un peu meilleurs dans le cas des lampes « Cool-White », lampes normalement utilisées dans les bureaux, qu'avec les lampes ultraviolettes. Nous pouvons donc conclure que si nos produits sont efficaces sous irradiation UV, ils le seront aussi sous irradiation « Cool-White ». Cette étude nous a aussi permis d'estimer que l'intensité lumineuse produite par les lampes UV utilisées dans le photoréacteur est 728 fois plus puissante que l'intensité lumineuse observée dans un bureau standard (section 4.4.2).

Finalement, nous avons pulvérisé un produit sur différents types de pâtes de façon à s'assurer que l'utilisation de pâte TMP non blanchie de résineux était adéquate pour tester nos produits. Les résultats montrent que l'agent était plus efficace dans le cas de pâte TMP blanchie et était d'efficacité semblable dans le cas de la pâte de feuillus et TMP non blanchie. Finalement, les résultats avec la pâte Kraft ont montré que bien que ce type de pâte ne jaunit pas, l'agent fluorescent n'a pas vraiment eu d'effet néfaste sur la feuille. Nous pouvons donc conclure que l'utilisation de pâte TMP non blanchie est adéquate pour tester nos produits.

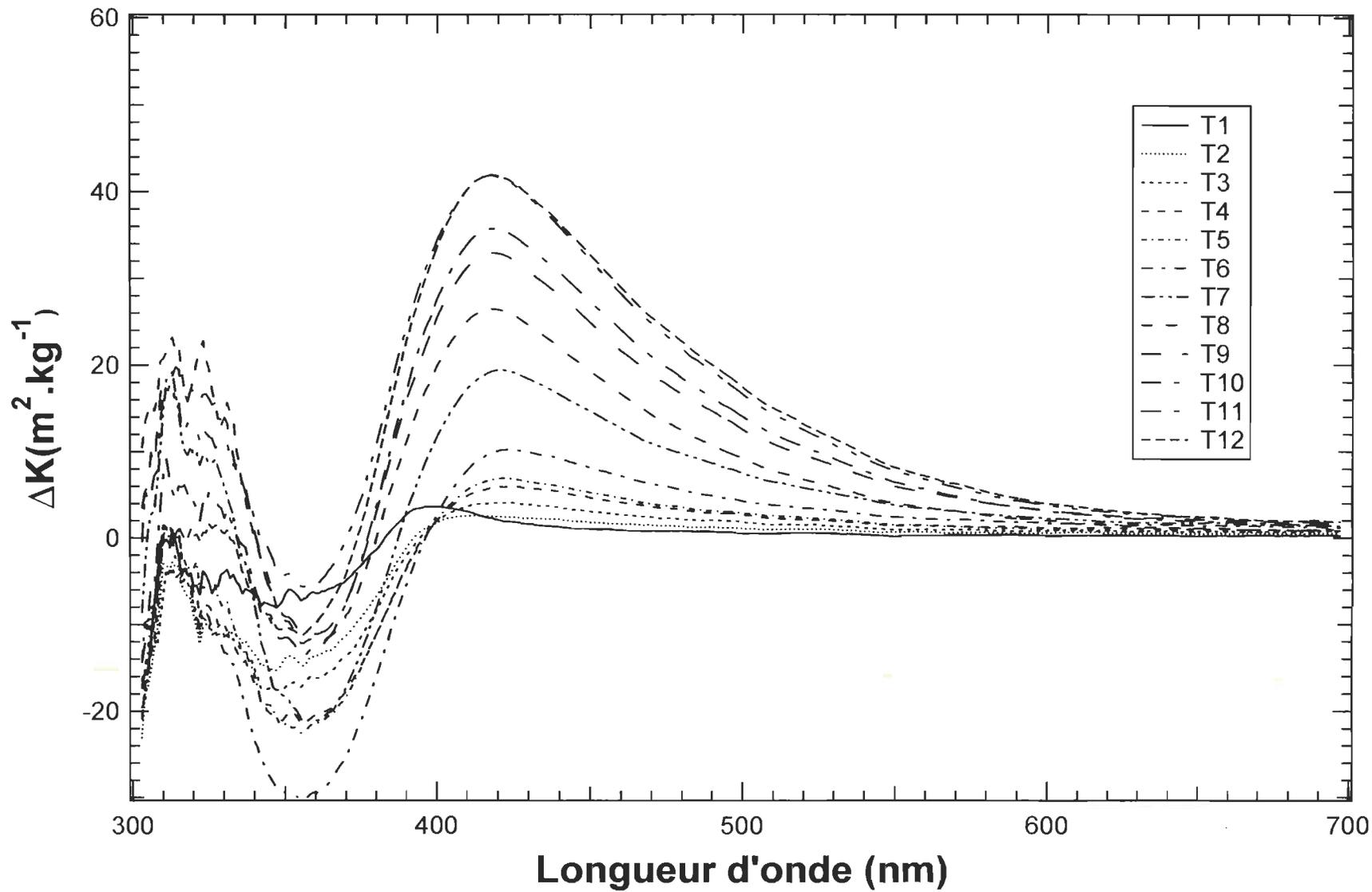
Annexes (spectres et cinétiques)

Nous présentons ici les spectres et cinétiques diverses mentionnés dans le texte.

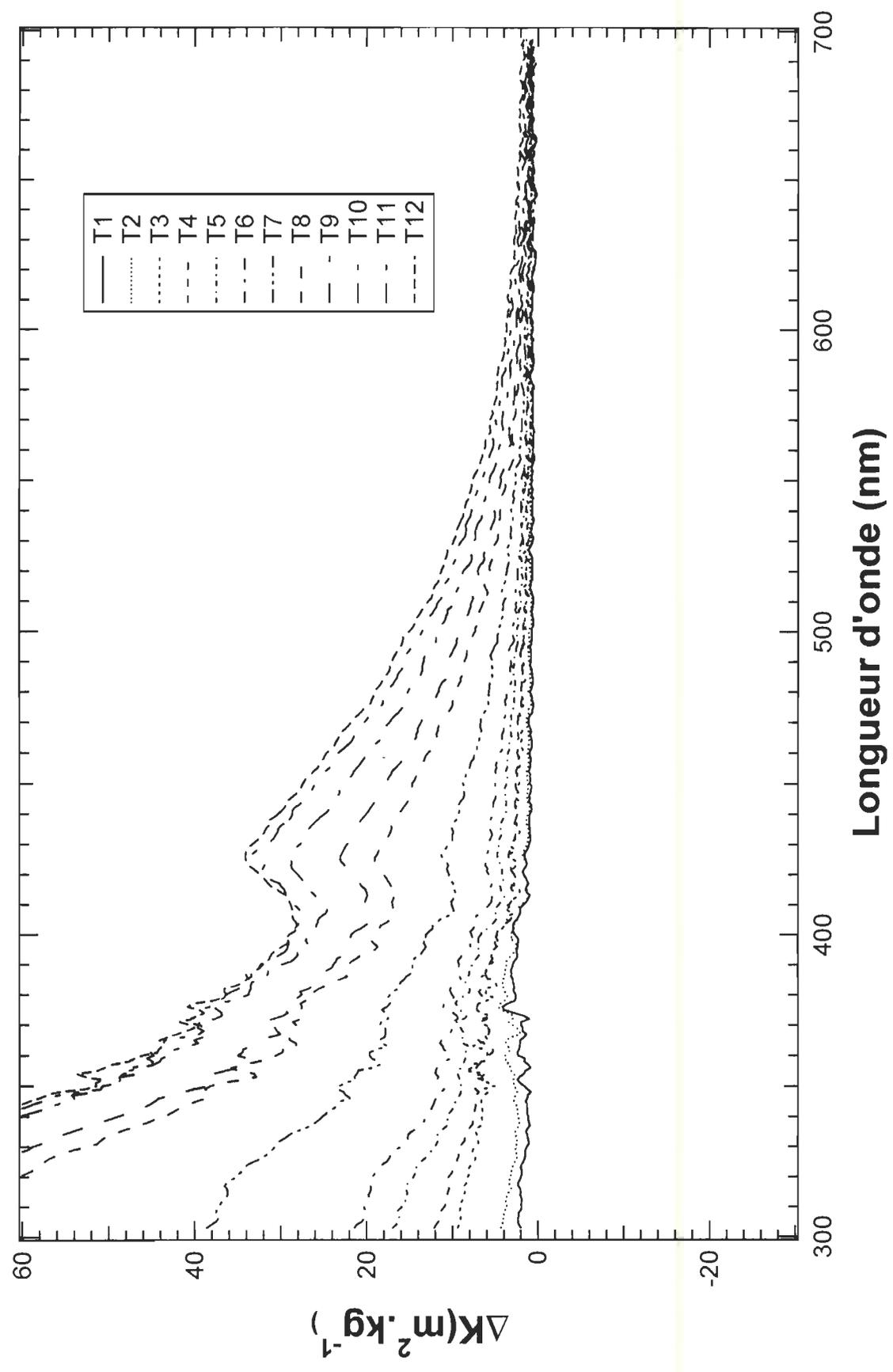
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR1



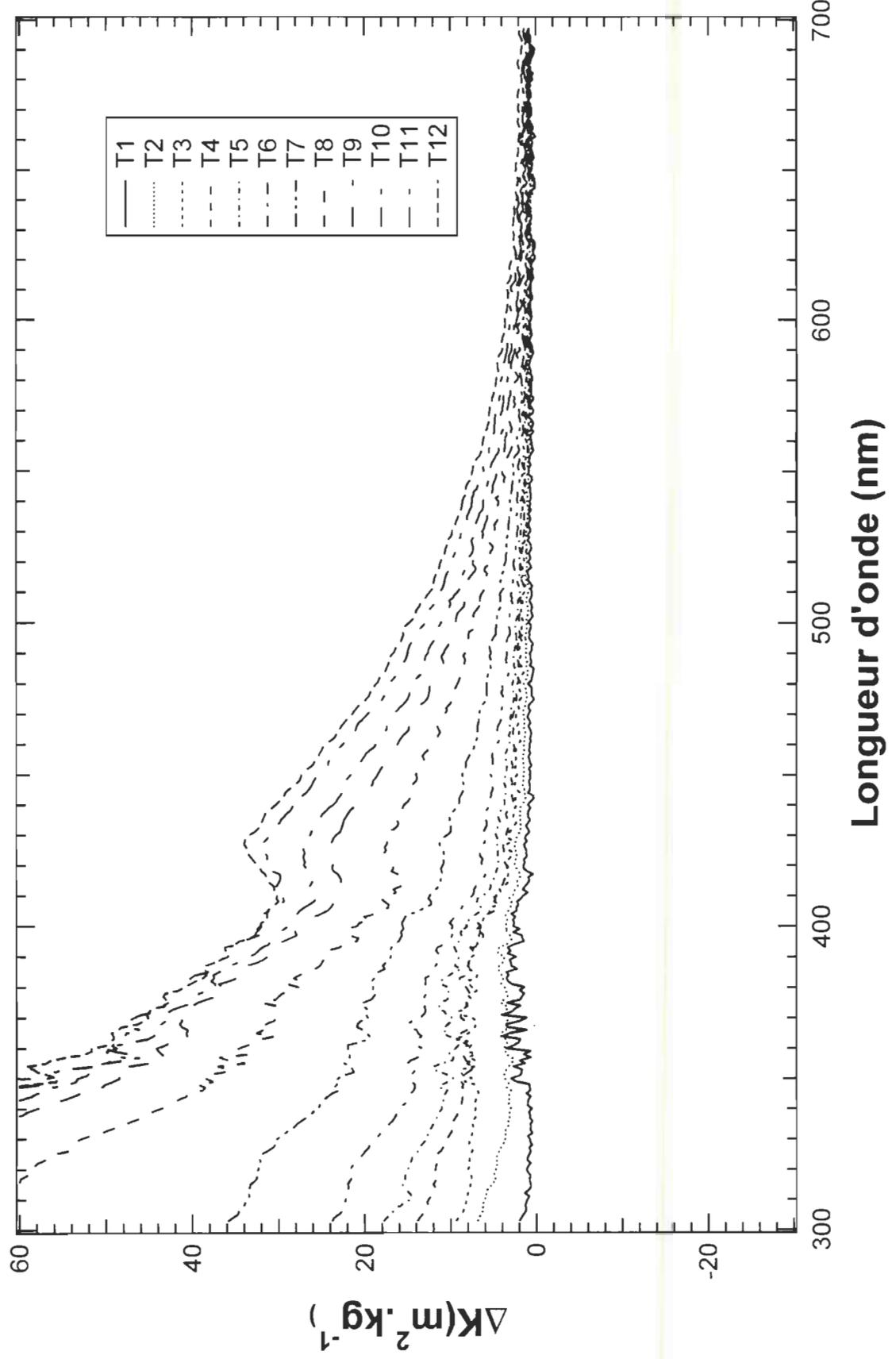
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR2



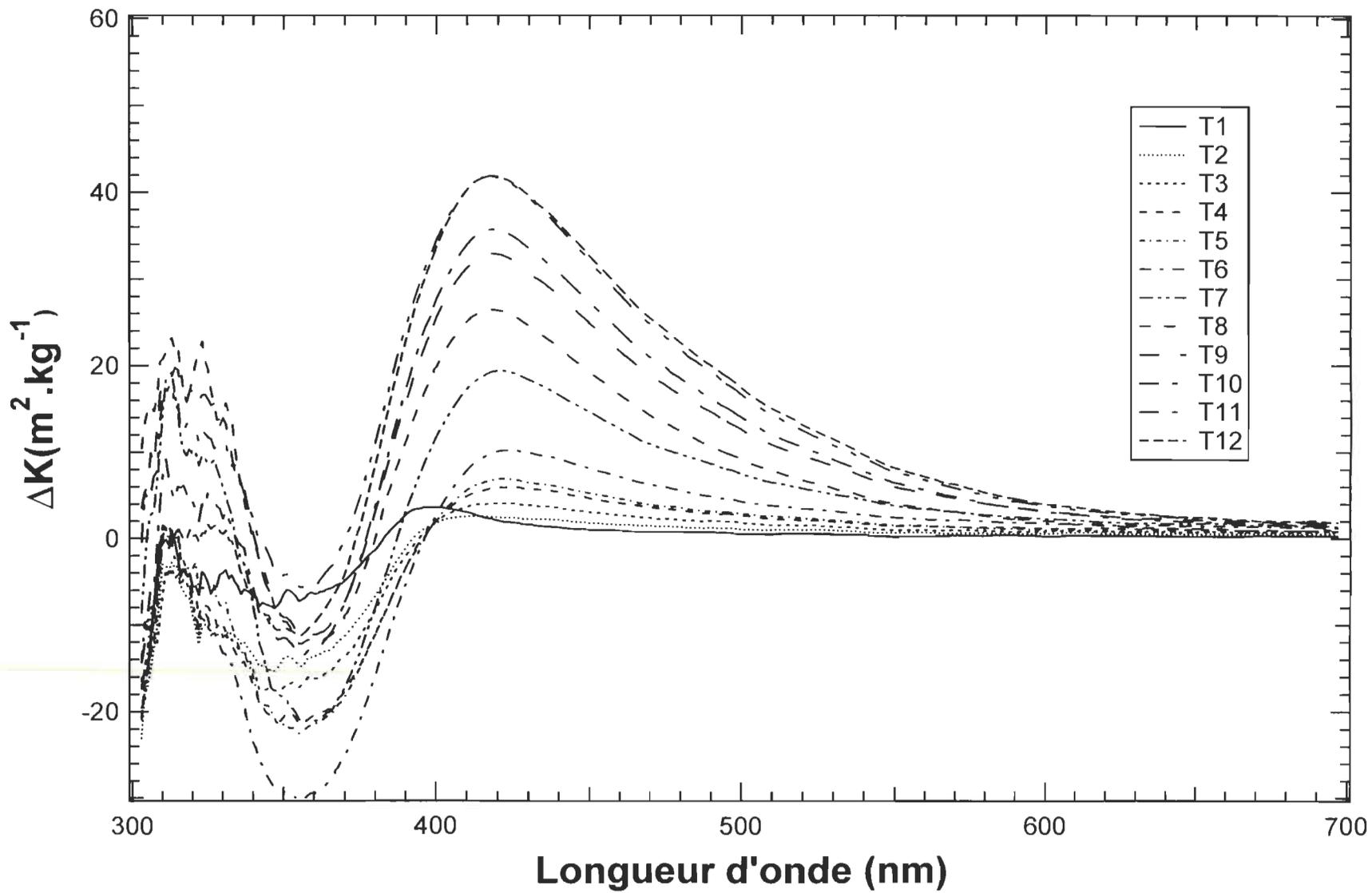
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-4



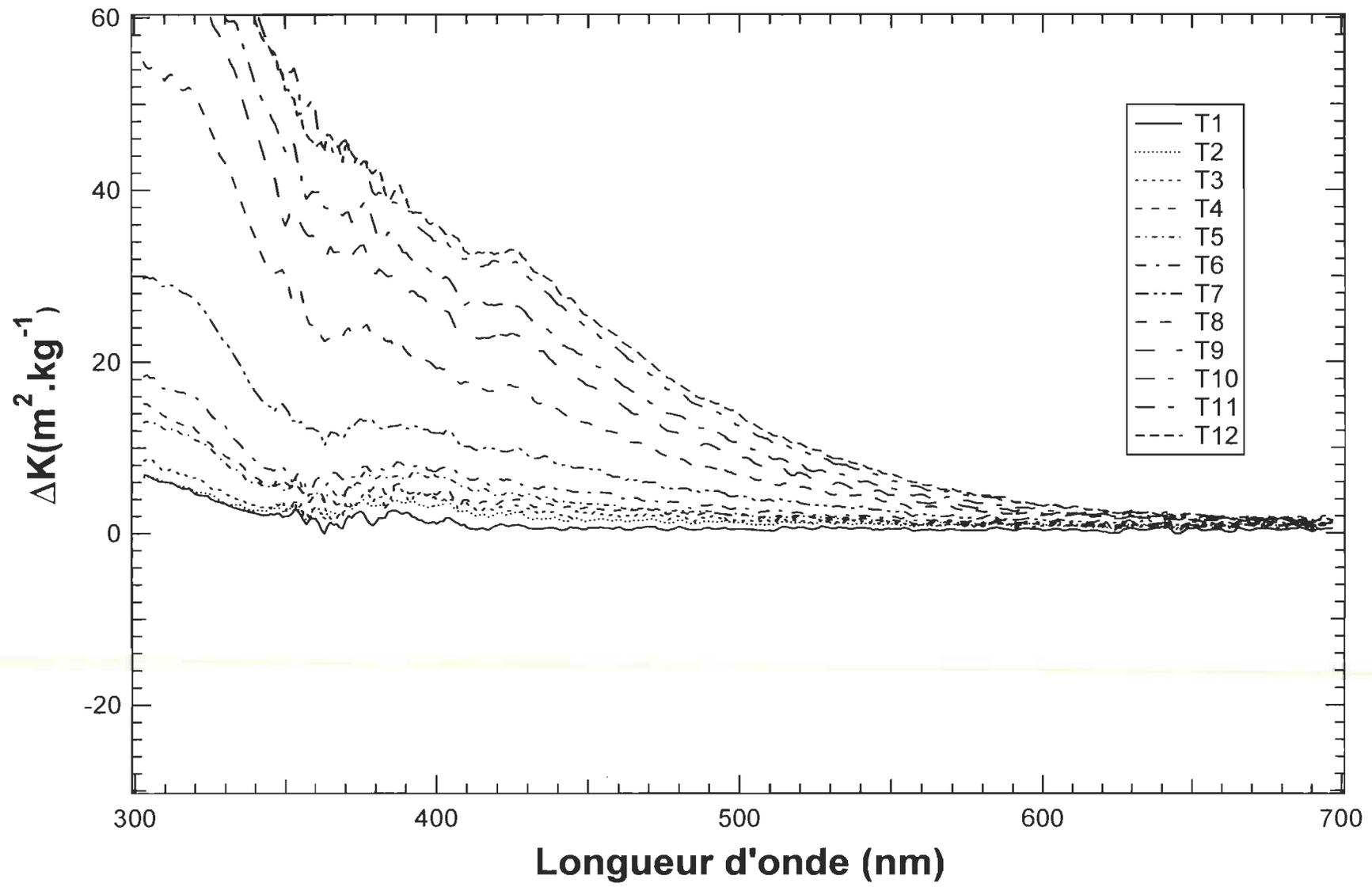
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-5



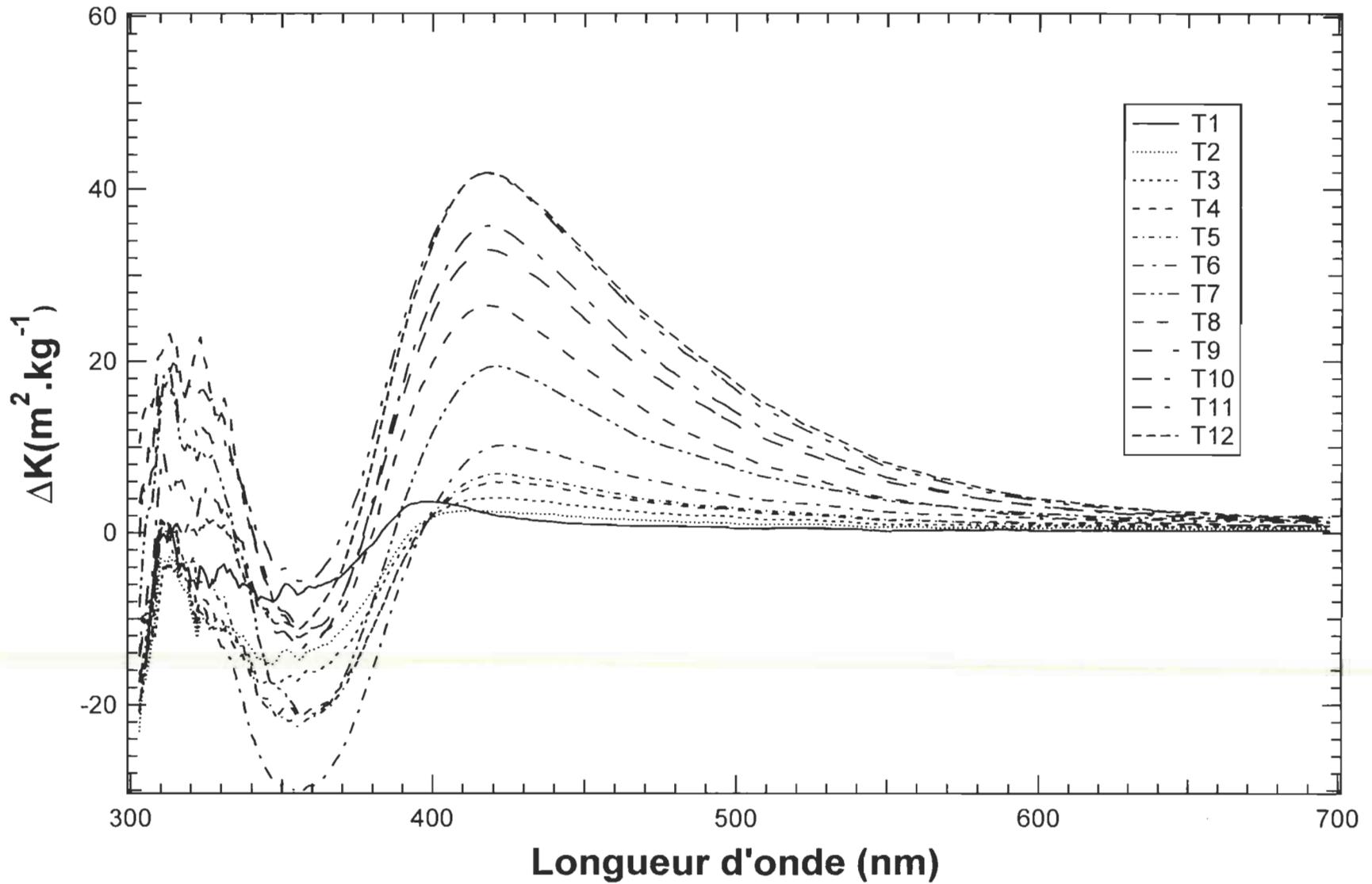
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR6



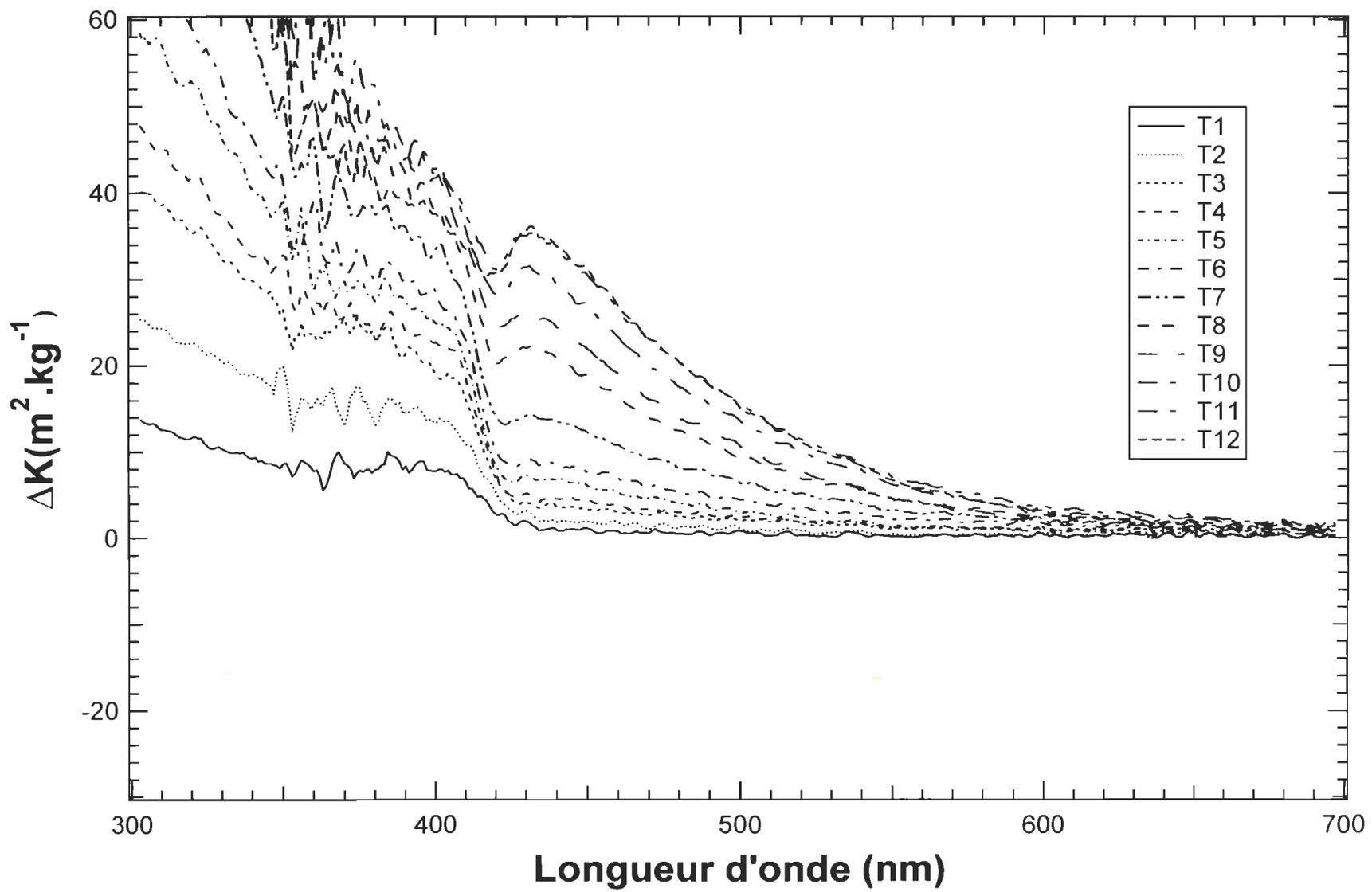
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-7



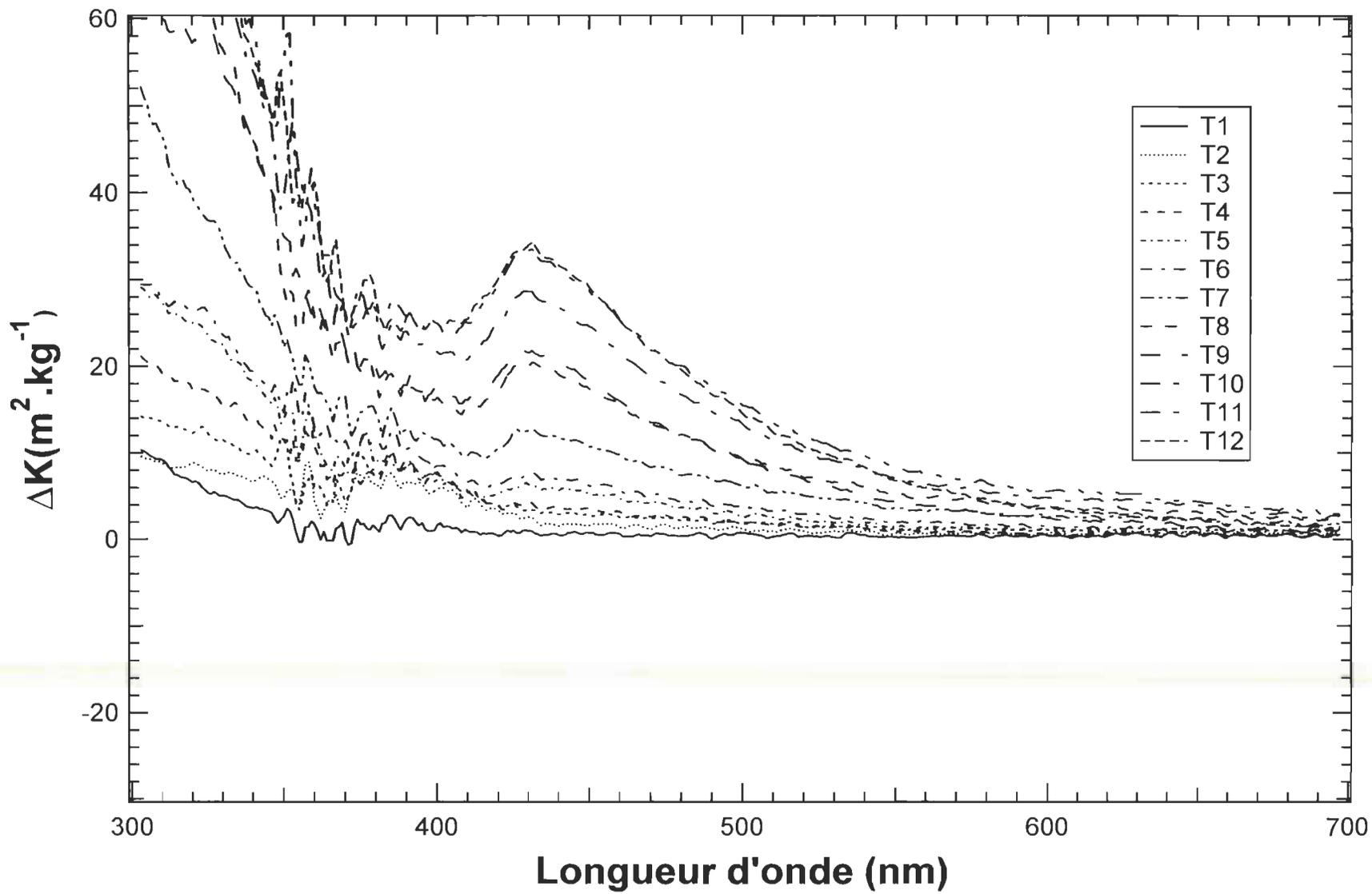
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR8



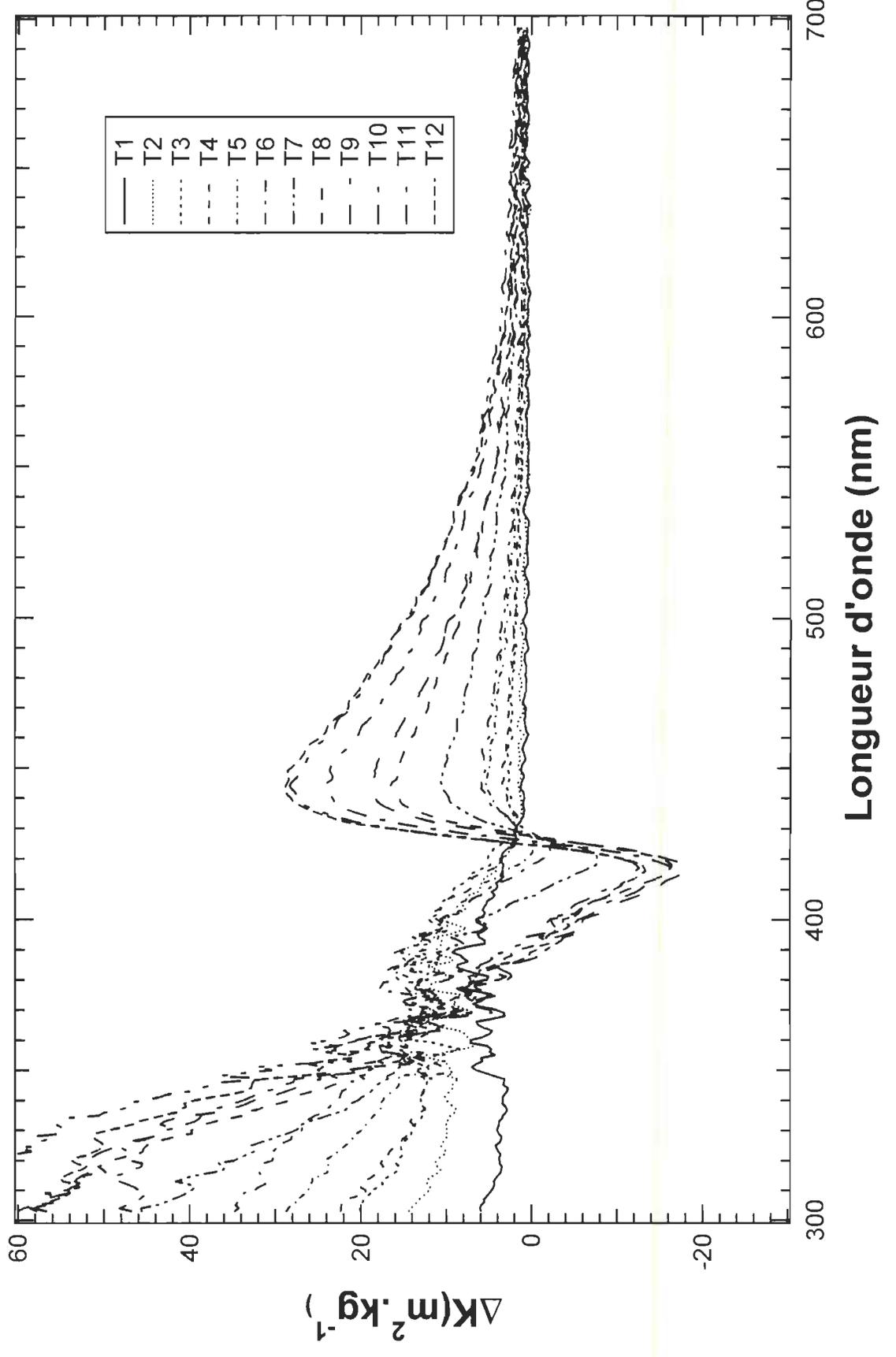
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-10



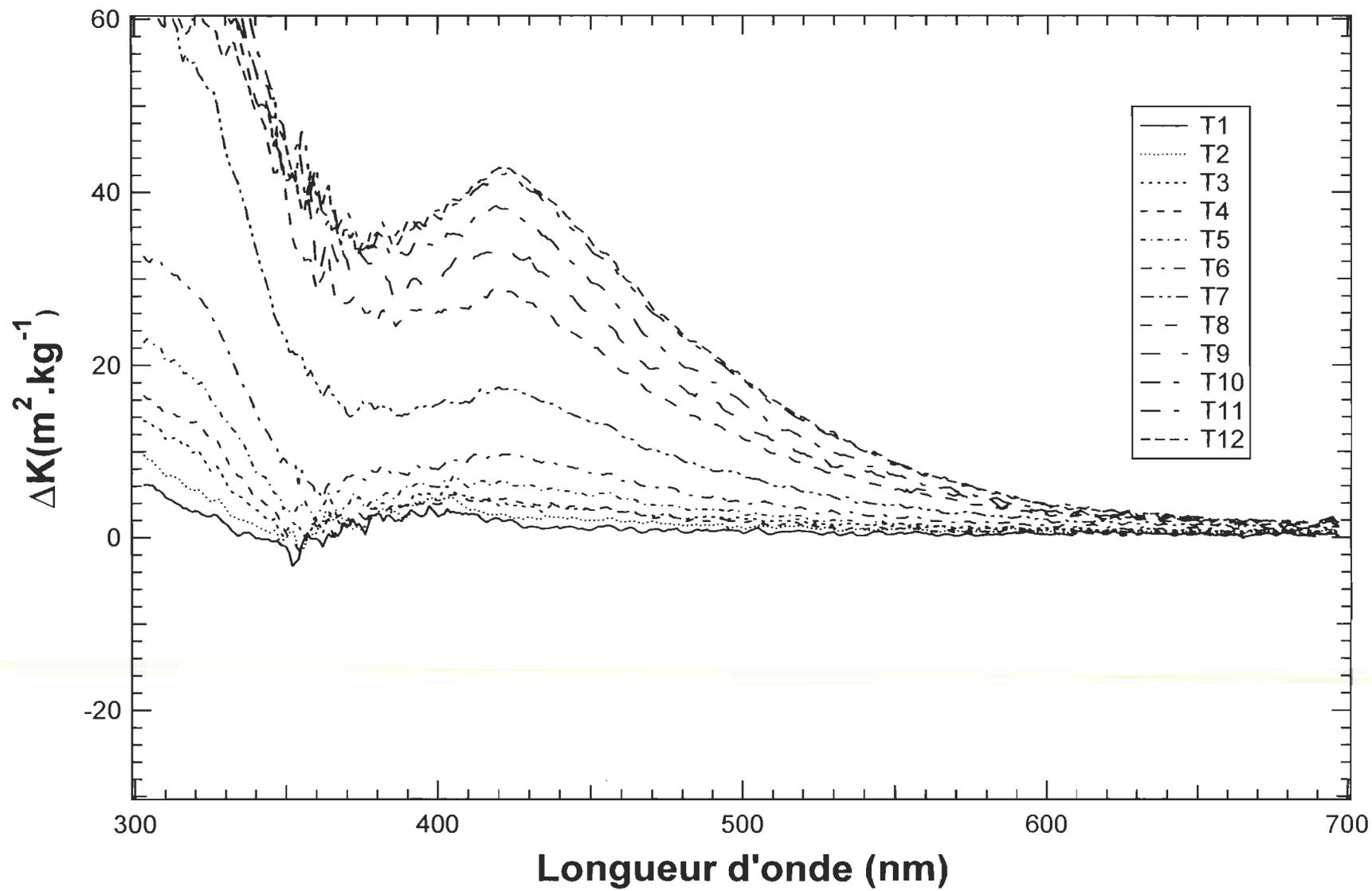
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-15



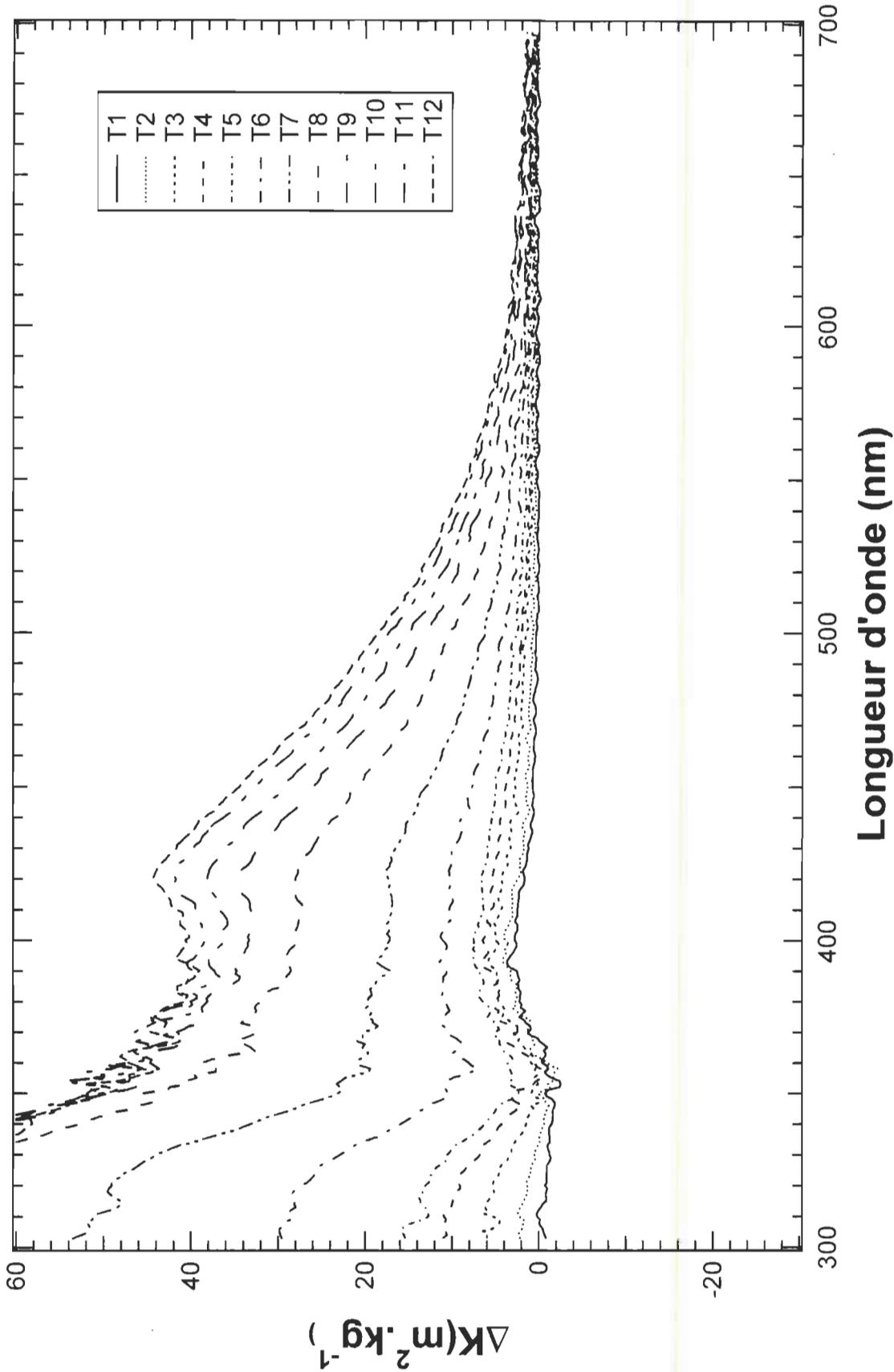
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour le produit UQTR-16



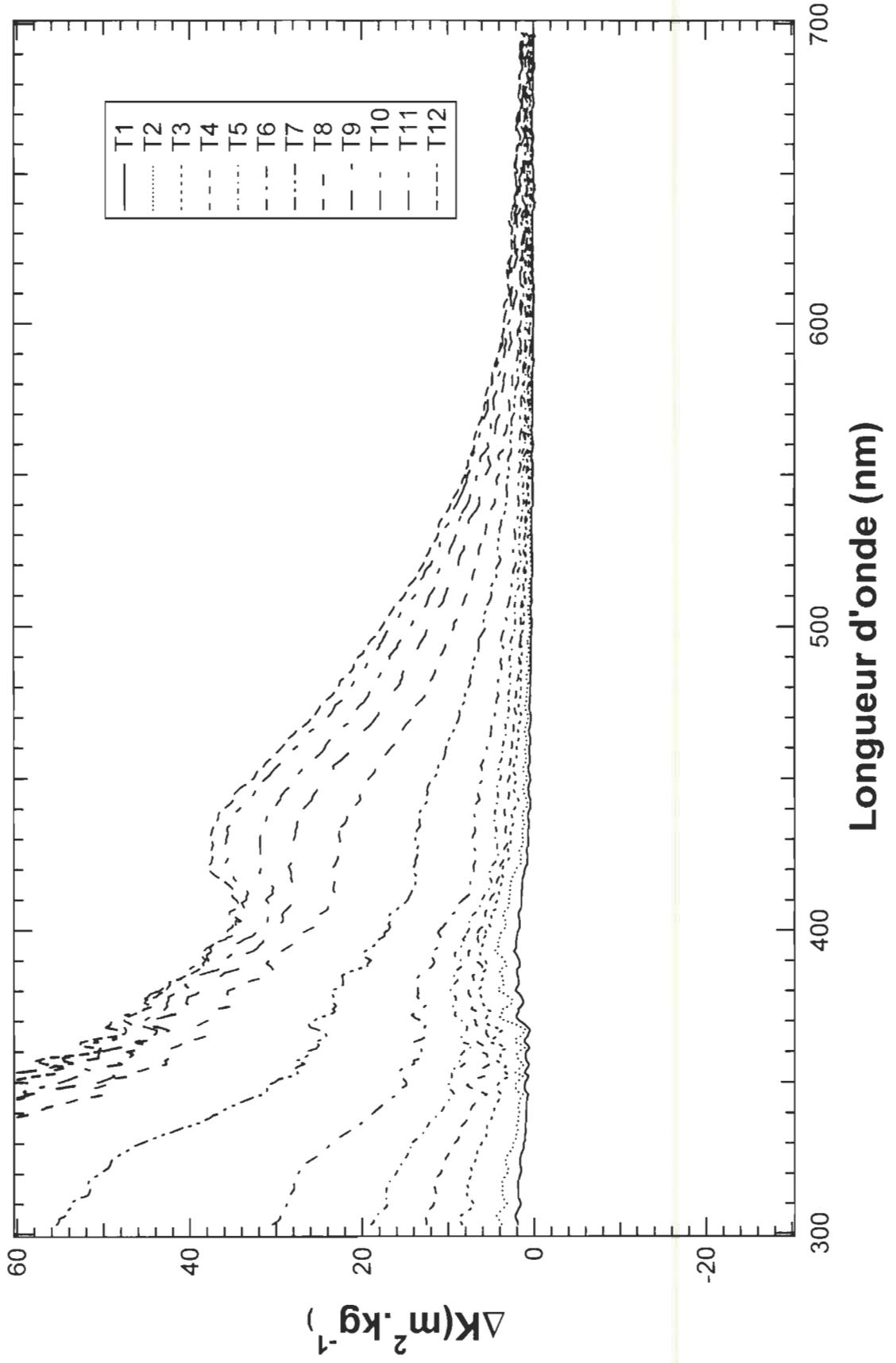
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour 0,5% d'agent utilisé



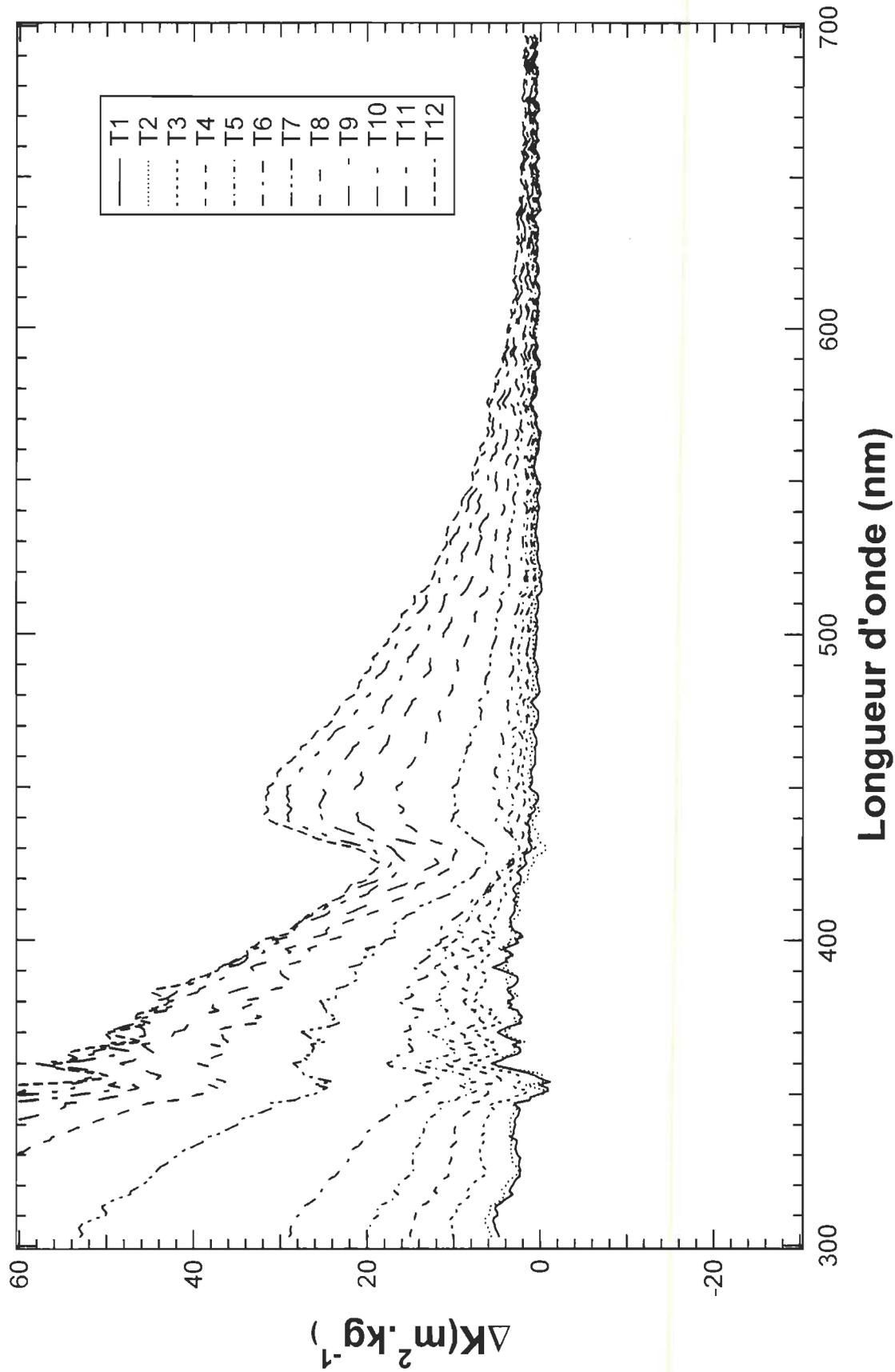
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour 1% d'agent



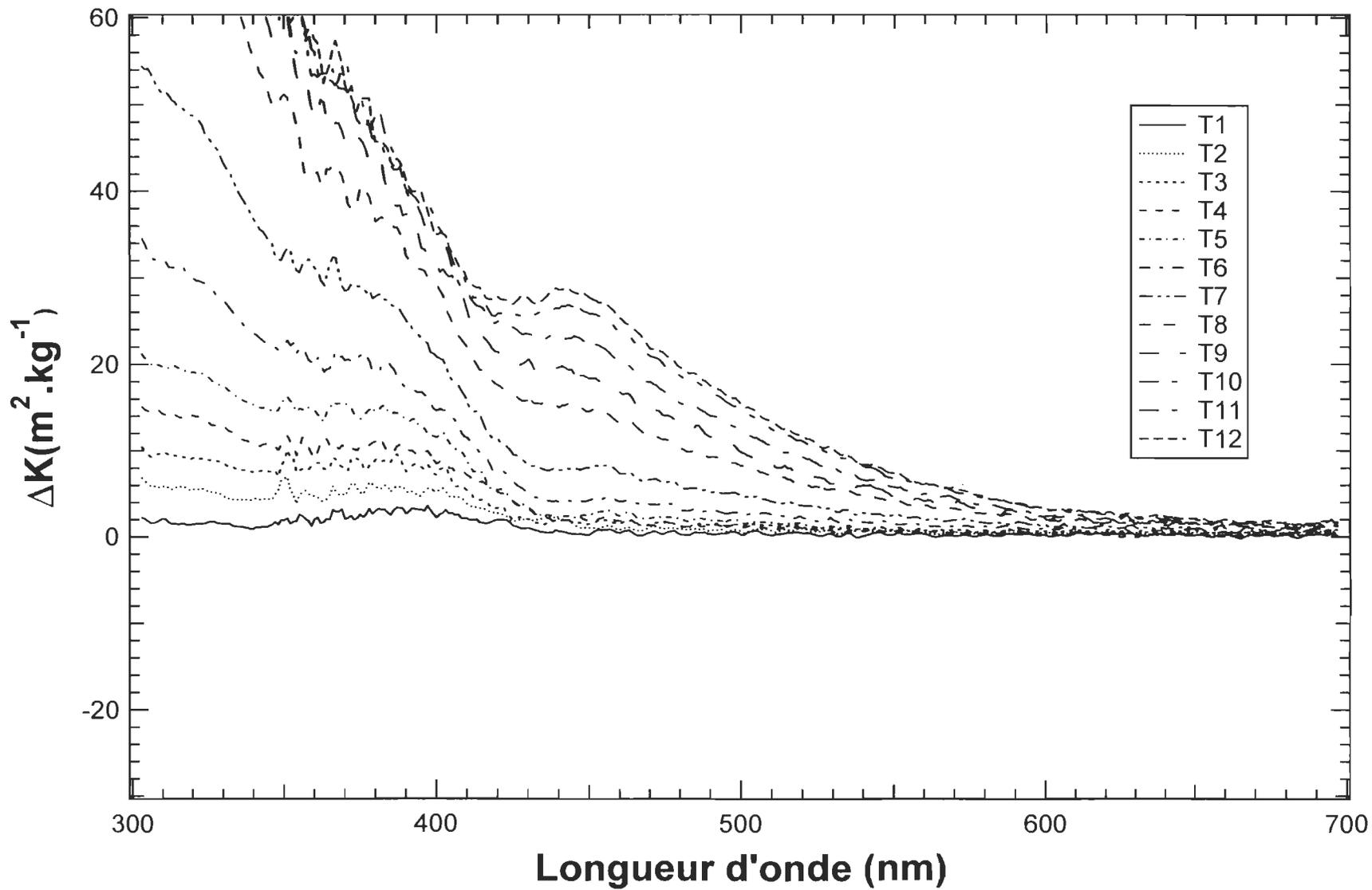
ΔK en fonction de la longueur d'onde pour 1,6% d'agent



ΔK en fonction de la longueur d'onde pour 3,5% d'agent



ΔK en fonction de la longueur d'onde pour 5% d'agent utilisé



Bibliographie

- 1 Gobeil, L., "*Papyrus I*" Imprimerie Tremblay, ville de la Baie, 1986.
- 2 Argyropoulos, D.S. and S.B. Menachem, « *Lignin* », Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Springer-Verlag. K.E. Erickson, ed., Vol. 57, Berlin, Heidelberg : 1997, 127-158.
- 3 Schmidt, J.A. et C. Heitner. 1993. " *Use of UV-Visible diffusion reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers : a review.*" Tappi Journal. Vol. 76, no. 2, p. 117-123.
- 4 Hon, D., N. Shiraishi, 1991, "*Wood and cellulosic chemistry.*" (dir publ), New York : Marcel Decker, Inc.
- 5 Schmidt, J.A., Heitner, C., "*Light-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 3. Comparison of softwood TMP, softwood CTMP and aspen CTMP.*" J. Wood Chem. Technol. Vol. 15, 1995, p. 223-245.
- 6 Cockram, Richard A., "*CTMP in fine papers*", International Mechanical Pulping Conference, Helsinki, juin 1989, p. 20-24.
- 7 Schmidt, J.A., Heitner, C., "*Light-induced yellowing of mechanical pulp and ultrahigh-yield pulps : Effet of methylation, NaBH₄ reduction and ascorbic acid on chromophore formation*", J. Wood Chem. Technol., Vol. 11, 1991, p. 397-418.
- 8 Skoog, D.A., Leary, J.J., "*Principles of instrumental analysis*", 4^e édition, Montréal, Saunders College Publishing, 1992.
- 9 Leary, G. J, "*Recent Progress in Understanding and Inhibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps*". J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 20, no. 6, 1994, p. j154-j160.

-
- 10 Bourgoing, S., "*Photochimie de la lignine et inhibition de la réversion à l'aide de divers agents fluorescents*", Mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Trois-Rivières, 1997.
 - 11 Wong, D. F., Leary, G., Arct, G., "*The reaction of lignin model stilbenes with alkali and oxygen and its relevance to mechanical pulp bleaching*", Res. Chem. Intermed., Vol. 12, 1995, p. 329-342.
 - 12 Gellerstedt, G., Zhang, L., "*Formation and reactions of leucochromophoric structures in high yield pulping*", J. Wood Chem. Technol., Vol. 12, no. 24, 1992, p. 387-412.
 - 13 Ruffin, B., Castellan, A., Grelier, S., Nourmamode, A., Riela, S., Trichet, V., "*Evaluation of the contribution of lignin stilbene phenol units in the photoyellowing of peroxide-bleached lignin-rich pulps*", J. Appl. Polym. Sci., no.69, 1998, p. 2517-2531.
 - 14 Ruffin, B., Castellan, A., "*Photoyellowing of peroxyde-bleached lignin-rich pulps : a photochemical study on stilbene-hydroquinone chromophores issued from β -5 units of lignin during refining and (or) bleaching*", Can. J. Chem., vol. 78, no. 1, 2000, p. 73-83.
 - 15 Lebo, S. E., Lonsky, W.F.W., Mcdonough, T.J., Medvecz, P.J., Dimmel, D.R., "*The occurrence and light induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp*" J. Pulp. Pap. Sci., Vol. 16, 1990, p. j139-j143.
 - 16 Castellan, A. et al., "*Discoloration of α -Carbonyl-Free Lignin Model Compounds Under UV Light Exposure*", J. Wood Chem. Technol., Vol.10, 1990, p.461.

-
- 17 Gellerstedt, G. and Zhang, L., "*Formation and Reactions of Leucochromophoric Structures in High Yield Pulping*", J. Wood Chem. Technol., Vol. 12, No. 4, 1992, p. 387.
 - 18 Matsuura, T., Yosshimura, N., Nishinaga, A., Saito, I., "*Photoinduced reactions – LVI – Participation of singlet oxygen in the hydrogen abstraction from a phenol in the photosensitized oxygenation*", Tetrahedron, Vol. 28, 1972, p. 4933-4938.
 - 19 Lin, S.Y., Kringstad, K.P., "*Mechanisms in the yellowing of the high-yield pulp by light. Structure, reactivity of free radical intermediates in photodegradation of the lignin*", Tappi Journal, Vol. 53, no. 12, 1970, p. 2296-2300.
 - 20 Gierer, J., Lin, S.Y., "*Photodegradation of lignin — A contribution to the mechanism of chromophore formation*", Svensk Papperstidning, Vol. 75, no. 7, 1972, p. 233.
 - 21 Agarwal, U.P. "*Assignment of the photoyellowing-related 1675 cm⁻¹ Raman/IR band to p-quinones and its implications to the mechanism of color reversion in mechanical pulps*", J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 18, No. 4, Avril 1998, p. 381-402.
 - 22 Li, C. and Ragauskas, A.J., "Brightness Reversion of Mechanical Pulps. Part XVI: The Effect of Oxygen on Photostabilization of High-Yield Mechanical Pulps treated with UV Absorbers and a Fluorescent Whitening Agent", JPPS, Vol.27, No.6, june 2001, p.202-206.
 - 23 Francis, R.C. et al., « *Photosensibilisation of Thermomechanical Pulps by Alkylation and Borohydride Reduction* », Tappi J., Vol. 74, No. 12, 1991, p.127.
 - 24 Lin, S.Y. and K.P. Kringstad, "*Stabilisation of Lignin and Lignin Model Compounds to Photodegradation*", TAPPI, Vol. 53, No. 9, 1970, p. 1675.

-
- 25 R. Seltzer, J.P. Wolf, C. Heitner, J. Schmidt, P.F. McGarry, G. Cunkle, R.B. Nelson, "*Inhibition of pulp and paper yellowing using nitroxides and other coadditives*", International Patent, Publication number WO 99/05108, Application number PCT/EP98/04381. 4 février 1999.
- 26 P.W. Atkins and R.S. Friedman, "*Molecular Quantum Mechanics*", 3rd ed., Oxford Univ. Press, Oxford, (1997).
- 27 WJ. Hehre, A.J. Shusterman and J.E. Nelson, "*The Molecular Modeling Workbook for Organic Chemistry*", Wavefunction, Inc., Irvine, CA, (1998).
- 28 M.J.S. Dewar and W. Thiel, "*Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters*", J. Am. Chem. Soc., 99, 4899-4907 (1977).
- 29 W. Thiel and A. Voityuk, "*Extension of the MNDO Formalism to d orbitals : Integral Approximations and Preliminary Numerical Results*", Theor Chim. Acta, 81, 391-404 (1992).
- 30 M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P Stewart, "*AM1 : A New General Purpose Quantum Mechanical Model*", J. Am. Chem. Soc., 107, 3902-3909, (1985).
- 31 J.J.P. Stewart, "*Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method*" J. Computational Chem., 10, 209-220 (1989).
- 32 CAChe 3.2, *Manuel de l'utilisateur*, Oxford Molecular, 1999.
- 33 Chem3D Ultra 2000, *Manuel de l'utilisateur*, Cambridge Soft Inc., 1999.
- 34 Aileen Frisch, "*When Is a Minimum Not a Minimum?*", ChemNews.Com 11.2, <http://chemnews.cambridgesoft.com/art.cfm?S=155> pour l'article et

-
- <http://images.cambridgesoft.com/chemnews/Issue91/arts/Pes.gif> pour l'image, 2001.
- 35 Parker, M., "*Fluorescent whitening agent for paper: a current review*", Paper Southern Africa, juillet-août, 1991, p. 46-48.
- 36 Müller, F., Loewe, H.D., Bernhard, H. "*Fluorescent whiteners : New discoveries regarding their properties and their behaviour in paper*". Paper Southern Africa, , 1993, avril, p. 4-22.
- 37 Olf, H.G., "*Correspondance between the Kubelka-Munk and the Stokes model of strongly light-scattering materials. Part 1 : Theory*", Tappi journal, May 1989, p.222-227.
- 38 Olf, H.G., "*Correspondance between the Kubelka-Munk and the Stokes model of strongly light-scattering materials. Part 2 : Implications*", Tappi journal, July 1989, p.159-163.
- 39 Van den Akker, J.A., "*Scattering and absorption of light in paper and other diffusing media : A note on the coefficients of the Kubelka-Munk theory*", Tappi Journal, Vol. 32, No. 11, 1949, p. 498.
- 40 <http://www.technidyne.com>
- 41 Schmidt, J.A., C. Heitner, "*Use of UV-visible diffusion reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers : a review*", Tappi Journal, Vol. 76, no. 2, 1993, p. 117-123.
- 42 Roy, B.P., "*How do you remove/destroy/extinguish fluorescent material in deinking pulp?*", Progress in Paper Recycling, Vol. 4, no. 1, 1994, p. 74-79.
- 43 CAChe - Desktop Chemistry for Experimental Chemists :
<http://www.cache.fujitsu.com/>

-
- 44 What's New in CAChe 3.2 for Windows :
<http://www.cache.fujitsu.com/new.shtml#win>
- 45 Martin, P., "*Utilisation d'agents fluorescents comme inhibiteurs de réversion photochimique*", Mémoire de maîtrise en pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, 2000.
- 46 Baillargeon, G., "*Méthodes statistiques de l'ingénieur*", Éd. SMG, Trois-Rivières, Vol. 1, p. 480-482 ; 548-556, 1992.
- 47 Igor pro version 3, "*User's guide*", Volume 2, 196.
- 48 McGarry, P., Heitner, C., Schmidt, J., *A dramatic solvent effect on high yield pulp yellowing inhibition for a benzophenone-based ultraviolet absorber*, 11th ISWPC, Nice, France, June 11 to 14 2001, Volume II : Poster presentations, p. 205-208.
- 49 Klamt, A., *Conductor-like screening model for real solvents : A new approach to the quantitative Calculation of solvation phenomena*, J. Phys. Chem., 1995, 99, p. 2224-2235.
- 50 Klamt, A., Schuumann, G., *COSMO : A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient*, J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2, 1993, p. 799-805.
- 51 Andradý, Torikai, *Polymer Degradation and Stabilization*, No.66, 1999, p.317-322