

UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

**RAPPORT DE RECHERCHE PRESENTE
A L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN SCIENCES DES PATES ET PAPIERS**

PAR

CHRISTIAN JEHN-RENDU

MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA LIGNINE

MAI 1993

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.

à mes parents,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de recherche, le Professeur Claude Daneault pour son soutien permanent et ces conseils judicieux. J'aimerais également joindre à ces remerciements mon co-directeur, le Professeur Jacques L. Valade pour son aide précieuse.

Un grand merci également à Madame Suzanne Varennes, au Professeur Sylvain Robert et à tous mes amis du Centre de Recherches en Pâtes et Papiers de l'UQTR qui m'ont fait apprécier mon séjour et que j'espère revoir dans le futur.

RESUME

L'un des principaux problèmes qui affecte les industries papetières depuis près de 50 années est celui de la réversion de couleur. Il s'agit d'un phénomène d'oxydation de la lignine présente au sein du papier par la lumière. Celui-ci s'accompagne alors du jaunissement du papier. L'industrie des pâtes et papiers recherche en permanence à développer le marché des pâtes à très hauts rendements comme celui des pâtes mécaniques, thermo-mécaniques ou encore chimico-thermo-mécaniques. En effet, elles préservent le rendement de mise en pâte en conservant la majeure partie de la lignine. Malheureusement, celle-ci représente la source de la réversion. C'est pourquoi, il est tout à fait intéressant d'essayer de la modifier chimiquement afin de la rendre insensible aux effets néfastes des rayons lumineux. Ceci permettrait alors de diversifier les secteurs d'utilisation de ces types de pâtes. La voie que nous avons considérée est une oxydation chimique des groupements chromophores de la lignine par un agent très puissant qui est le tétr oxyde de ruthénium. Celui-ci est actif sur les sites aromatiques et sur les liaisons carbonyles en vue de produire des fonctions carboxyles qui ont la principale propriété de ne pas absorber dans le visible et de ne pas induire la formation de groupements activés susceptibles de provoquer la réversion de couleur. Nous avons essayé plusieurs types de blanchiments (peroxyde d'hydrogène, borohydrure de sodium ou encore FAS) en complément à l'oxydation au tétr oxyde de ruthénium, ceci afin d'évaluer leur comportement vis-à-vis de ce réactif. Enfin, une étape de réversion aux ultra-violets nous permet de voir s'il y a eu stabilité de blancheur ou encore, nous pûmes observer l'évolution du jaunissement

par les coefficients de Kubelka-Munk. L'ensemble de ces travaux a été guidée par l'usage de plans d'expérience, lesquels permettent un traitement statistique systématique, tant pour des phases de screening que de plan factoriel pour aller chercher toute l'information. En ce qui concerne les résultats de la réaction d'oxydation, nous n'avons pas observé les résultats escomptés. En effet, l'oxydation chimique n'a pas produit suffisamment de fonction carboxyles et le ruthénium s'est trouvé complexé au sein de la pâte. Sa présence a entraîné la décomposition du peroxyde d'hydrogène durant les séquences de blanchiment, et donc un jaunissement du papier. Pour essayer de palier à ce problème, nous avons réalisé des séquences de blanchiment au borohydrure de sodium et au FAS afin d'analyser le comportement d'agents réducteurs après l'oxydation au tétroxyde de ruthénium et par la même occasion, savoir si le ruthénium avait le même pouvoir de décomposition sur ces agents de blanchiments. Nous avons noté un blanchiment de la pâte dans les deux cas, mais encore une fois la production de carboxyles qui est liée à la quantité de ruthénium s'est trouvée trop faible. En conclusion, il serait intéressant de développer une séquence qui complexe le ruthénium afin de pouvoir augmenter la quantité de catalyseur introduite, ainsi accroître la teneur en carboxyles et éventuellement observer une stabilisation de blancheur.

TABLE DES MATIERES

	page
REMERCIEMENTS	i
RESUME	ii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
LEXIQUE	xiv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	3
Revue bibliographique	
1.1. La lignine	3
1.1.1. Définition	3
1.1.2. Structure microscopique	3
1.1.3. Structure moléculaire	5
1.2. La cellulose	10
1.2.1. Niveau macroscopique	10
1.2.2. Niveau microscopique	10
1.2.3. Niveau moléculaire	13
1.3. Réactivité chimique des celluloses et hémicelluloses	15
1.4. Réactivité du tétroxyde de ruthénium sur les principales fonctions chimiques	18

1.4.1. Synthèse du tétroxyde de ruthénium en phase aqueuse	19
1.4.2. Oxydation des alcanes et cycloalcanes	20
1.4.3. Oxydation des alcools	21
1.4.4. Oxydation des éthers	23
1.4.5. Oxydation des alcènes	23
1.4.6. Oxydation des alcynes	28
1.4.7. Oxydation des arènes	28
1.5. Réactivité chimique du complexe ruthénique $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32
1.6. Réversion de couleur des pâtes à très hautes teneurs en lignine	32
1.6.1. Principes fondamentaux de spectroscopie électronique et de photochimie	35
1.6.2. Groupements chromophoriques de la lignine	39
1.6.3. Mécanisme de la réversion de couleur	39
CHAPITRE II	43
Partie expérimentale	
2.1. Matériel utilisé	43
2.2. Analyses	44
2.2.1. Dosage des carbonyles	44
2.2.2. Dosage des carboxyles	47
2.3. Mode opératoire de la synthèse du $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure 1.24)	49
2.4. Préparation de l'acide monopersulfurique (Acide de Caro)	51
2.5. Dispositif expérimental pour l'oxydation au tétroxyde de ruthénium	53

2.6. Conditions des divers blanchiments	53
2.6.1. Prétraitement de la pâte	53
2.6.2. Blanchiment au peroxide d'hydrogène	55
2.6.3. Blanchiment au borohydrure de sodium (NaBH ₄)	55
2.6.4. Blanchiment au FAS (acide formamidine sulfinique)	56
2.7. Protocole pour la réalisation de feuilles minces	56
2.8. Spectroscopie Ultraviolette	58
2.9. Spectroscopie Infrarouge	59
CHAPITRE III	61
Plan d'étude	
3.1. Notions générales de méthodologie expérimentale	61
3.1.1. Les variables indépendantes et dépendantes	61
3.1.1.1. Les variables indépendantes	62
3.1.1.2. Les variables dépendantes	62
3.1.2. L'erreur expérimentale	63
3.1.3. L'erreur standard	63
3.1.4. Nombre de variables indépendantes	64
3.1.5. Prédiction du comportement dans un prochain plan	64
3.1.6. Plan général de l'étude	64
3.1.6.1. Le tamisage	64
3.1.6.2. Le plan factoriel	72
3.1.6.3. Procédure d'analyses des résultats statistiques	73
CHAPITRE IV	78
Résultats et discussion	

4.1. Tamisage	78
4.1.1. Mise en place du plackett-Burman I	78
4.1.2. Plan d'expérience	78
4.1.3. Analyse des pâtes	79
4.1.4. Interprétation statistique des résultats du Plackett-Burman I	80
4.1.5. Mise en place du Plackett-Burman II	83
4.1.6. Plan d'expérience du Plackett-Burman II	83
4.1.7. Analyse des pâtes	84
4.1.8. Interprétations statistiques des résultats du Plackett-Burman II	84
4.1.9. Conclusions suites aux deux Plackett-Burman	85
4.2. Le plan factoriel	86
4.2.1. Mise en place d'un plan factoriel centré à 2 niveaux et 3 variables	86
4.2.2. Modèles statistiques obtenues à partir du plan factoriel	90
4.2.2.1. Modèles sur les carbonyles	90
4.2.2.2. Modèles sur les carboxyles	93
4.2.2.3. Résultats sur les propriétés optiques	97
4.2.2.4. Modèles sur le rendement et sur la variation en peroxide résiduel	110
4.3. Essais complémentaires	113
4.3.1. Résultats des analyses complémentaires	114
4.3.1.1. Comparatif entre les pâtes au niveau des carboxyles	114

4.3.1.2. Comparatif entre les pâtes au niveau des carbonyles	116
4.3.1.3. Comparatif entre les pâtes au niveau des coordonnées L*, a*, b* et de la blancheur ISO	118
4.3.1.3.1. La coordonnée L*	118
4.3.1.3.2. La coordonnée a*	120
4.3.1.3.3. La coordonnée b*	120
4.3.1.3.4. La blancheur ISO	122
4.3.1.4. Comparatif entre les pâtes au niveau des Δk de l'équation de Kubelka-Munk	125
4.3.1.5. Comparatif des spectres Infrarouge des pâtes traitées	126
CONCLUSION	128
REFERENCES	130
ANNEXES	135

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableaux	
1.1.Réactivité du tétroxyde de ruthénium vis-à-vis des cycloalcanes	21
3.1.Design général du Plackett-Burman	66
3.2.Exemple de calcul sur un Plackett-Burman	68
3.3.Calcul des effets des variables d'un Plackett-Burman	69
3.4.Calcul des effets dus à l'erreur d'un Plackett-Burman	70
4.1.Plan d'expérience du Plackett-Burman I	79
4.2.Résultats des analyses du Plackett-Burman I	80
4.3.Résultats statistiques du Plackett-Burman I	80
4.4.Action du tétroxyde de ruthénium sur les carbonyles et carboxyles	81
4.5.Action d'un prétraitement à l'acétone	82
4.6.Plan d'expérience du Plackett-Burman II	83
4.7.Résultats des analyses du Plackett-Burman II	84
4.8.Résultats statistiques du Plackett-Burman II	85
4.9.Plan d'expérience du plan factoriel	87
4.10.Modèle sur les carbonyles après le stade B, $R^2=0.988$	90
4.11.Modèle sur les carbonyles après le stade C, $R^2=0.866$	91
4.12.Modèle sur les carboxyles après le stade B, $R^2=0.837$	93
4.13.Modèle sur les carboxyles après le stade C, $R^2=0.869$	95

4.14.Modèle sur la blancheur ISO après le stade B, $R^2=0.972$	97
4.15.Modèle sur la blancheur du stade B après réversion, $R^2=0.989$	99
4.16.Modèle sur la blancheur ISO après le stade C, $R^2=0.994$	101
4.17.Modèle sur la blancheur du stade C après réversion, $R^2=0.997$	104
4.18.Modèle de la coordonnée b^* après le stade C, $R^2=0.898$	106
4.19.Modèle de b^* du stade C après réversion, $R^2=0.919$	108
4.20.Modèle sur le rendement après le stade B, $R^2=0.691$	110
4.21.Modèle sur le résiduel en peroxide après le stade C, $R^2=0.939$	110
4.22.Essais complémentaires	113
4.23.Dosage des acides carboxyliques sur les essais complémentaires	114
4.24.Dosage des carbonyles sur les essais complémentaires	116

LISTE DES FIGURES

	Page
Figures:	
1.1.Schéma de la structure d'une fibre	4
1.2.Distribution des constituants chimiques dans la paroi de la trachéïde	6
1.3.Absorption UV des différentes parois de la trachéïde	7
1.4.Spectre Infrarouge de la lignine du bouleau	8
1.5.Effet de l'ajout de fonctions chimiques sur l'absorption lumineuse	11
1.6.Cellobiose, motif de base de la molécule de cellulose	11
1.7.Amylose, variétés d'amidon (n=250-300)	12
1.8.Cellulose cristalline (>3000 unités glucose)	12
1.9.Schéma d'un élément d'un cristal de cellulose	14
1.10.Molécules de D-Xylose et de L-Arabinose	16
1.11.Oxydation douce et forte de la cellulose	17
1.12.Oxydations sur les fonctions alcools par le tétroxyde de ruthénium	22
1.13.Oxydation du THF par le tétroxyde de ruthénium	24
1.14.Comparatif d'attaque entre RuO ₄ et OsO ₄ sur les alcènes	25
1.15.Oxydation du cyclo-hexène par le tétroxyde de ruthénium	27
1.16.Mécanisme de cission d'une liaison alcène par RuO ₄	27
1.17.Synthèse de la cyclo-hexanone à partir du méthylène-cyclo-hexane	27
1.18.Schéma de la catalyse utilisant le couple RuO ₂ /CH ₃ CO ₃ H	27

1.19.Oxydation du cyclo-pentène en acide glutarique	29
1.20.Exemple et mécanisme d'attaque de la fonction alcyne	29
1.21.Ouverture du <i>p</i> -tertio-butyl phénol par RuO ₄	31
1.22.Oxydation de poly-arènes avec RuO ₄	31
1.23.Produits d'oxydation d'un charbon par le tétroxyde de ruthénium	31
1.24.Représentation moléculaire du cis(bpy) ₂ RuCl ₂ •2H ₂ O	33
1.25.Exemples d'attaque de cycles aromatique utilisant le système (1) :NaIO ₄ , CH ₃ CN, cis(bpy) ₂ RuCl ₂ •2H ₂ O	34
1.26.Diagramme de Jablonsky	37
1.27.Mécanisme de la réversion de couleur selon Heitner et Schmidt	41
1.28.Transfert d'énergie de l'oxygène triplet en oxygène singulet	42
2.1.Dosage des groupements carboxyliques d'une PTM par conductimétrie	50
2.2.Dispositif expérimental et principe de catalyse	54
3.1.Plan factoriel fractionné pour 6, 7 et 8 variables pour un tamisage de type Plackett-Burman	67
4.1.Principe des opérations effectuées sur la PTM durant le plan factoriel	88
4.2.Modèle de la variation de la concentration en carbonyle versus la quantité de NaIO ₄ , après le stade B	92
4.3.Modèle de la variation de la concentration en carbonyle versus la quantité de NaIO ₄ , après le stade C	94
4.4.Modèle de la variation de la concentration en carboxyle versus la quantité de NaIO ₄ , après le stade B	96
4.5.Modèle de la variation de la concentration en carboxyle versus la quantité de RuCl ₃ , après le stade C	98
4.6.Modèle de la variation de la blancheur versus la quantité de RuCl ₃ et de NaIO ₄ , après le stade B	100

4.7.Modèle de la variation de la blancheur versus la quantité de RuCl_3 et de NaIO_4 après le stade B et la réversion	102
4.8.Modèle de variation de la blancheur ISO versus la quantité de RuCl_3 et de NaIO_4 après le stade C	103
4.9.Modèle de la variation de la blancheur ISO après réversion sur le stade C, versus la quantité de RuCl_3 et de DMF	105
4.10.Modèle de variation de la coordonnée b^* versus la concentration de RuCl_3 et de NaIO_4 , après le stade C	107
4.11.Modèle de variation de la coordonnée b^* versus la quantité de RuCl_3 et de NaIO_4 , après le stade C et la réversion	109
4.12.Modèle de variation du peroxyde résiduel versus la quantité de RuCl_3 introduite, après le stade C	112
4.13.Variation de la teneur en carboxyles versus divers traitements oxydants-réducteurs	115
4.14.Variation de la teneur en carbonyles versus divers traitements oxydants-réducteurs	117
4.15.Variation de la coordonnée L^* versus divers traitements oxydo-réducteurs	119
4.16.Variation de la coordonnée a^* versus divers traitements oxydo-réducteurs	121
4.17.Variation de la coordonnée b^* versus divers traitements oxydants-réducteurs	123
4.18.Variation de la blancheur ISO versus divers traitements oxydants-réducteurs	124

LEXIQUE

Abréviation	Signification
DMF	diméthylformamide
FAS	acide formamidine sulfinique
RuCl_3	trichlorure de ruthénium
NaIO_4	métapériodate de sodium
RuO_4	tétroxyde de ruthénium
RuO_2	dioxyde de ruthénium
OsO_4	tétroxyde d'osmium
THF	tétrahydrofurane
$[\text{COOH}]_B$	teneur en carboxyles de l'échantillon après le stade B
$[\text{COOH}]_C$	teneur en carboxyles de l'échantillon après le stade C
$[\text{C=O}]_B$	teneur en carbonyles de l'échantillon après le stade B
$[\text{C=O}]_C$	teneur en carbonyles de l'échantillon après le stade C
$[\text{ISO}]_B$	blancheur Iso de l'échantillon après le stade B
$[\text{ISO}]_{B^*}$	blancheur Iso de l'échantillon après le stade B et après réversion
$[\text{ISO}]_C$	blancheur Iso de l'échantillon après le stade C
$[\text{ISO}]_{C^*}$	blancheur Iso de l'échantillon après le stade C et après réversion
$[\text{b}^*]_C$	valeur de la coordonnée b^* après le stade C

$[b^*]_C$	valeur de la coordonnée b^* après le stade C et après réversion
$[\text{RESID}]_C$	valeur du résiduel en % de peroxyde d'hydrogène après le stade C
$[\text{RDT}]_B$	valeur du rendement après le stade B
$[\text{C=O}]_{C\text{inf}}, [\text{C=O}]_{C\text{sup}}$	déterminent le domaine de validité du modèle pour la teneur en carbonyle pour le stade C
$[\text{COOH}]_{C\text{inf}}, [\text{COOH}]_{C\text{sup}}$	déterminent le domaine de validité du modèle pour la teneur en carboxyle pour le stade C
$[\text{C=O}]_{B\text{inf}}, [\text{C=O}]_{B\text{sup}}$	déterminent le domaine de validité du modèle pour la teneur en carbonyle pour le stade B
$[\text{COOH}]_{B\text{inf}}, [\text{COOH}]_{B\text{sup}}$	déterminent le domaine de validité du modèle pour la teneur en carboxyle pour le stade B

INTRODUCTION

Les papetières industrielles arrivent à obtenir actuellement à partir des pâtes à très hauts rendements de types thermo-mécaniques des blancheurs proche de 80 % généralement par un blanchiment au peroxyde. Hélas, par le biais de la réversion de couleur, ces pâtes perdent leur blancheur, ce qui contraint les industriels à ne les utiliser que dans la fabrication de papier à très faibles valeurs ajoutées.

C'est pourquoi, l'obtention d'une pâte à très haut rendement blanchie et stable à la lumière, ouvrirait des voies nouvelles comme par exemple le remplacement des pâtes chimiques coûteuses, dans la fabrication de papiers impression écriture, lesquels sont à hautes valeurs ajoutées.

Le jaunissement du papier provenant des mises en pâtes à très haut rendement est directement lié au fait que celles-ci contiennent un très haut taux de lignine. En effet, l'oxydation photochimique de celle-ci est à la base du jaunissement du papier. Cette photo-oxydation est rendue possible car la lignine contient une très haute concentration en groupements chromophores, comme les carbonyles, les alcényles et phénoxyles qui sont capables d'absorber de l'énergie lumineuse et induire, par un transfert d'énergie chimique, la formation de composés quinoniques qui absorbent dans le visible ($\lambda=570$ nm bande du jaune). Il serait donc intéressant de chercher à modifier chimiquement la lignine, à doser les fonctions chimiques produites et enfin observer les effets avant et après réversion de couleur. Dans notre étude, nous avons cherché à oxyder très fortement la pâte pour atteindre les sites actifs de la réversion de couleur, c'est-à-dire les groupements carbonyles, phénoxyles voire

alcényles et les transformer en groupements carboxyliques qui n'absorbent pas dans le visible.

Cette oxydation a été conduite par le tétroxyde de ruthénium (RuO_4), formé in situ du réacteur par une réaction catalytique d'oxydo-réduction entre le trichlorure de ruthénium et le métapériodate de sodium ($\text{RuCl}_3 + \text{NaIO}_4$). Le milieu réactionnel contiendra du diméthyl-formamide (DMF), un agent induisant l'attaque du RuO_4 sur les phénoxyles.

Afin de voir s'il y a une amélioration sur la stabilité de blancheur, nous blanchirons alors la pâte oxydée par des séquences au peroxyde ou au borohydure de sodium voire à l'acide formamidine sulfinique (FAS).

Le tétroxyde de ruthénium a été choisi pour sa haute capacité à scinder les cycles aromatiques et produire des fonctions carboxyliques, de plus c'est un réactif générable en phase aqueuse, ce qui ne dénature pas la fibre cellulosique.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

1.1. La lignine :

1.1.1. Définition :

Il s'agit d'un haut polymère thermodurcissable dont la masse moléculaire peut être supérieure à 40000 g/mole (1). Il permet la cohésion des fibres les unes entre les autres en agissant comme une colle naturelle.

Elle rentre dans la composition du bois à des taux de 25 à 30 % pour les résineux et 18 à 25 % pour les feuillus (1).

Extrêmement sensible au rayonnement électromagnétique de nature ultra-violette, elle représente la cause principale du jaunissement des feuilles et de la diminution de ces propriétés physique.

1.1.2. Structure microscopique :

La feuille de papier est un assemblage de fibres ou encore "trachéides" (cf figure1.1). Ces dites "trachéides" sont composées d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire constituées de micro-fibrilles. Afin d'avoir un gain en résistance physique, chacune de ces parois possède un assemblage de micro-fibrilles d'orientations diverses. À l'extérieur, on trouve une partie appelée "lamelle moyenne" qui joue le rôle de liant entre les fibres et dont la composition est principalement faite de lignine.

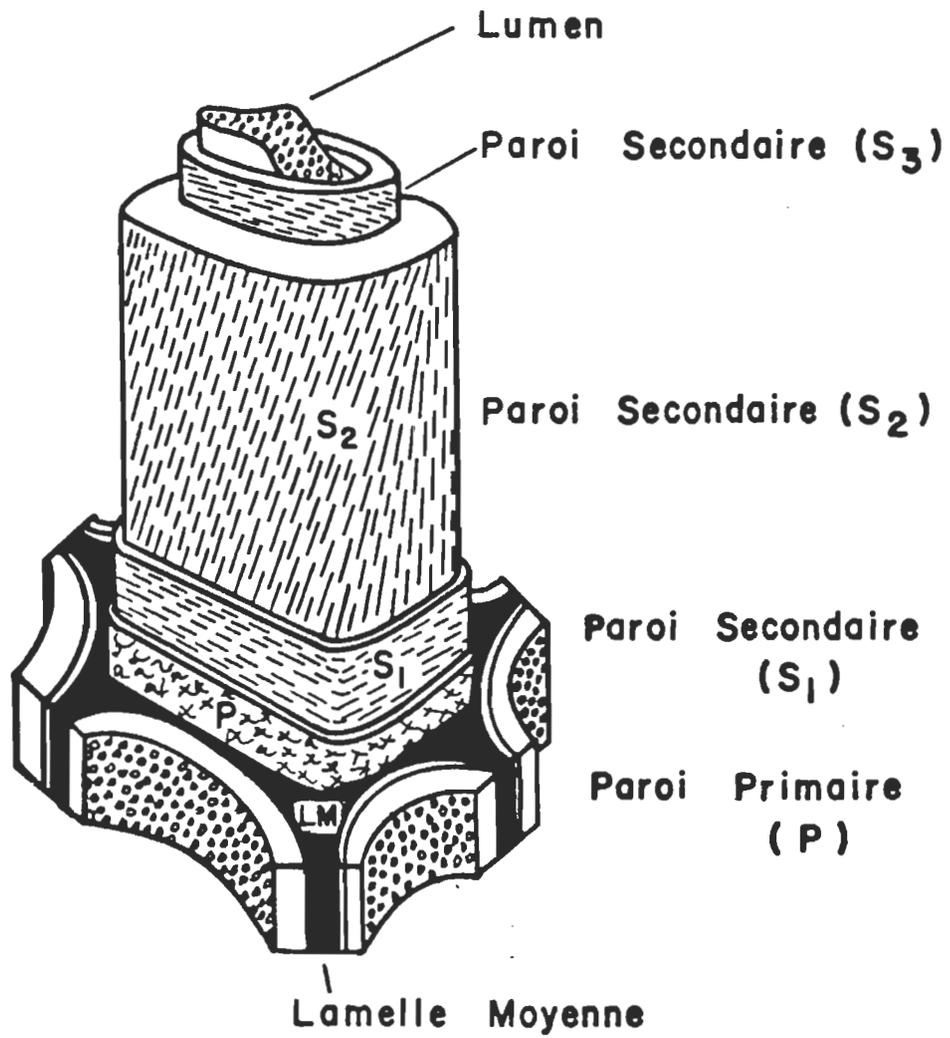


Figure 1.1 : Schéma de la structure d'une fibre.

La paroi primaire dite P, épaisse de 0.3 à 0.5 mm, est souvent confondue avec la lamelle moyenne. La composition de cette paroi est essentiellement à base de lignine (cf figure 1.2), mais aussi des hémicelluloses et de cellulose. La paroi secondaire est formée de 3 parois bien distinctes, S_1 , S_2 et S_3 dont les compositions ont été déterminées par spectrométrie UV (cf figure 1.3).

En conclusion, on peut dire que la paroi S_2 contient en proportion, plus de lignine que dans toutes les autres parois réunies du fait de son épaisseur.

1.1.3. Structure moléculaire :

La complexité de la lignine est telle que de nombreuses recherches sont encore menées afin de définir sa structure moléculaire d'une manière beaucoup plus précise. Toutefois, on peut dire qu'il s'agit d'une matière plastique dont la composition chimique est à base de C, O, et H tout comme le restant des composants du bois.

Au niveau des fonctions chimiques présentes au sein du polymère, on retrouve essentiellement des cycles aromatiques, ainsi que des fonctions alcool. Celles-ci sont d'ailleurs bien mises en évidence par spectrométrie IR (cf figure 1.4). Par l'intermédiaire des analyses élémentaires, on remarque des taux de 60 à 65 % de carbone pour des taux de 6 % en hydrogène, ce qui confirme bien la présence importante des aromatiques dans le polymère.

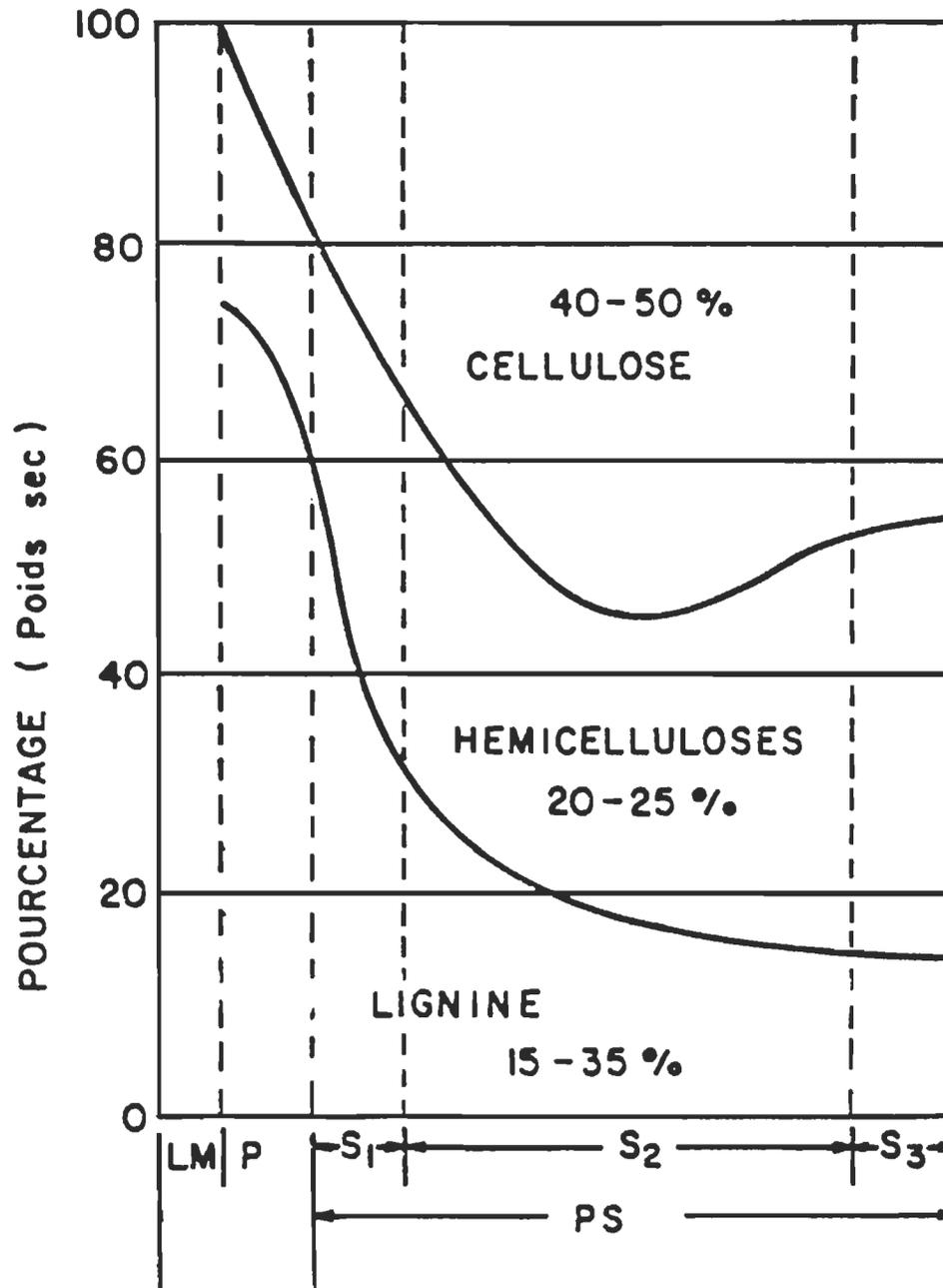


Figure 1.2 : Distribution des constituants chimiques dans la paroi de la trachéide.

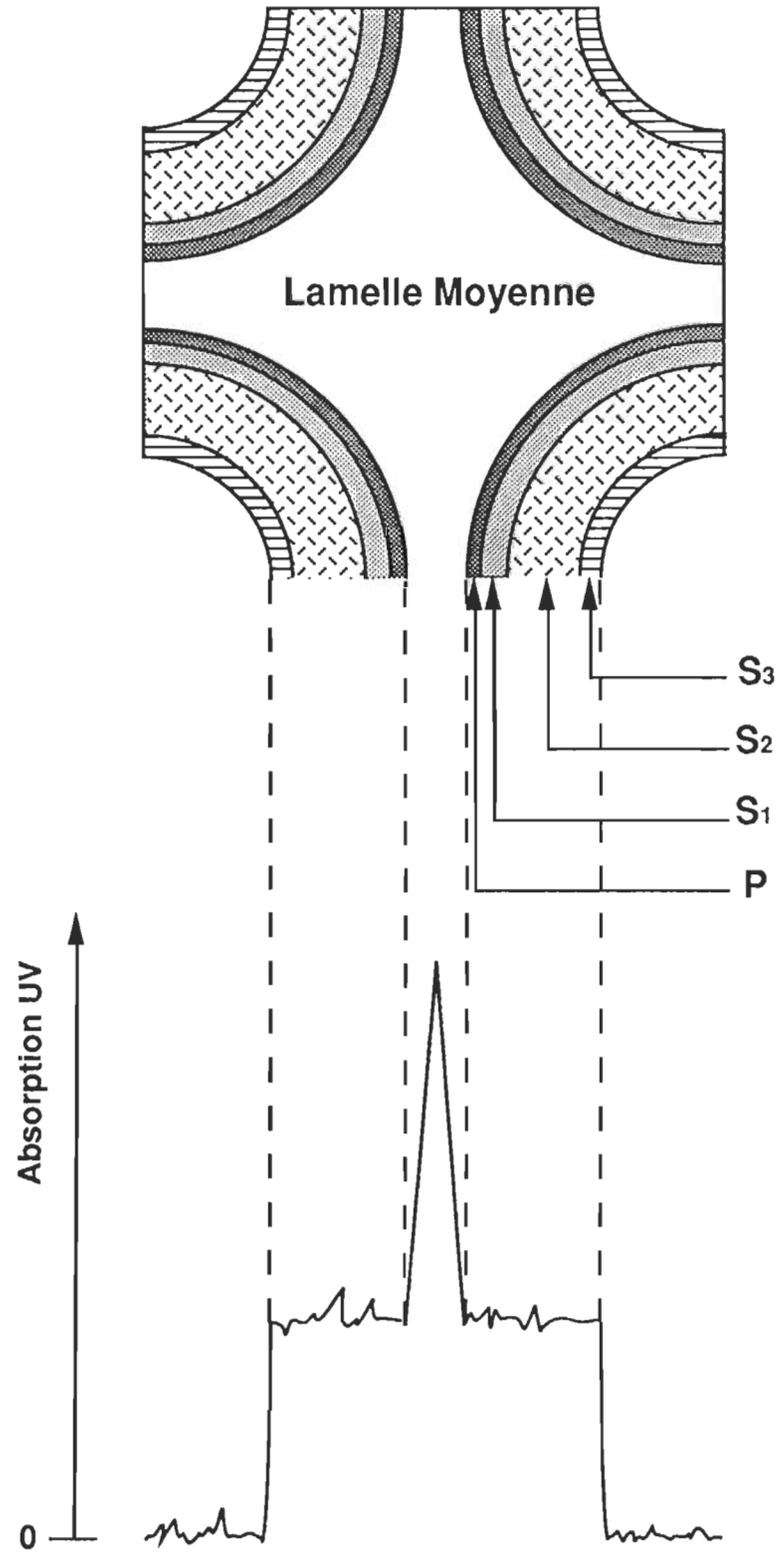


Figure 1.3 : Absorption UV des différentes parois de la trachéide.

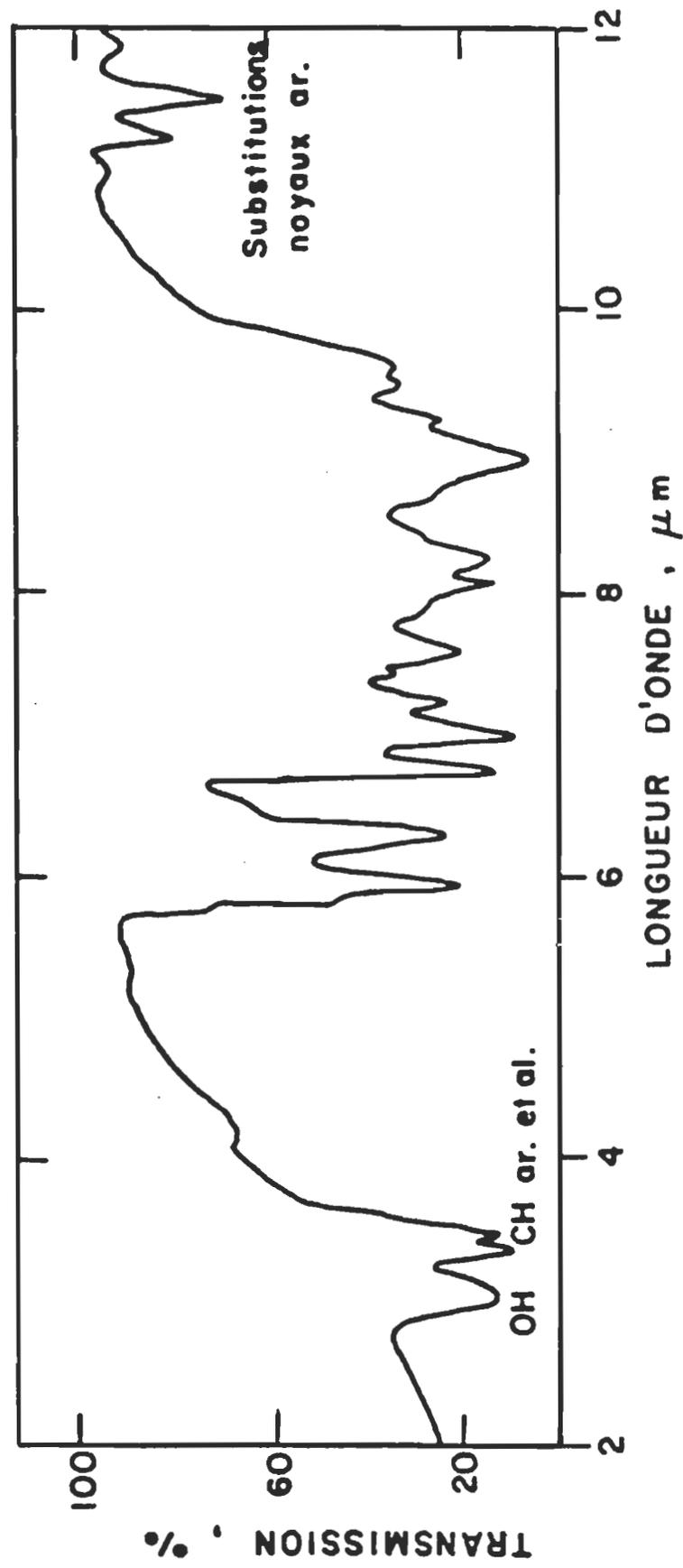
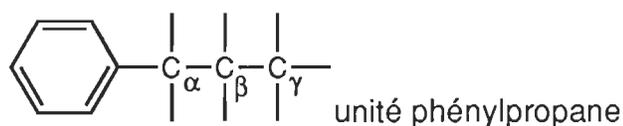


Figure 1.4 : Spectre Infrarouge de la lignine de bouleau.

À 10, 11 μm , on trouve des bandes de substitution du noyau aromatique, ce qui conduit finalement au motif suivant :



muni des fonctions suivantes :

- OCH_3
- OH
- $\text{C}=\text{O}$
- $\text{C}=\text{C}$
- COOR avec R un groupement alkyle quelconque.

Il s'agit de fonctions extrêmement sensibles aux radiations UV car un apport quantifié en énergie place les électrons de ces fonctions dans des états excités et sont alors sujet à transformation.

Ainsi, la lignine conduit à des chromophores (2), qui sont essentiellement des formes mésomériques de cycles aromatiques.

L'hyperconjugaison due aux électrons p de la dernière couche de valence des carbones sp^2 attribue aux cycles aromatiques ce pouvoir d'absorbance des rayonnements γ dès l'ajout d'un carbonyle ou d'une double liaison en α du cycle (cf figure 1.5). La formation de composés de type orthoquinonique conduit au jaunissement des feuilles de papier. La réactivité et les mécanismes feront l'objet d'une attention particulière au paragraphe 1.2.2.

1.2. La cellulose :

1.2.1. Niveau macroscopique :

Le bois contient de 40 à 50 % de cellulose et 20 à 35 % d'hémicellulose, suivant les essences de bois. Elle représente la matière principale composant les fibres du bois et le papetier cherchera toujours un moyen de la préserver, dans tous les procédés de mise en pâte ou de traitement de pâte.

En effet, c'est en conservant une cellulose intacte que l'on donne la chance à la feuille de papier d'être de la meilleure qualité possible.

1.2.2. Niveau microscopique :

La cellulose est un polymère d'hydrates de carbone d'unité de base $(C_6H_{10}O_5)_n$. (cf figure 1.6)

On retrouve 2 types de celluloses dans la nature, une première formée à partir de l' α -glucopyrannose et qui conduit après polymérisation à l'amidon (cf figure 1.7), et la seconde synthétisée à l'aide d'une polymérase et qui donne une cellulose dite "cristalline".(cf figure1.8).

Les caractéristiques principales de ce polymère, en particulier son insolubilité dans l'eau, résultent de la masse moléculaire très élevée (environ 3000 unités glucose) et de l'absence de modification de la chaîne.

La concentration la plus importante en cellulose est répartie dans la paroi S2 (cf figure 1.2). Car elle représente la paroi la plus épaisse de la fibre et ainsi en proportion,

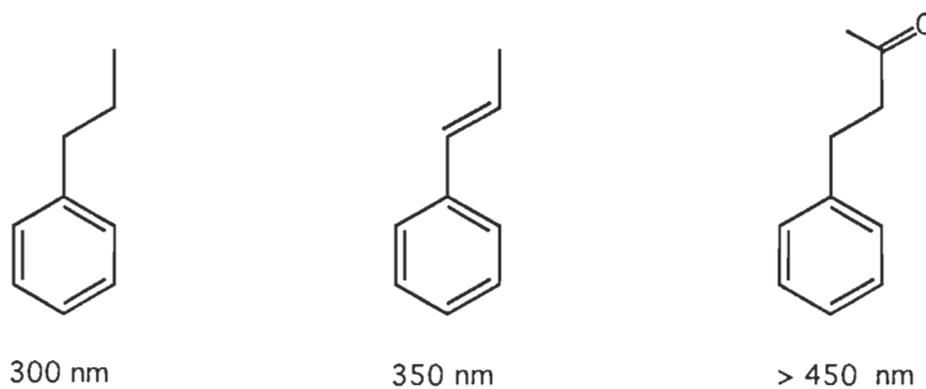


Figure 1.5 : Effet de l'ajout de fonctions chimiques, sur l'absorption lumineuse.

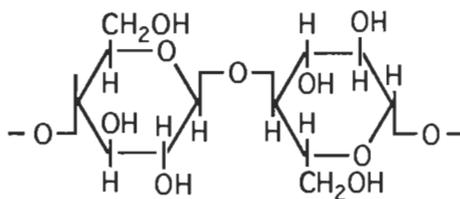


Figure 1.6 : Cellobiose, motif de base de la molécule de cellulose.

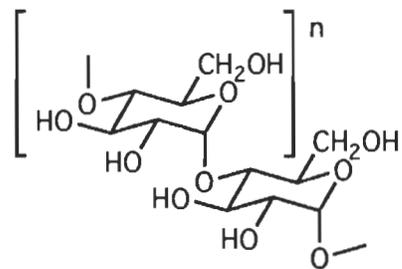


Figure 1.7 : Amylose, variétés d'amidon ($n= 250-300$).

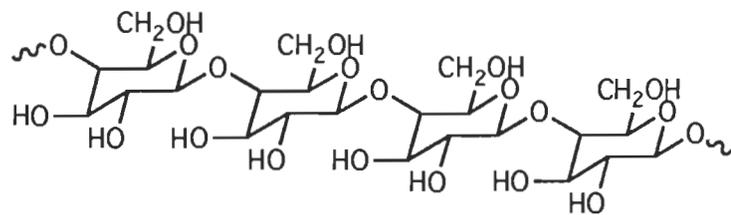


Figure 1.8 : Cellulose cristalline (> 3000 unités glucose).

on retrouve autant de lignine dans cette paroi que dans tout le reste des parois réunies. Une centaine de polymères β -cellulosique rassemblés et reliés par ponts hydrogène forme une micro-fibrille élémentaire dont la largeur est d'environ 100 Å et l'épaisseur 50 Å. La cohésion de l'ensemble est rendue possible grâce aux liaisons hydrogène.

Toutefois, on peut remarquer qu'au sein même de ces micro-fibrilles, des zones de hautes cristallinités et d'autres amorphes peuvent surgir. Cela est due à l'agencement des brins de cellulose (cf fig.1.9). Des molécules placées parallèlement les unes aux autres donneront une grande cristallinité et ainsi une très faible réactivité chimique.

Par contre, les points amorphes de la micro-fibrille seront plus réactifs vis-à-vis des agents chimiques car l'eau pourra s'y infiltrer. D'une manière générale, les attaques chimiques se feront toujours à travers ces zones amorphes.

1.2.3. Niveau moléculaire :

Il s'agit d'un haut polymère naturel possédant la principale caractéristique d'être constituée d'un enchaînement linéaire d'unités cellobiosiques (cf fig.1.6).

Une unité de cellobiose comporte 2 molécules de β -glucopyrannose reliées par un pont acétal et le polymère cellulosique ainsi formé possède une longueur de 100 000 angström, une largeur de 9 angström et une épaisseur de 4.7 angström.

Sans aucun traitement chimique imposé à la fibre, son degré de polymérisation est d'environ 10 000. Après les traitements d'extraction et de blanchiment, il peut

Schéma d'un élément
d'un cristal de cellulose

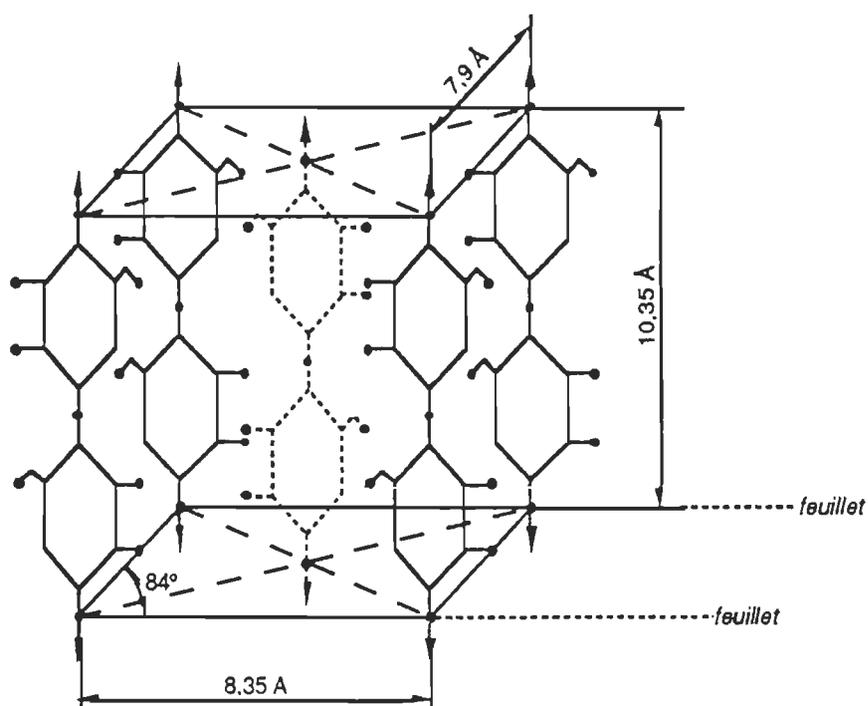


Figure 1.9 : Schéma d'un élément d'un cristal de cellulose.

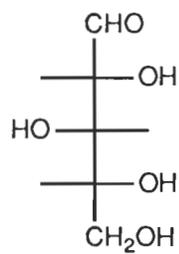
descendre jusqu'à 1000 voire moins. Les hydrates de carbone doivent leur nom au fait que l'on peut les définir d'après la formule générale $C_n(H_2O)_n$.

Aussi, le β -glucopyrannose n'est pas le seul sucre présent au sein de la fibre. Il arrive que des unités telles le xylose, l'arabinose ou encore le mannose (cf fig.1.10) viennent s'intercaler dans les séquences cellobiosiques. Ces différents points représentent les zones amorphes car ils rompent la cristallinité du polymère. En effet, leurs agencements stériques étant différents, ils se verront attaqués au cours des traitements de la pâte. C'est pour cette raison que le degré de polymérisation de la cellulose technique de laboratoire n'est que de l'ordre de 600.

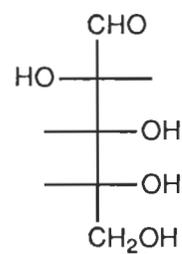
1.3. Réactivité chimique des celluloses et hémicelluloses :

Les hémicelluloses, comme la cellulose, sont des composés comportant une fonction acétal et plusieurs fonctions alcools secondaires et primaires. Ces fonctions alcools peuvent être oxydées car leur degré d'oxydation, d'une valeur de -2, leur confèrent des propriétés réductrices et ils peuvent s'oxyder très facilement en composés carbonylés.

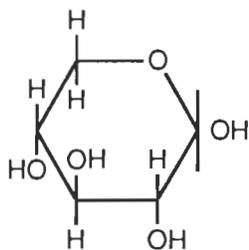
Les fonctions alcools primaires conduiront aux fonctions aldéhyde puis acide, tandis que les fonctions alcools secondaires présentent sur les cycles anhydro-glucopyrannosique donneront des dicétones, voire une ouverture du cycle et ainsi formeront des diacides (figure 1.11).

Projections de Fisher :

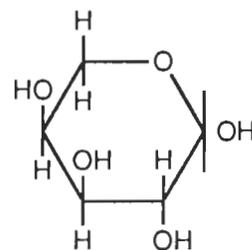
D-Xylose



L-Arabinose

Projections de Haworth :

D-Xylose



L-Arabinose

Figure 1.10 : Molécules de D-Xylose et de L-Arabinose.

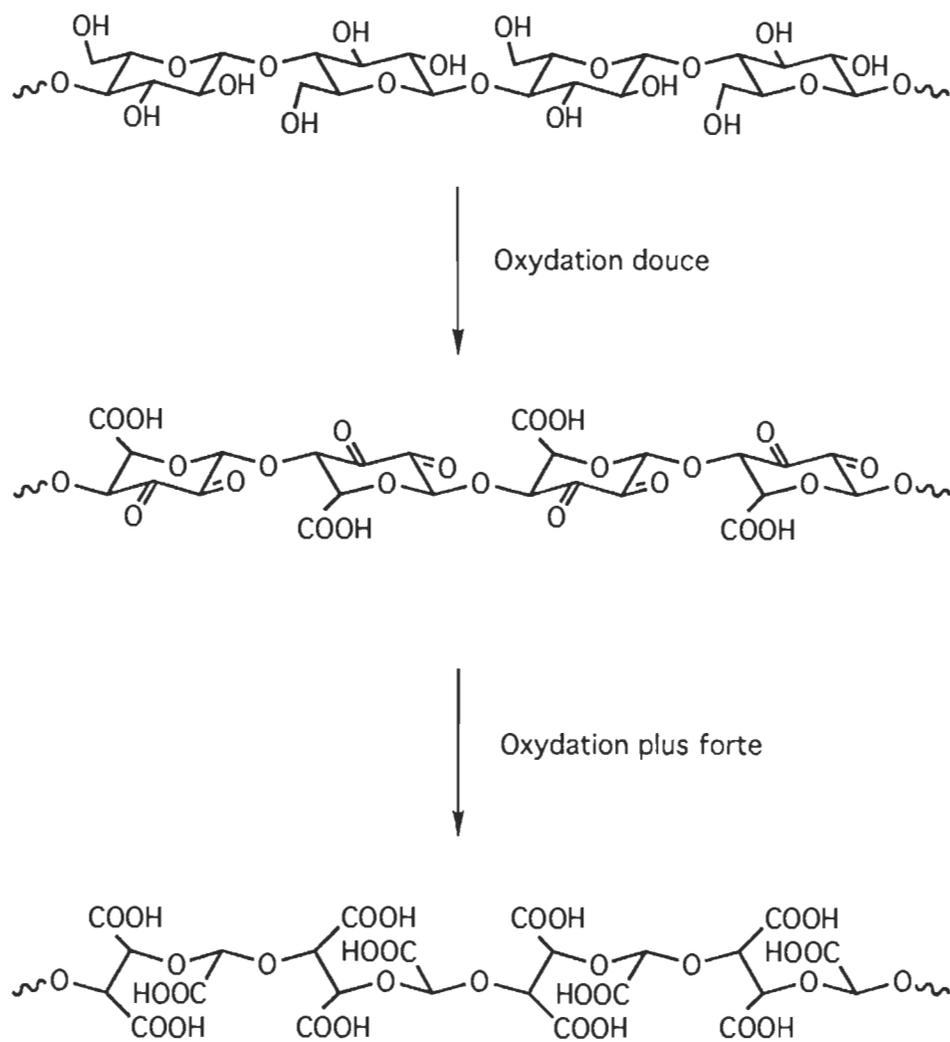


Figure 1.11: Oxydation douce et forte de la cellulose

Parmi les agents oxydants, on retrouve tout de même des produits spécifiques comme l'acide chromique, l'acide périodique (3) ou encore le tétracétate de plomb, lesquels coupent les liaisons covalentes carbone-carbone glycolique (4) et formeront ainsi des groupements aldéhydiques à ces positions (5).

Des oxydants comme le chlore, l'hypochlorite ou encore les ions cérium IV (6) produiront des groupements carbonyles et carboxyles mais d'une manière totalement aléatoire (7).

1.4. Réactivité du tétroxyde de ruthénium sur les principales fonctions chimiques :

C'est en 1844 que Claus (8) découvrit le ruthénium. Ceci engendra la mise en route d'un grand nombre de recherches visant à l'utiliser comme agent d'oxydation.

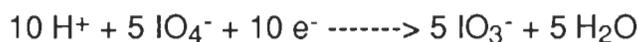
Il s'agit du plus rare des platinoïdes et il est accompagné de l'osmium et de l'iridium dans la classification périodique des éléments. On l'utilise à l'heure actuelle comme catalyseur d'oxydation des hydrocarbures sous forme de ruthénate RuO_4^- , de peruthénate RuO_4^{2-} ou encore de tétroxyde de ruthénium RuO_4 .

Celui-ci a été souvent comparé au tétroxyde d'osmium, pour son appartenance à la famille des platinoïdes, mais il réagit différemment et il possède la propriété d'être beaucoup moins toxique que le tétroxyde d'osmium OsO_4 , qui dégrade la vue immédiatement. Le tétroxyde de ruthénium crée quelques effets nocifs aux yeux et aux voies respiratoires.

1.4.1. Synthèse du tétroxyde de ruthénium en phase aqueuse :

Le tétroxyde de ruthénium est un oxydant très puissant qui peut être généré en solution aqueuse par une réaction d'oxydo-réduction.

Dans notre cas, un sel de ruthénium(RuCl_3) ou son oxyde(RuO_2) seront mis en présence d'un autre couple oxydant réducteur qui sera appelé "co-oxydant". Les équations de demi-réactions et d'oxydo-réduction sont les suivantes pour le cas du métapériodate de sodium(NaIO_4) comme agent de co-oxydation :



Le tétroxyde ainsi formé peut alors réagir puis être régénéré à nouveau avec le co-oxydant IO_4^- . D'autres couples de co-oxydant peuvent être employés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou encore des acides forts comme l'acide monopersulfurique(H_2SO_5) ou même des peracides organiques comme l'acide peracétique($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$).

Les études de Pierre Eichner (9) montrent que l'espèce tétroxyde n'est pas stable en solution aqueuse, mais qu'elle y est toutefois présente en faible quantité. Par le biais du principe de Le Chatelier qui détermine la loi des équilibres chimiques en solution, nous serons en mesure de le synthétiser si une réaction parallèle le consomme en permanence. Notre réaction avec la lignine le consommera alors que l'équilibre chimique tendra à le reformer immédiatement en solution.

1.4.2. Oxydation des alcanes et cycloalcanes:

Le tétroxyde de ruthénium est un agent d'oxydation très puissant et il est important de connaître sa réactivité chimique vis-à-vis des principales fonctions en chimie organique et tout particulièrement dans le domaine des pâtes et papiers, car la matière première, la cellulose, est à préserver.

Les fonctions alcanes et cycloalcanes représentent généralement les fonctions les moins réactives en chimie organique et les plus répandues. Le fait qu'il soit possible de réaliser des solutions stables de tétroxyde de ruthénium dans l'hexane montre que l'attaque des liaisons covalentes saturées est très lente. Ce résultat est également confirmé avec la non-réactivité des cycloalcanes (10).

Comme le montre le tableau 1.1 (10), les cyclopentanes et cyclohexanes s'oxydent préférentiellement avec une ouverture de cycle.

Les rendements entre parenthèses ont été obtenus avec le périodate de sodium comme co-oxydant. Tous les autres résultats ont été obtenus avec l'hypochlorite de sodium. Le calcul du rendement a été effectué d'après la consommation de co-oxydant et le complément au rendement étant du dioxyde de carbone dégagé ou des acides de plus faibles poids moléculaires.

Les cycles à 7 et 8 carbones, quant à eux, ne s'ouvrent pas. L'oxydation du trans-déca-hydronaphtol suggère que l'attaque s'effectue sur une liaison carbone tertiaire, porteur d'un hydrogène, mais d'une manière générale, les temps de réaction montrent la lenteur de l'attaque. Le tétroxyde de ruthénium ne s'attaquera donc pas aux groupements alcanes présents sur la lignine.

Cycloalcanes	Temps de réaction (jours)	Produits	Rendement (%)
Cyclopentane	7	Cyclopentanone Acide glutarique	18 63
Cyclohexane	8	Cyclohexanone Acide adipique	26 (23) 58 (45)
Cycloheptane	2	Cycloheptanone Acide pimélique	68 20
Cyclooctane	1	Cyclooctanone Acide subérique	55 (55) 23 (33)
t-décahydronaphtalène	1	t-9-décahydronaphtol Décانونe	55 7

Tableau 1.1: Réactivité du tétroxyde de ruthénium vis-à-vis des cycloalcanes

1.4.3. Oxydation des alcools :

Le tétroxyde de ruthénium oxyde les alcools primaires en aldéhydes ou encore en acide carboxyliques et les alcools secondaires en cétones. Comme le montre la conversion des hydroxy-lactones (figure 1.12(a)), (11), il réagit efficacement même en solution. Les cyclobutanols sont convertis en cyclobutanones (12), (figure 1.12(b)). La fonction ester n'est pas attaquée par le RuO_4 . Toutefois, certains esters cycliques sont ouverts pour former des acides carboxyliques, la figure 1.12(c) en donne d'ailleurs un aperçu. De part sa réactivité sur les alcools, le RuO_4 a trouvé un large champ d'application dans l'oxydation des hydrates de carbone.

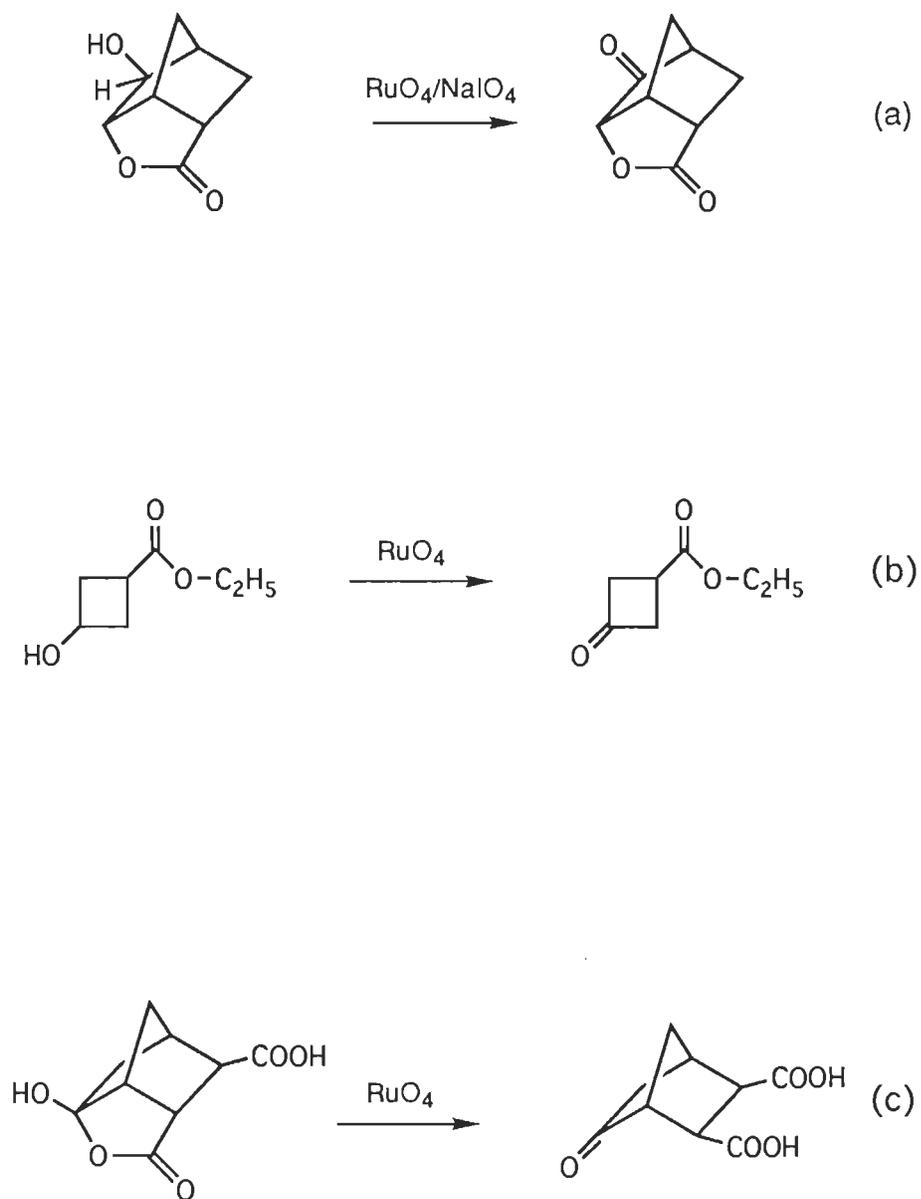


Figure 1.12: Oxydations sur les fonctions alcools par le tétr oxyde de ruthénium.

1.4.4. Oxydation des éthers :

Le tétroxyde de ruthénium s'avère être un oxydant très intéressant vis-à-vis des éthers aliphatiques. L'oxydation d'esters ou de lactones en milieu organique permet d'obtenir des produits non hydrolysés, ce qui rend l'oxydation très sélective.

C'est le cas de l'oxydation du THF (13), (figure 1.13).

1.4.5. Oxydation des alcènes :

Les doubles liaisons carbone-carbone sont rapidement coupées par le tétroxyde de ruthénium (14), (figure 1.14(a,c), alors que le tétroxyde d'osmium provoque la formation d'un diol, le ruthénium VIII oxyde complètement la liaison (figure 1.14(a,b)). Certaines doubles liaisons conjuguées complètement insensibles au tétroxyde d'osmium, se voient être oxydées par le RuO_4 . Ainsi, le pento-barbitol (figure 1.14(d)) voit sa double liaison carbone-carbone être attaquée et il se forme un cétacide à 81% de rendement, alors qu'une oxydation à l'ozone n'avait qu'un degré de conversion de 3% (13).

D'une manière générale, il oxyde les alcènes en aldéhydes, en acides carboxyliques et en cétones (15).

Le cyclohexène (figure 1.15) donne par oxydation au RuO_4 , l'acide adipique (16). Au niveau de l'attaque, il semblerait que le RuO_4 attaque la double liaison de la même manière que le tétroxyde d'osmium, c'est-à-dire avec la formation d'un intermédiaire cyclique à 5 centres dans la première étape de la réaction (17). Sur un plan purement

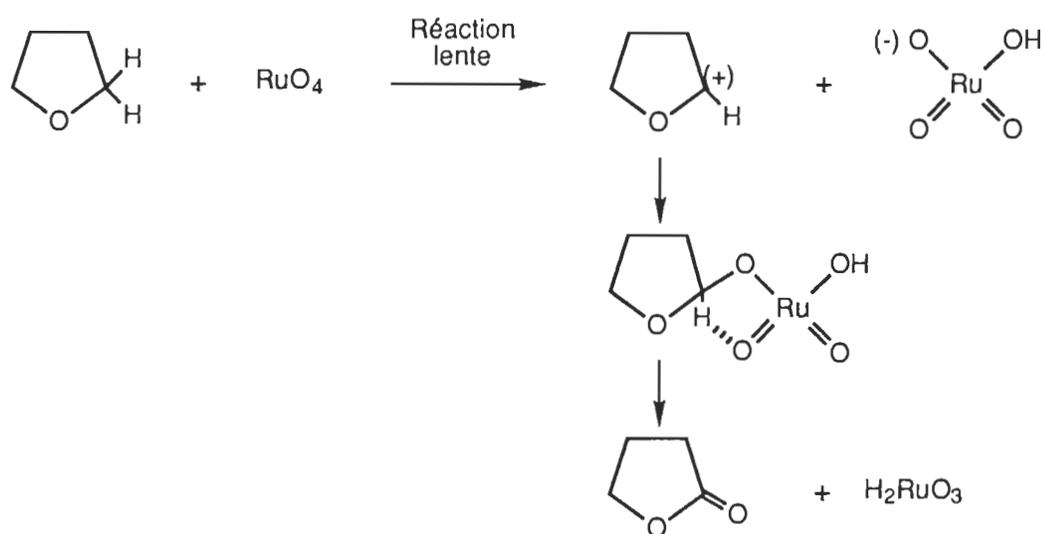


Figure 1.13 : Oxydation du THF par le tétr oxyde de ruthénium.

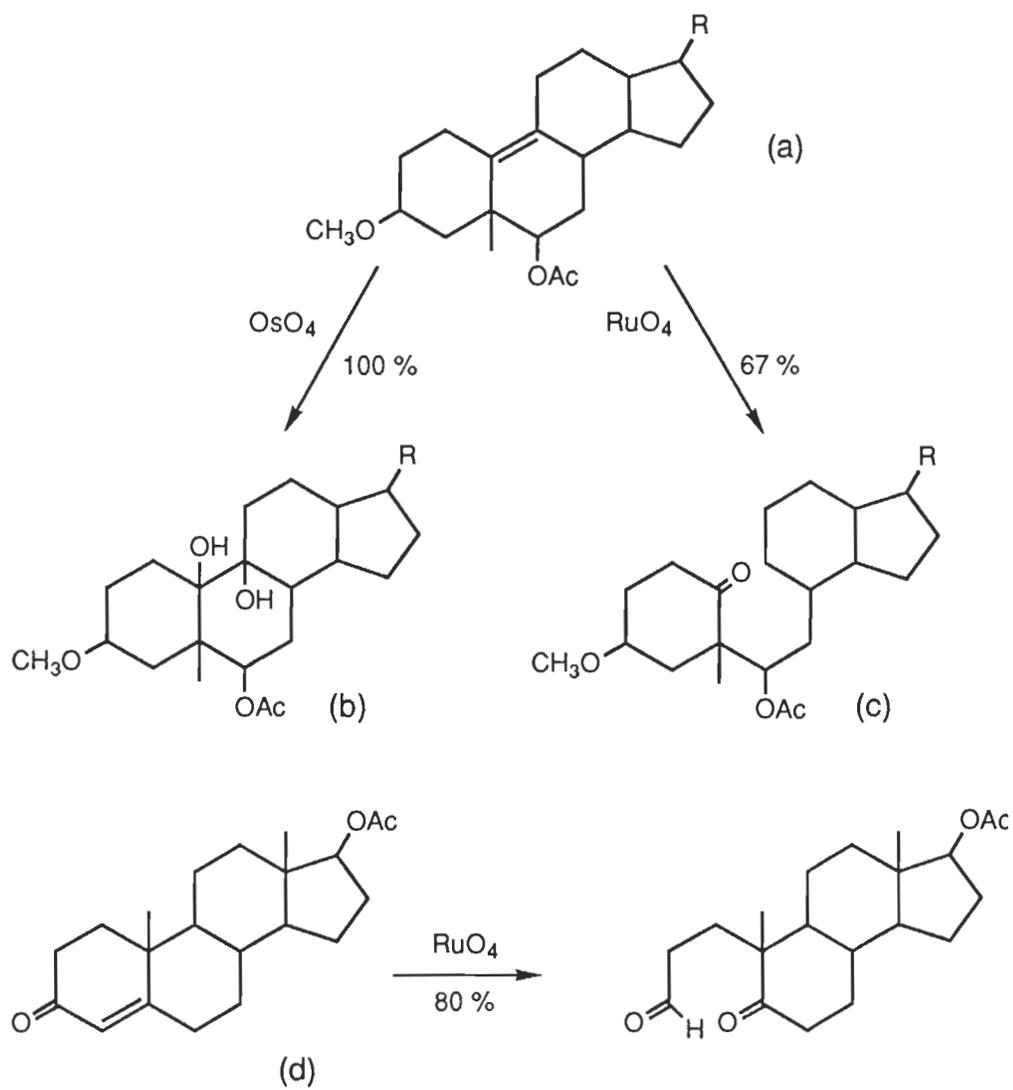


Figure 1.14: Comparatif d'attaque entre RuO₄ et OsO₄ sur les alcènes.

cinétique, une étude de D.G Lee et U.A. Spitzer (18) a appuyé cette idée en déterminant les constantes de vitesse k_1 et k_2 du mécanisme de la figure 1.16.

La première étape, rapide et d'ordre 2, conduit à l'ester cyclique ruthénique, alors que la deuxième étape, lente et d'ordre 1, correspond à la décomposition de cet ester par un mécanisme à 5 centres (figure 1.16). Cette étape correspond donc à l'étape déterminante de la vitesse d'oxydation d'une double liaison carbone-carbone.

De nombreuses études ont été menées afin de rendre les oxydations au RuO_4 sélectives. K. Kaneda et S. Haruna (19) proposent un système formé de CH_3CHO , O_2 et RuO_2 , capable de convertir des doubles liaisons carbone-carbone terminales, mais aussi des composés α et β carbonylés et insaturés en leurs composés carbonylés correspondant (figure 1.17). Ils ont remarqué qu'un tel système, utilisant l'oxygène et l'acétaldéhyde comme co-oxydant du RuO_2 , avait une double fonction (figure 1.18). En effet, ils ont retrouvé parfois au sein de leur mélange réactionnel, la présence d'époxyde (19). De ce fait, il semblerait que la densité électronique des doubles liaisons pourrait jouer un rôle important en orientant la réaction vers la rupture de liaison et l'époxydation.

D'autres systèmes oxydants ont fait l'objet d'études, par exemple le couple RuCl_3 - NaOCl sur le cyclopentène (20). Le RuO_4 généré a provoqué la coupure de la double liaison. Pratiquement la totalité du cyclopentène a été converti en acide glutarique (cf figure 1.19).

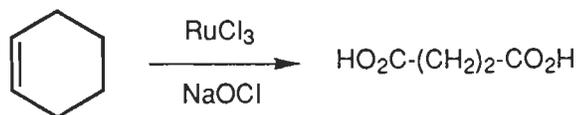


Figure 1.15 : Oxydation du cyclo-hexène par le tétr oxyde de ruthénium

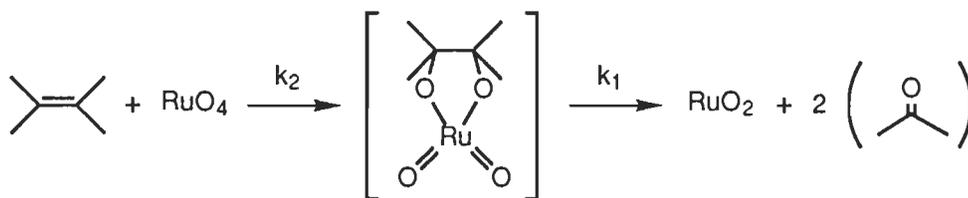


Figure 1.16 : Mécanisme de cission d'une liaison alcène par RuO_4

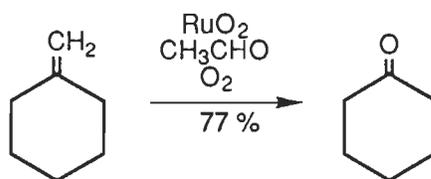


Figure 1.17 : Synthèse de la cyclo-hexanone à partir du méthylène-cyclo-hexane

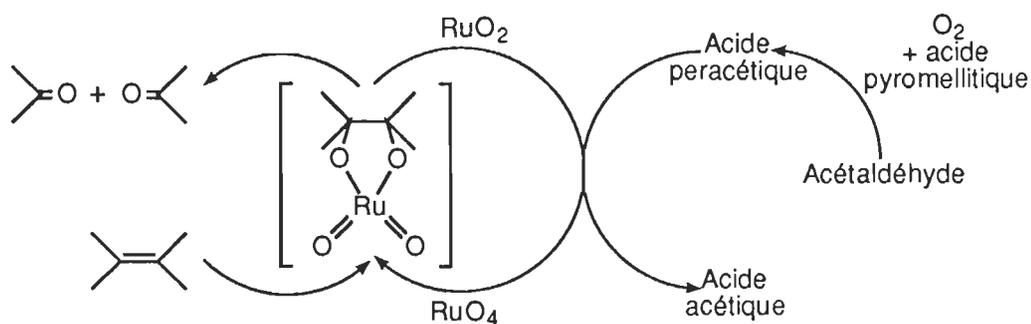


Figure 1.18 : Schéma de la catalyse utilisant le couple $\text{RuO}_2/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$

Parmi les co-oxydants utilisés, l'hypochorite de sodium en milieu basique donne les meilleurs résultats, bien que le couple $\text{NaIO}_4/\text{RuCl}_3$, aboutisse à un taux de conversion de 68% (20).

Dans l'ensemble des milieux réactionnels tentés, Orita et coll. (20) ont remarqué que l'acétonitrile, en tant que co-solvant, entraînait une importante augmentation du rendement. Bien que ces effets soient encore bien méconnus, il semblerait qu'il inhiberait la formation d'un complexe de type carboxylate de ruthénium. Celui-ci posséderait un degré d'oxydation difficilement régénérable en RuO_4 . De plus, l'emploi d'un solvant tel que le tétrachlorure de carbone ne semble pas indispensable et le système $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ est suffisamment efficace (20). Il est donc possible de réaliser des oxydations sélectives de liaisons alcènes en solution aqueuse.

1.4.6. Oxydation des alcynes :

D'une manière générale, l'oxydation des alcynes conduit à la formation d'une α -dicétone (13). L'exemple de la figure 1.20 illustre bien ce résultat et le mécanisme d'attaque du RuO_4 est identique à celui d'une double liaison. On retrouve toujours l'intermédiaire cyclique et un mécanisme de décomposition à 5 centres.

1.4.7. Oxydation des arènes :

Il s'agit d'une famille de composés tout à fait intéressante car elle se retrouve en très grande proportion dans la lignine du bois. Jusqu'à présent, des études (21) ont montré que le RuO_4 , brisait totalement la structure aromatique. Ainsi le para-tertiobutyl phénol est converti en acide triméthyl (2,2,2) éthanoïque (figure 1.21).

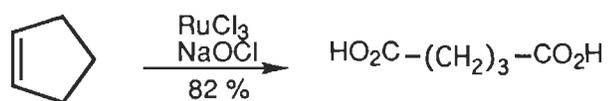


Figure 1.19 : Oxydation du cyclo-pentène en acide glutarique

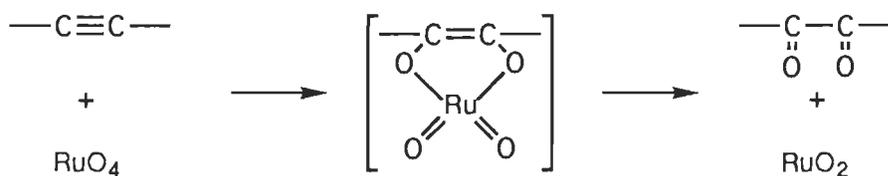
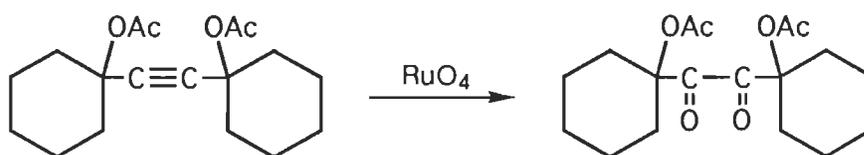


Figure 1.20 : Exemple et mécanisme d'attaque de la fonction alcyne

Il est également possible d'oxyder des polyarènes (figure 1.22), mais ceux-ci ne rentrent pas dans la constitution de la lignine. Ainsi, Stock et Tse (22) réalisent des oxydations sur des alkyls benzène, des alkyle-naphtalènes mais aussi des anthracènes.

Il remarque alors le côté sélectif d'une oxydation faite à l'aide du RuO_4 . En effet, le tétroxyde de ruthénium s'avère être un agent d'oxydation électrophile. Aussi, il se montre très réactif vis-à-vis des composés phénoliques et les aromatiques polycycliques activés. Appuyant cette idée, Sharpless (23) montre que l'activité sélective du RuO_4 vis-à-vis des arènes peut être sensibilisée avec la présence d'un autre solvant, l'acétonitrile. Pour le démontrer, il convertit presque totalement le 4-(1-pentyl)-biphényl en un mélange d'acide hexanoïque, benzoïque et pentyl-benzoïque (cf figure 1.22).

Le RuO_4 s'avérant un oxydant si intéressant de par ces propriétés physiques particulières (réactif agissant en solution aqueuse) et de par sa sélectivité vis-à-vis des aromatiques. Les industriels de la houille ont lancé des études afin de briser les polyarènes contenus dans celle-ci.

Le charbon de type Illinois n°6 (24.a, 24.b) a subi une oxydation par RuO_4 qui s'est avéré effective puisque les produits de réaction sont du type (c) et (d) (cf figure 1.23). Les cycles ont bien été coupés. Dans un premier lieu les alkyl-aromatiques R-Ar sont convertis en acides monocarboxyliques R-CO₂H. Puis, dans un second lieu, Stock & Wang (25) observent le fait que les ponts aliphatiques reliant les structures de type aromatiques comme Ar-CH₂-Ar se voient être rapidement oxydés en Ar-CH₂-CH(CO₂H)₂ voire CO₂ par un mécanisme de décarboxylation.



Figure 1.21 : Ouverture du *p*-tertio-butyl phénol par RuO_4

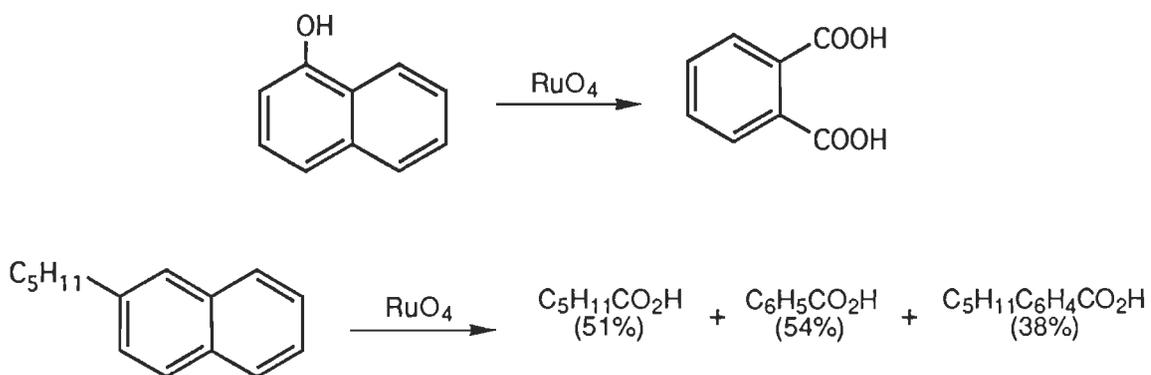


Figure 1.22 : Oxydation de poly-arènes avec RuO_4

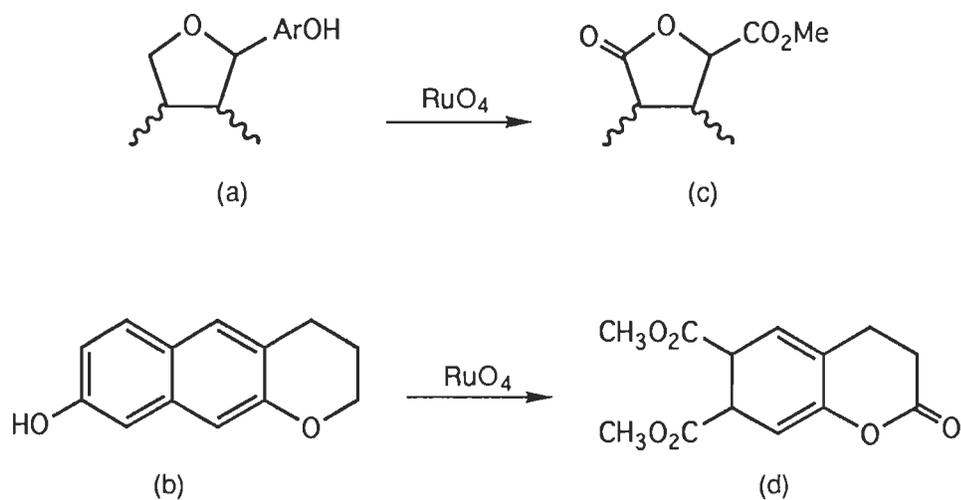


Figure 1.23 : Produits d'oxydation d'un charbon par le tétroxyde de ruthénium

1.5. Réactivité chimique du complexe ruthénique $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Il s'agit d'une molécule contenant un atome central de ruthénium VI, lié à 4 atomes d'azotes et 2 atomes de chlore (figure 1.24). Sullivan et coll. (26) le synthétisent afin de pouvoir réaliser un complexe organo-métallique contenant des ligands p donneurs tel le monoxyde de carbone, les phosphines ou encore les hydrocarbures insaturés comme l'éthylène.

Cependant, Chrakraborti et Ghatak (27) mettent en évidence ses capacités à oxyder sélectivement les cycles aromatiques en des composés comportant des fonctions acides carboxyliques. À la figure 1.25, un catalogue non exhaustif des molécules converties par ce complexe est présentée, en utilisant comme co-oxydant le métapériodate de sodium et l'acétonitrile. L'utilisation d'un tel agent oxydant mimant le RuO_4 est extrêmement souple car il peut également être actif en solution aqueuse.

1.6. Réversion de couleurs des pâtes à très hautes teneurs en lignines :

Les pâtes à haut rendement conservent la majeure partie de la matière première. Il en résulte un haut pourcentage en lignine mais cela représente hélas la principale cause du jaunissement de la pâte. Comme nous l'avons vu au début du chapitre, la lignine comporte des fonctions chimiques sur son motif moléculaire absorbant énormément dans l'ultra-violet. Cette aptitude lui confère alors des propriétés photochimiques particulières.

Quels sont donc les groupements et mécanismes chimique et photo-chimique responsables de ce phénomène ?

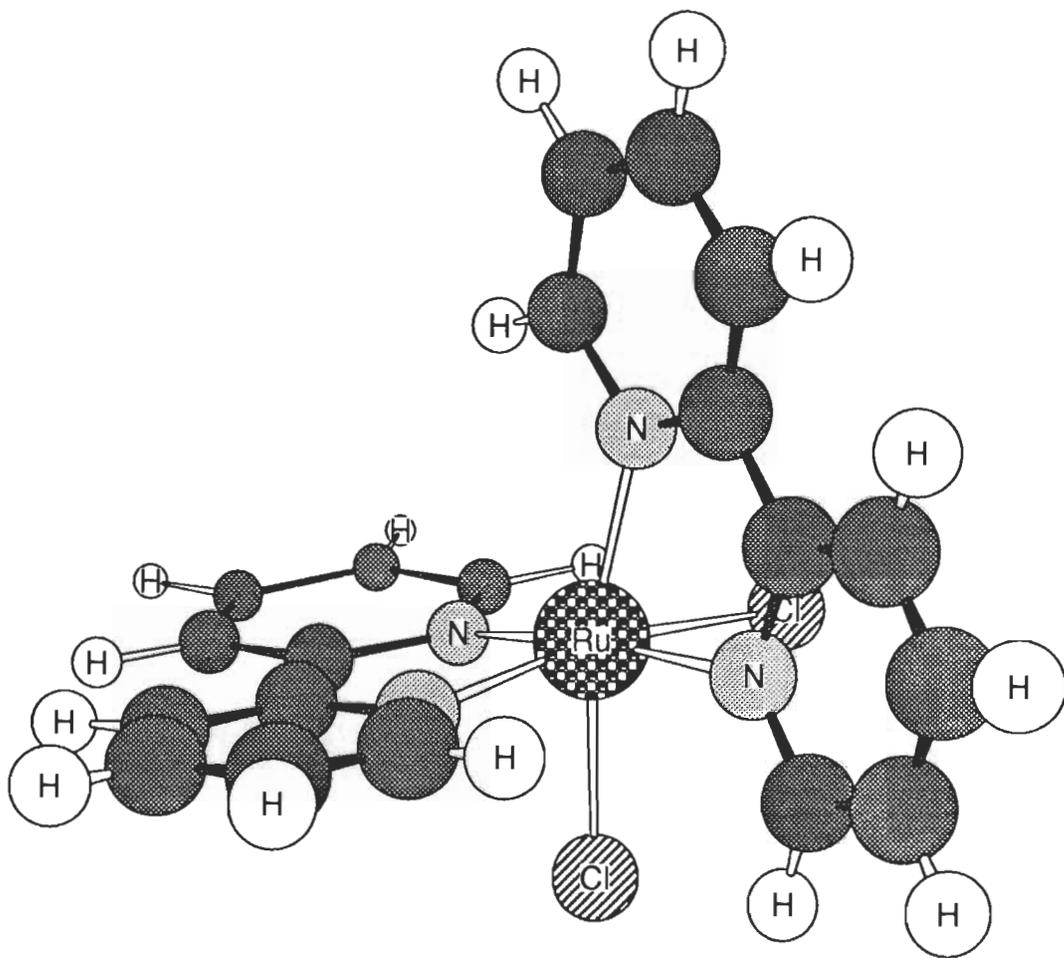


Figure 1.24 : Représentation moléculaire du $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

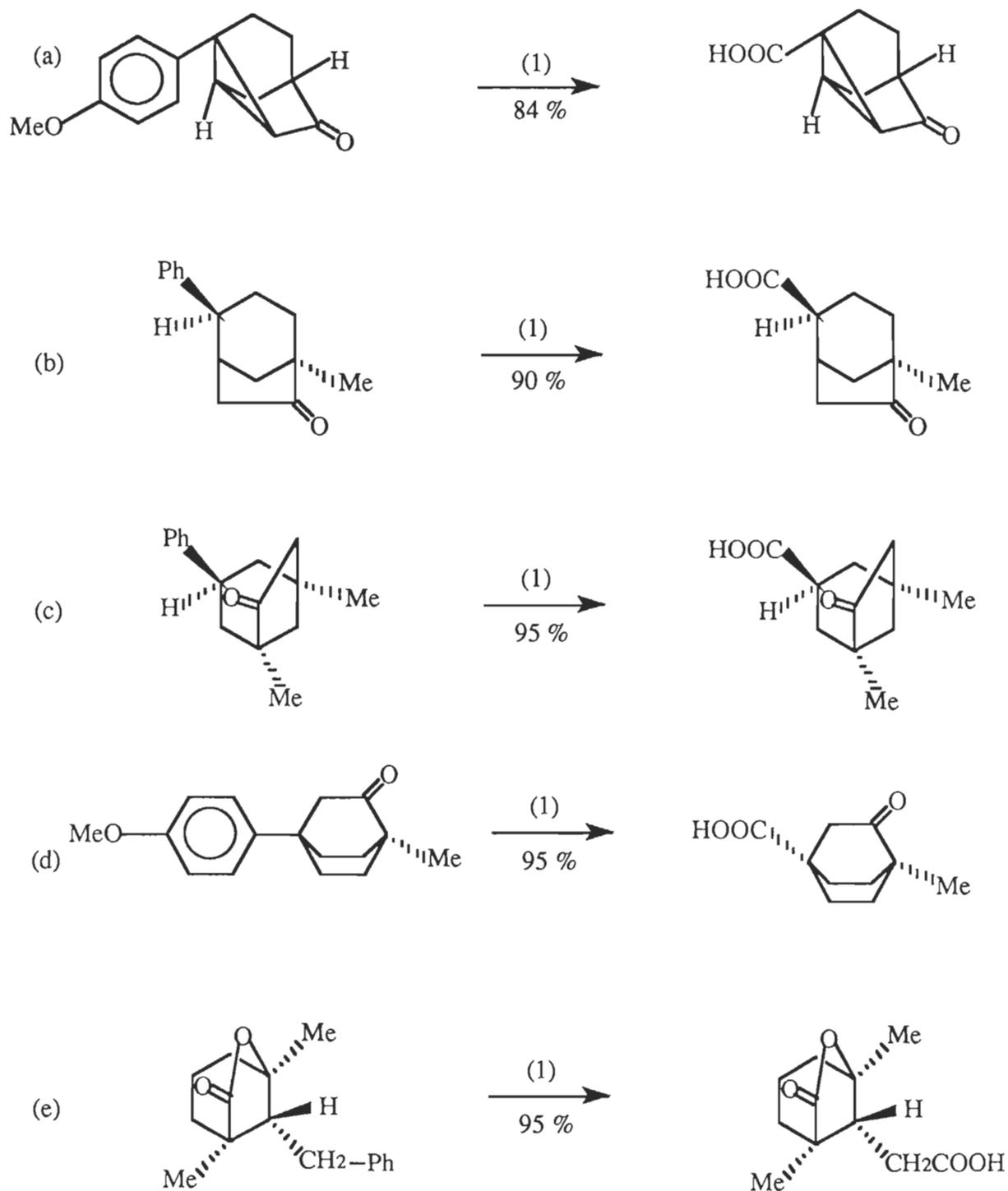


Figure 1.25 : Exemples d'attaque de cycles aromatiques utilisant le système (1) : NaIO_4 , CH_3CN , $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La réponse à cette question fera l'objet du paragraphe suivant.

1.6.1. Principes fondamentaux de spectroscopie électronique et de photochimie :

Afin de bien comprendre la transformation macroscopique (jaunissement du papier) que peut engendrer la lumière sur la pâte, nous allons définir rapidement les intermédiaires photochimiques et les mécanismes mis en jeu sous l'effet d'une excitation par les photons. L'ensemble de ces notions et références ont été tirées du traité d'Allinger (28) & coll. et des travaux de Cole (29). Bien que la spectroscopie électronique et la photochimie soient des disciplines différentes, elles sont interconnectées.

En effet, pour qu'une modification chimique puisse être effectuée par la lumière dans une molécule, il faut que cette lumière soit absorbée par celle-ci. L'absorption de la lumière visible ou UV proviendra donc en général de transition électronique (spectroscopie électronique), l'excitation due à cette absorption entraînera alors une modification chimique (photochimie).

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou UV, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et gagne alors en énergie.

Ces transitions peuvent être par exemple de type :

1. ($n \rightarrow \pi^*$) pour le groupement carbonyle ($C=O$)
2. ($\pi \rightarrow \pi^*$) pour les groupements carbonyle, alcène ($C=C$) et aromatique.

Une molécule pourra être excitée (transition électronique) par une ou plusieurs longueurs d'ondes λ et il y sera associé un coefficient d'extinction molaire ϵ qui représentera la probabilité de provoquer cette transition.

Ainsi, pour des ϵ élevés, il y aura une forte probabilité d'avoir des transitions et bien sûr pour des ϵ faibles le contraire. La transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) possède un coefficient d'absorption molaire très haut ($1000 < \epsilon < 100\,000$) et est très énergétique (28). Alors que la transition ($n \rightarrow \pi^*$) est faible et à des $100 < \epsilon < 1000$.

L'énergie absorbée par les molécules peuvent être dissipée de plusieurs manières :

- 1- par émission d'un photon
- 2- par conversion interne sans radiations émises
- 3- par réaction chimique

Ces transformations énergétiques provoquées par l'absorption de radiation UV peuvent être récapitulées dans le diagramme de Jablonsky (cf. figure 1.26). Par excitation, la molécule parvient à l'un des états excités singulets (S_1 et S_2) de l'état fondamental. Ces états supérieurs peuvent être de type s^* , p^* , voire des orbitales atomiques supérieures $3d$, $4p$, ...

Une irradiation produira directement un état excité singulet dans lequel tous les électrons auront des spins appariés. Ainsi la conversion directe de l'état S_0 (singulet) à T_1 (triplet) est une transition interdite, c'est-à-dire ayant une probabilité extrêmement faible (28).

Lorsque la molécule excitée est dans l'état S_2 ou tout autre état S supérieur, elle revient à l'état excité singulet de plus basse énergie (S_1) par une cascade de transition non radiative (flèches pointillées) appelées conversion interne.

L'ensemble de ce processus demande environ 10^{-10} à 10^{-12} s et l'excès d'énergie vibrationnelle et rotationnelle accumulée est dissipée sous forme de chaleur. L'ensemble de ces phénomènes est représenté sur le diagramme de Jablonsky à la figure 1.26.

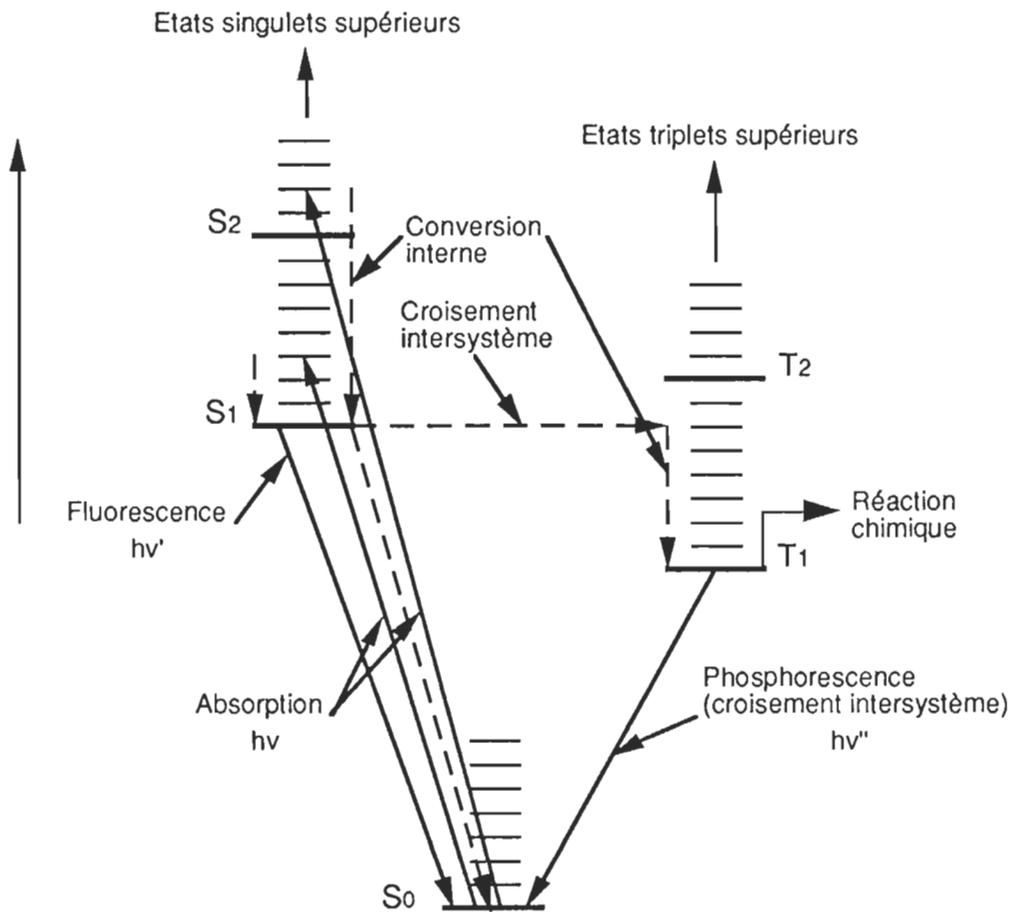


Figure 1.26: Diagramme de Jablonsky

A partir de S_1 , la molécule peut :

- restituer son énergie accumulée et revenir à S_0 en émettant une radiation de longueur d'onde convenable. Ce phénomène est appelé fluorescence (durée de vie : 10^{-7} à 10^{-9} s).
- restituer son énergie sous forme de chaleur (c'est alors une désactivation thermique).
- subir une interconversion non radiative en un état triplet (T_1) par un processus nommé "croisement inter-système" (durée de vie : 10^{-11} à 10^{-7} s). Ce processus concurrence la fluorescence. De plus l'état T_1 possède une durée de vie beaucoup plus longue que l'état S_1 et la conversion de T_1 à S_0 est appelé phosphorescence (durée de vie : 10^{-3} à 10^3 s).

D'une manière générale, on peut dire que :

$S_0 \rightarrow S^*$ sous l'action des photons d'énergie $h\nu$. Puis S^* peut alors retourner à son niveau énergétique de départ S_0 suivant 3 modes possibles.

- 1) - Énergie rayonnée (émission) + S_0
- 2) - Énergie thermique (non radiative) + S_0
- 3) - Énergie chimique (ΔG , non radiative)

Dans le cas de la lignine, les groupements chromophoriques (groupements insaturés (28)) présentant une absorption caractéristique dans l'UV ou le visible, vont absorber cette énergie $h\nu$ et il s'agira d'une énergie chimique car elle va permettre la génération d'intermédiaires radicalaires extrêmement réactifs, comme nous le verrons un peu plus loin.

1.6.2. Groupements chromophoriques de la lignine :

Durant les années 1945, Nolan et coll (30) montrèrent que la lignine jouait un rôle très important dans l'absorption de la lumière UV et elle serait donc l'un des facteurs de la réversion de couleur.

Les principaux chromophores existants dans la lignine des pâte à haut rendement sont :

- les C=C, les C=O, conjuguées entre elles ou à un noyau aromatique.
- les structures quinoniques.

Dans leurs travaux sur les structures chimiques influençant la réversion, Lin & Kringstad (31) arrivèrent à la conclusion que les groupements α -carbonyles, biphényles et les doubles liaisons conjuguées aux systèmes aromatiques étaient les précurseurs des chromophores colorés.

1.6.3. Mécanisme de la réversion de couleur :

Afin de mieux cerner le phénomène de la réversion de couleur, Leary (32) détermina les facteurs influençant cette réaction et ainsi purent imaginer des mécanismes possibles.

Ils montrèrent que des blanchiments effectués sous atmosphère d'azote, de CO₂ ou même le vide n'entraînent pas de réversion du papier journal soumis au rayonnement UV. Mais qu'en présence d'oxygène, le jaunissement apparaissait immédiatement.

De plus, en effectuant une acétylation ou une méthylation des groupements hydroxyles, ils observaient alors une diminution du jaunissement.

Ils arrivèrent aux conclusions suivantes :

1. le groupement hydroxyle phénolique peut être considéré comme le centre réactionnel du jaunissement.
2. ce même groupement subirait un transfert d'hydrogène phénolique par une molécule excitée suite au rayonnement électromagnétique et conduirait à un radical.
3. le groupement hydroxyle phénolique ne rentrerait pas en jeu lors de l'excitation du premier chromophore responsable de l'arrachement du proton.

Les études de Lin et Kringstad (31) montrèrent par la suite que les groupements α -carbonylés, excités par les photons, étaient les responsables de l'arrachement d'un radical de type phénolique. Gierer et Lin (33) proposèrent un mécanisme de photodégradation, sans oxygène, faisant intervenir un groupement α -carbonylé et produisant une *o*-quinone, lesquelles sont colorées. Pour appuyer ce mécanisme, Heitner et Schmidt (34), montrèrent que sous irradiation UV, les groupements α -carbonylés contribuaient bien à la production de radicaux entraînant, par une réaction en cascade, des radicaux de types alkoxy- et peroxy- au sein de la matrice ligneuse. Ceux-ci conduisant à des structures chromophoriques absorbant dans le visible (cf figure 1.27). Mais sachant que l'oxygène joue un rôle important dans le jaunissement, Brunow et Sivonen (35) posèrent un modèle de mécanisme faisant intervenir le transfert de l'énergie acquise par un groupement α -carbonylé excité à une molécule d'oxygène. Ce transfert induisant le passage de l'état triplet fondamental de l'oxygène (spin parallèle) à un état singulet (spin anti-parallèle), d'énergie supérieure. L'oxygène activé oxyde alors le phénol en radical phénoxy tel que montré à la figure 1.28.

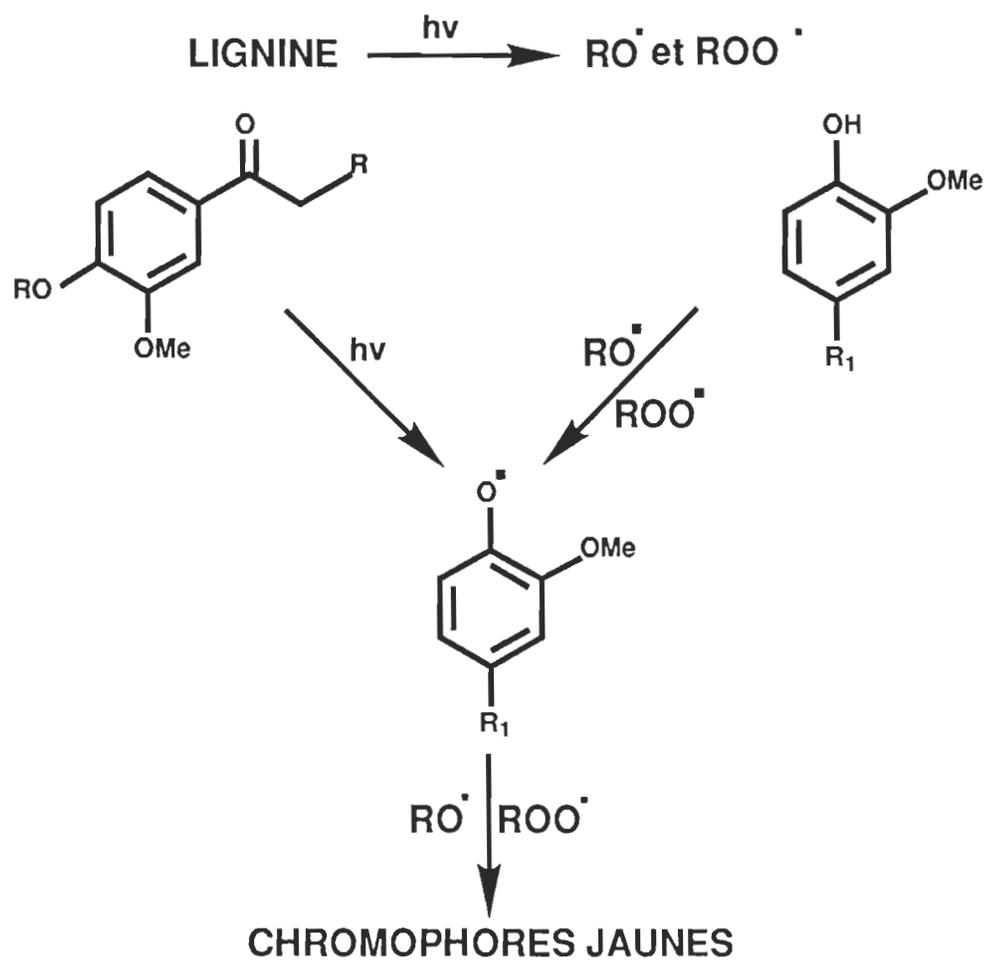


Figure 1.27 : Mécanisme de la réversion de couleur selon Heitner et Schmidt.

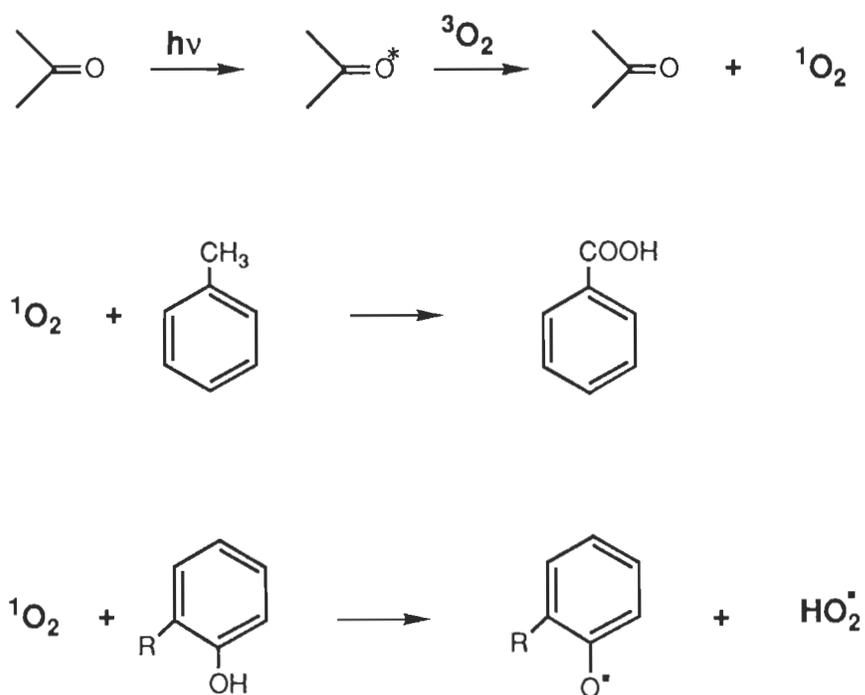


Figure 1.28 : Transfert d'énergie de l'oxygène triplet en oxygène singulet.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

2.1. Matériel utilisé :

Il s'agissait essentiellement d'une réaction chimique au sein d'un réacteur de verre, ceci nous a donc conduit à utiliser principalement des produits chimiques comme :

- le trichlorure de ruthénium ou RuCl_3 (95%, Aldrich Chemical Co, St Louis, MI)
- le diméthyl-formamide ou DMF (Aldrich Chemical Co)
- de l'hypochlorite de sodium commerciale à 5 % de concentration
- du métapériodate de sodium ou NaIO_4 (Aldrich compagny).

La pâte thermo-mécanique des industries Kruger (80 de CSF) contenant un pourcentage de 75% d'épinette noire, 25% de sapin baumier représentait notre matériel sujet à l'oxydation et les dispositif d'analyses chimiques étaient du type :

- titrateur automatique par conductimétrie couplé à un ordinateur
- entraînement à la vapeur automatique Kjeltex puis dosage par la méthode Kjeldahl.
- spectromètre UV visible Cary 3 (Varian) couplé à un ordinateur
- Technibrite Micro TB-1C Technidyne Co., New Albany, Indiana.
- spectromètre FT-IR Perkin-Elmer System 2000 couplé à un ordinateur
- rayonet (Southern New England Ultraviolet Co., Hamden, Connecticut) munie de lampes RPR-3500Å, lesquelles avaient une émission centrée à 350 nm, une largeur de bande allant de 300 à 420 nm pour une puissance de 24 watts. Le débit de photon par unité de temps et de surface étaient de 1.5 à 5×10^{16} photons/sec/cm³.

2.2. Analyses :

Les analyses ont été essentiellement chimiques, c'est-à-dire des dosages de groupements chimiques comme les fonctions carbonyles (C=O), carboxylique (COOH) mais aussi des mesures de propriétés optiques comme la blancheur ou encore les coordonnées L^* , a^* , b^* , lesquelles seront mesurées à l'aide d'un Technibrite.

2.2.1. Dosage des carbonyles :

Il s'agit d'une méthode qui consiste en une oximation des fonctions carbonyles par une solution de chlorhydrate d'hydroxyle ammonium sur la pâte, puis d'une digestion de cette pâte dans un milieu très acide afin de solubiliser la pâte et la lignine et enfin un entraînement à la vapeur en milieu alcalin va permettre la transformation des oximes en ammoniac, lequel sera absorbé par une solution de borate puis dosé.

Solutions à préparer :

1. Solution tampon

5.4 g de NaOH

15 ml d'acide acétique

On mélange l'ensemble dans 1 litre d'eau distillée.

2. Solution de chlorhydrate d'hydroxyle ammonium

35 g de $(\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl})$

200 ml d'eau distillée

On ajuste le pH à 4 avec une solution de NaOH (2N) et on complète à 1000 ml avec la solution tampon.

3. Solution saturée d'acide borique

4 g de H_3BO_3

100 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'indicateur formé du bromocrésol vert et du méthyl rouge.

Procédure :

Dans un bécher, on déminéralise 10 g de pâte avec 300 ml d'une solution de HCl 0.1 N (cette opération est réalisée en duplicata) pendant 45 minutes. Après un lavage à l'eau distillée, on filtre et traite l'échantillon avec 1000 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxyle ammonium et ce pendant 24 heures. Ces opérations oximent la pâte.

Digestion :

1. peser exactement 1 g sec de pâte , ajouter 1 g de $CuSO_4$ (catalyseur) et 3 g de K_2SO_4 (augmente le point d'ébullition).

2. ajouter doucement sous la hotte 10 ml de H_2SO_4 concentré. Agiter doucement pour homogénéiser la solution (solution noirâtre contenant des grains noirs de lignine non dissoute).

3. ajouter 5 ml de peroxyde d'hydrogène 35 %. La réaction est très vive et nous avons donc ajouté le peroxyde goutte à goutte sous la hotte et en plaçant le tube dans un bécher d'eau glacée.

4. mettre en marche le digesteur en position 10 (maximum de l'appareil). La température augmente tranquillement et atteint environ 420 °C. Compter 10 minutes lorsque la température est de 420 °C.

5. arrêter le digesteur et attendre que la température soit à 200 ° C. Retirer les tubes délicatement avec des gants et les déposer dans un bécher bien sec afin d'éviter qu'ils n'exploient.

7. laisser refroidir les tubes à température ambiante et incorporer à chaque tube 5 ml de peroxyde d'hydrogène 35 %, goutte à goutte car la réaction reste très vive. Ceci est nécessaire car la solution finale doit être incolore.

8. reprendre alors les opérations 4 à 6.

9. lorsque les solutions sont refroidies, compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. La solution devient bleue.

On effectue alors un entraînement à la vapeur sur les échantillons avec un Kjeltex qui permet de dégager l'ammoniac que l'on dose par la méthode kjeldahl.

Méthode Kjeldahl de dosage de l'ammoniac :

Sachant que l'ammoniac est distillé par l'entraînement à la vapeur puis est absorbé par la solution d'acide borique saturée (25 ml, on mesure le pH initial). Il suffit alors de doser le borate formé par une solution d'acide chlorhydrique 0.05 N. La titration est réalisée avec un pH-mètre et le volume d'acide versé doit permettre la restitution du pH de la solution d'acide borique saturée dont on aura au préalable noté le pH_i.

Calcul de la concentration en carbonyles :

$$a = \frac{(V_2 - V_1) \cdot (N_1 \cdot 0.01401)}{P}$$

$$[C=O] = (a - a')$$

a : nombre d'atomes-grammes d'azote pour 100 g de pâte oxydée puis oximée.

a' : nombre d'atomes-grammes d'azote pour 100 g de pâte oxydée, non oximée.

V₁ : volume en ml d'acide chlorhydrique standard (0.05 N) pour titrer le témoin.

V₂ : volume en ml d'acide chlorhydrique standard pour titrer l'essai.

N₁ : normalité exacte de l'acide chlorhydrique (soit 0.05 N)

P : poids en gramme de pâte.

[C=O] : teneur en carbonyles en mmoles/ kg de pâte

2.2.2. Dosage des carboxyles :

Il s'agit d'une méthode de dosage qui consiste en une déminéralisation à l'acide chlorhydrique, puis d'un dosage acido-basique par conductimétrie, conçue par Pelton et coll. (36).

Solutions à préparer :

1. Solution de HCl 0.1 N

Remplir au $\frac{3}{4}$ un ballon de 1 litre d'eau distillée et ajouter l'acide (8.3 ml de HCl concentré) et compléter avec de l'eau.

Procédure :

1. on pèse la pâte humide pour obtenir 6 g de pâte sèche.

2. dans un bécher de 600 ml, on défait la pâte en petits morceaux et on ajoute 300 ml de HCl 0.1 N. On agite et laisse imprégner environ 45 minutes.
3. après 45 minutes, on filtre et rince la pâte avec 1 litre d'eau déminéralisée.
4. on récupère la pâte et on rajoute 300 ml de HCl 0.1 N pour une imprégnation d'une durée de 24 h.
5. on filtre et rince alors à nouveau avec de l'eau déminéralisée (1 litre).
6. on récupère la pâte, on mélange et agite avec 200 ml d'eau puis on filtre et rince avec 1 litre d'eau déminéralisée.
7. on reprend l'étape 6 deux fois afin d'éliminer toutes traces de HCl.
8. après la dernière filtration, la pâte est titrée, les essais doivent être faits dans un délai minimum de 120 heures après le traitement à l'HCl.
9. on divise le poids de pâte de l'échantillon par deux afin d'avoir environ 3 g sec pour chacun des échantillons.
10. dans un bécher de 600 ml contenant 495 ml d'une solution de NaCl 0.001 M, on défait la pâte en petits morceaux. On agite à la position 4 (vitesse moyenne) pour défaire la pâte puis on replace le sélecteur à 3 pour la titration.
11. on couvre le bécher avec du cellophane et on fait barbotter de l'azote pour éviter toutes réactions d'oxydations ou d'absorption de gaz, ce qui fausserait le dosage .
12. on ajoute 5 ml de HCl 0.1 M pour augmenter la conductivité.

13. on recouvre et on titre à l'aide du programme de titration de Pelton et coll.

Calcul de la concentration en carboxyles :

Nous emploierons une méthode graphique pour obtenir la concentration en acide carboxylique massique au sein de la pâte. Comme il est représenté à la figure 2.1, nous obtenons à partir du dosage conductimétrie, un graphique représentant la conductivité en fonction du volume de NaOH (ml) versé au cours de la titration.

En traçant les droites de début et de fin de dosage, l'intersection de ces droites avec le plateau détermine la distance V_1V_2 , laquelle est directement proportionnelle au volume d'hydroxyde de sodium (Y en ml) de normalité 0.1N versé pour doser les groupements carboxyliques présent sur la pâte. En connaissant le poids sec exact de pâte (W en g), qui a été utilisé durant le dosage, nous sommes en mesure de calculer la concentration massique en groupements carboxyliques (mmoles/kg de pâte o.d.) suivant l'équation suivante :

$$\text{COOH} = \frac{Y}{0.1 N * W}$$

En annexe, on pourra retrouver d'autres exemples de ce type de dosage .

2.3. Mode opératoire de la synthèse du $\text{cis}(\text{bpy})_2 \cdot \text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figure 1.25) :

La synthèse de ce catalyseur a été guidée à l'aide de la procédure de Sullivan, Salmon et Meyer (26).

Procédure :

1- placer dans un ballon monocol :

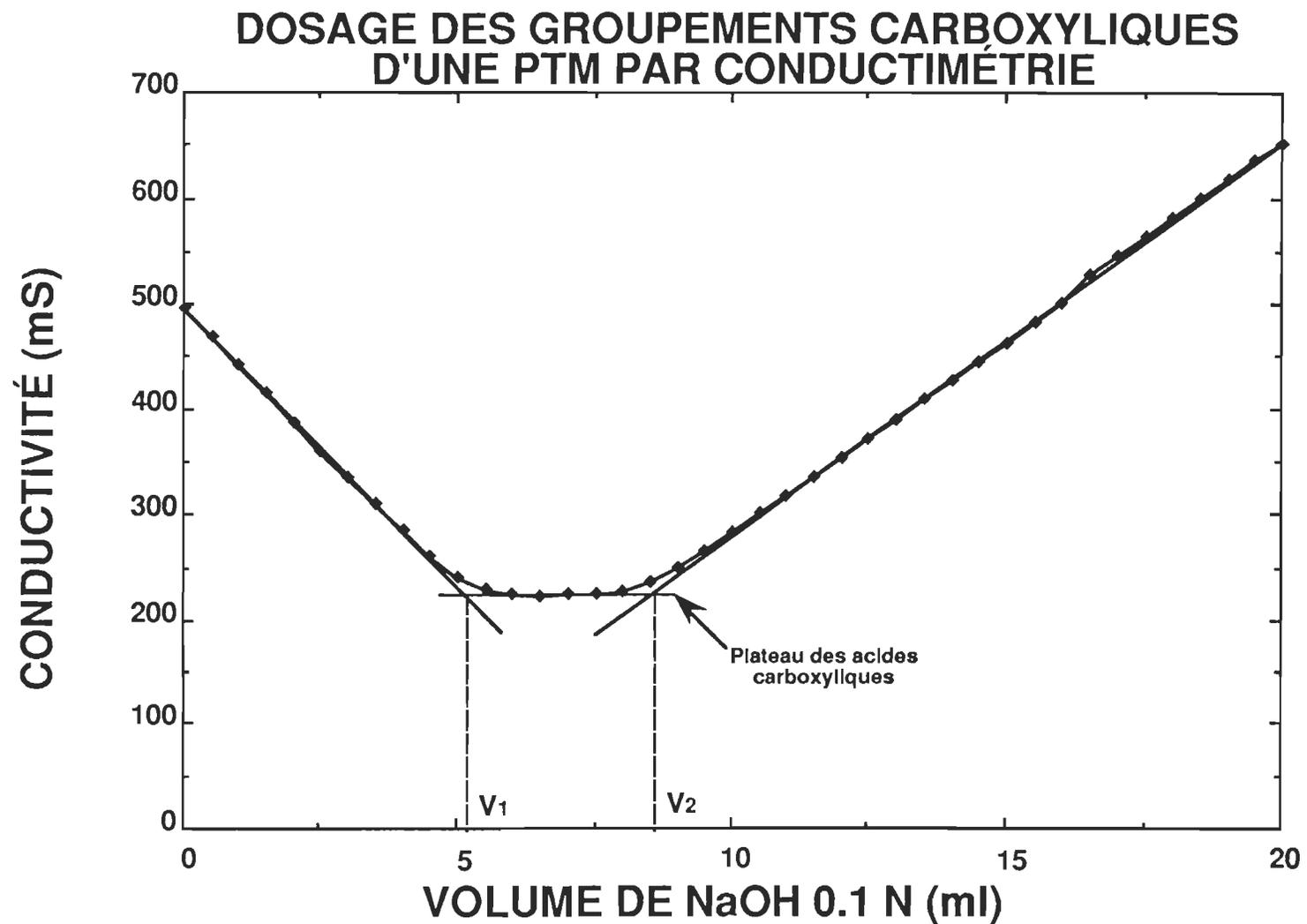


Figure 2.1 : Dosage des groupements carboxyliques d'une PTM par conductimétrie.

3g (11.46 mmole) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

3.6g (23.07 mmole) de N-N' bipyridine de structure plane

3.23g (0.769 mmole) de LiCl

2- rajouter 20 ml de DMF.

3- chauffer à reflux ($T^\circ = 153^\circ\text{C}$) à l'aide d'un bain de polyéthylène glycol pendant 8 heures et avec une agitation magnétique.

4- après la réaction, refroidir le bécher à température ambiante puis rajouter 100 ml d'acétone.

5- la solution est refroidie à 0°C dans un bain de glace pendant toute une nuit.

6- on filtre alors une solution rouge-violette et un solide vert foncé est recueilli.

7- le solide est lavé sur büchner trois fois avec 25 ml d'eau et 25 ml d'éther anhydre.

8- il est ensuite séché sur papier filtre au dessus de l'étuve.

Le rendement réactionnel observé est de 70.7%, le produit est alors conservé au réfrigérateur.

2.4. Préparation de l'acide monopersulfurique (Acide de Caro) :

Il s'agit d'un acide fort synthétisé à partir d'un mélange de HSO_3Cl et de peroxyde d'hydrogène.



La réaction est particulièrement forte et il faut prendre un certain nombre de précautions comme placer l'erlenmeyer contenant le chlorure sulfonique dans un bain de glace avant de verser le peroxyde d'hydrogène. La quantité des deux réactifs à mesurer s'effectue en respectant le bilan stoechiométrique de la réaction. Sachant que nous n'avons pas le peroxyde d'hydrogène exempt de toutes traces d'eau, il existera des réactions secondaires comme la décomposition du chlorure d'hydrogène en acide chlorhydrique et ainsi une dilution de l'acide monopersulfurique. Il nous faudra donc doser l'acide en solution dès sa préparation.

mode opératoire pour la synthèse de l'acide de Caro :

- doser la solution de peroxyde suivant le standard de blanchiment, ceci afin de connaître précisément sa concentration et en prélever alors la quantité nécessaire suivant la stoechiométrie.
- prélever la quantité d'acide chlorosulfonique et la verser dans un erlenmeyer bien sec et placer l'ensemble dans un bain de glace attendre quelques instants.
- verser alors le peroxyde tout doucement le long de la paroi de l'erlenmeyer.
- placer le tout au réfrigérateur pendant 12 heures et le doser ensuite.

Mode de dosage de l'acide monopersulfurique :

Ce dosage détermine l'ensemble de l'eau oxygénée et de l'acide de Caro contenus dans la solution préparée.

On prélève 1 ml de solution que l'on place dans un erlenmeyer de 250 ml, on rajoute alors 100 ml d'eau distillée et 10 ml d'iodure de potassium à 10 %. L'iode dégagé est

immédiatement dosé par une solution de thiosulfate de sodium à 0.1N, avec l'amidon comme indicateur coloré.

La concentration en acide de Caro est alors définie comme suit :

$$[\text{H}_2\text{SO}_5] = \frac{(\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * (\text{Normalité Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) * M}{(\text{ml d'échantillon})}$$

avec M : la masse moléculaire de H_2SO_5 , soit 114.08 g/mol.

2.5 Dispositif expérimental pour l'oxydation au tétr oxyde de ruthénium :

Nous avons muni un réacteur de verre de 4 litres d'un couvercle comportant des ouvertures à rodages. Les contrôleurs de température, de pH nous ont permis de suivre l'évolution de la réaction et une arrivée d'azote a permis d'éventuelles oxydations de la pâte avec l'oxygène de l'air. L'ensemble du système est représenté à la figure 2.2. En ce qui concerne le déroulement de l'oxydation, nous avons toujours opéré de la même manière, c'est-à-dire, introduction du DMF, du RuCl_3 , de la solution diluée de co-oxydant (NaIO_4) puis la pâte qui aura été préalablement ramenée à une faible consistance par le volume d'eau de dilution. L'azote et les contrôleurs étants alors mis en action.

2.6. Conditions des divers blanchiments :

2.6.1. Prétraitement de la pâte :

- 1- Consistance : 3 %
- 2- EDTA : 0.4 %
- 3- Température de rétention : 60 °C.
- 4- temps de séjour : 15 minutes.

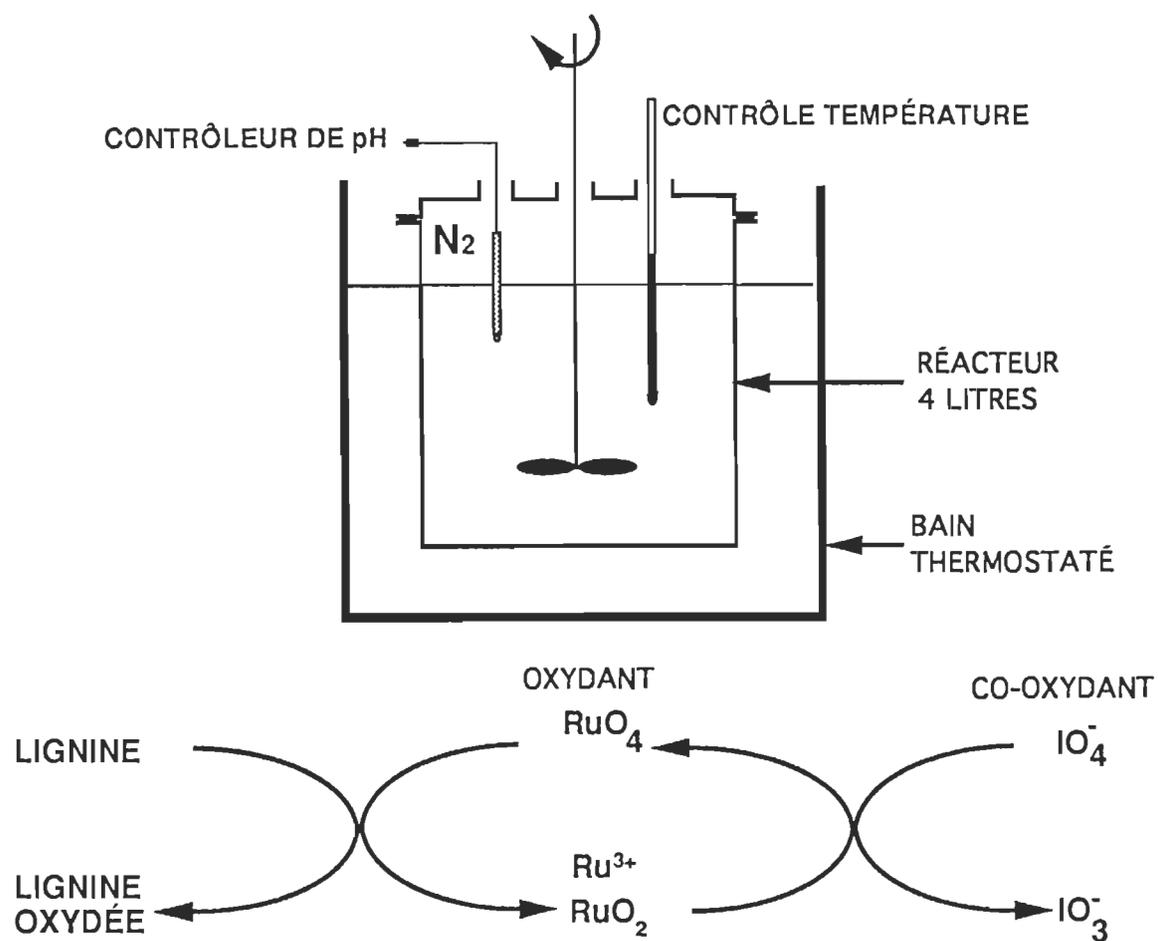


Figure 2.2 : Dispositif expérimental et principe de catalyse.

La charge de EDTA (éthylène diamine tétracétate de sodium) est calculée par rapport à la quantité en poids sec de pâte.

2.6.2. Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) :

- 1- Consistance: 12 %
- 2- Na₂SiO₃ : 3 %
- 3- MgSO₄ : 0.05 %
- 4- EDTA : 0.4 %
- 5- NaOH : 1.655 %
- 6- Total alcali : 2 %
- 7- H₂O₂ : 4 %
- 8- Température de rétention : 70 °C
- 9- Temps de séjour : 120 minutes

En fin de blanchiment, on dilue la pâte à 1 % puis on neutralise celle-ci avec une solution de métabisulfite de sodium (Na₂SO₃) à 20 %. On ramène alors le pH à 5.5 puis on filtre.

2.6.3. Blanchiment au Borohydrure de sodium (NaBH₄) :

- 1- Consistance: 6 %
- 2- EDTA : 0.4 %

3- NaBH_4 : 0.3 % d'une solution constituée d'un mélange à 12 % de NaBH_4 , 40 % de NaOH (cette charge de 0.3 % est calculée par rapport au poids sec de pâte à blanchir).

4- Température de rétention : 70 °C

5- Temps de séjour : 30 minutes

De la même manière, on dilue la pâte à 1 % pour ensuite ramener le pH à 5.5 avec la solution de métabisulfite et filtrer la pâte blanchie.

2.6.4. Blanchiment au FAS (acide formamidine sulfinique) :

1- Consistance: 5 %

2- NaOH : 0.5 %

3- FAS : 1 % (rapport de 2/1 pour la charge d'hydroxide de sodium)

4- Température de rétention : 70 °C

5- Temps de séjour : 15 minutes

Pas de neutralisation pour ce type de blanchiment.

2.7. Protocole pour la réalisation de feuilles minces :

Préparation de la pâte :

1- désintégrer environ 20 g de pâte dans 5 litres d'eau déminéralisée (0.4%).

2- dans un cylindre gradué, prélever environ 100 ml du mélange.

Préparation de la formette :

- 1- placer la grille d'acier inoxydable et la couvrir d'eau déminéralisée.
- 2- placer la grille de téflon en la faisant glisser sur l'eau (éviter de créer des bulles d'air entre le téflon et la grille car les fibres ne s'y déposeront pas).
- 3- remplir la formette très lentement.

Réalisation des feuilles minces :

- 1- ajouter la pâte.
- 2- bien mélanger la suspension avec l'agitateur (environ 5 fois).
- 3- évacuer l'eau très lentement.
- 4- placer un papier filtre Wathman (d= 18.5 cm) sur la feuille mince et recouvrir l'ensemble avec 2 papiers buvard.
- 5- placer la plaque de métal et passer 2 à 3 fois le rouleau, puis lever la feuille.
- 6- retirer délicatement le téflon qui recouvre la feuille mince.
- 7- réaliser la feuille de vérification en la séchant. Peser la feuille mince et faire la correction en volume pour atteindre une masse comprise entre 0.2 et 0.3 g (environ 12.5 g/m²).
- 8- bien nettoyer le téflon avant de refaire une feuille.

Pressage :

- 1- placer un buvard et empiler jusqu'à 5 ou 6 feuilles, soit, un buvard, le papier filtre, la feuille mince et la plaque préalablement nettoyée au méthanol.
- 2- presser 5 minutes sous 50 psi (0.34 MPa).
- 3- faire sécher les feuilles minces dans la salle à humidité contrôlée.

Préparation des échantillons :

- 1- découper des carrés de 5 cm sur 5 cm avec le gabarit. Il est possible de découper 3 échantillons par feuille mince. On garde le premier pour la détermination du grammage et les deux autres pour l'étude de cinétique.
- 2- Il est important de toujours manipuler les feuilles avec les pinces.

2.8. Spectroscopie Ultraviolette :

Celle-ci va nous permettre de déterminer les coefficients K et S, respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion, grâce à l'équation de Kubelka-Munk qui relie la mesure de la réflectance R_{∞} d'une feuille mince à ces coefficients.

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

$$K(\lambda) = 2\varepsilon(\lambda)c$$

$$\Delta K = S[F(R_{\infty})_1 - F(R_{\infty})_2]$$

Equations de Kubelka-Munk

À partir de ces valeurs, nous serons alors en mesure de calculer des différences ΔK et ΔS qui, une fois mise en fonction de la longueur d'onde λ , mettent en évidence la participation de plusieurs chromophores dans le phénomène de la réversion de couleur (37). Nous ne nous attarderons pas sur la théorie de la spectroscopie UV, la mesure de ΔK et ΔS n'étant que quantitatif pour une étude de cinétique.

2.9. Spectroscopie Infrarouge :

Elle sera effectuée directement sur des feuilles minces qui auront été pressées sous 15 tonnes/cm² et pendant 2 minutes. La section de feuille pressée est alors placée sur un support à IR solide et analysée par transmission.

Nous disposons d'un Perkin-Elmer System 2000 FT-IR couplé à un ordinateur. Dans notre étude, nous nous attarderons à caractériser les bandes suivantes:

- 3400 à 3200 cm⁻¹ : région des alcools (élongation forte)
- 3480 cm⁻¹ : région des alcools (élongation moyenne)
- 2965 à 2850 cm⁻¹ : fréquence de vibrations des C-H (élongation forte)
- 1725 à 1705 cm⁻¹ : fréquence de résonance des cétones (élongation forte)
- 1740 à 1720 cm⁻¹ : fréquence de résonance des aldéhydes (élongation forte)
- 1725 à 1700 cm⁻¹ : absorption des acides carboxyliques (élongation forte)
- 1600 cm⁻¹ : région des vinyls conjugués (élongation moyenne)
- 1520 cm⁻¹ : région des aromatiques méta-substitués (élongation forte)

- 1000 à 1150 cm^{-1} : région des aromatiques métagsubstitués (élongation moyenne)

- 680 cm^{-1} : région des vinyls (élongation faible)

Les spectres sont disponibles en annexe et les conclusions portées se trouvent dans le chapitre des résultats.

CHAPITRE III

PLAN D'ÉTUDE

3.1. Notions générales de méthodologie expérimentale :

Elle représente un ensemble de méthodes mathématiques qui permettent aux ingénieurs, chimistes, physiciens ou même biologistes, de trouver les renseignements pouvant les intéresser. Et ceci, en un minimum d'essais et avec l'appui de logiciels informatiques de traitement statistique comme Statgraphics 3.0 d'IBM inc ou encore le système SAS (statistical analysis system) sur le réseau universitaire de l'UQTR. Nous verrons dans ce chapitre, trois moyens intéressants qui sont le screening, le plan factoriel et les surfaces de réponses. Mais en attendant, nous allons nous pencher sur des notions plus générales de méthodologie.

3.1.1. Les variables indépendantes et dépendantes :

Lors de l'élaboration d'un plan expérimental de type Plackett-Burman, factoriel ou factoriel fractionné, il est nécessaire d'établir un tableau récapitulatif non-exhaustif des variables dépendantes et indépendantes.

Dans notre cas, il s'agira de l'ensemble des facteurs qui joue un rôle dans la réaction d'oxydation catalysé par les espèces ruthéniques. Il pourra s'agir de la température, de la quantité de catalyseur, de la nature du co-oxydant utilisé ou encore du type de montage, en particulier lors de la réalisation d'une réaction chimique. Cette étape est extrêmement importante et il est fondamental d'y consacrer une bonne partie du

temps dans la lecture bibliographique, car elle détermine par la suite le type de design.

3.1.1.1. Les variables indépendantes :

Ce sont celles qui vont être fixées par l'expérimentateur, dans notre design, il s'agira de :

- la température
- le type de catalyseur
- la quantité d'anti-complexant (Diméthyl-Formamide)
- la consistance
- le temps de réaction
- le type de co-oxydant

3.1.1.2. Les variables dépendantes :

Il s'agit des variables qui vont être mesurées par l'expérimentateur, durant ou à la fin de l'essai. Il pourra être question de :

- a) la quantité de C=O formé
- b) la quantité de COOH généré
- c) la chute de rendement
- d) la variation de la blancheur ISO

e) la variation de la coordonnée b^*

mais nous pourrions également considérer des réponses comme l'ensemble des propriétés papetières (longueur de rupture, indice de déchirure, indice d'éclatement ..).

Toutefois les réponses a), b), c) représentent des observations de type chimie analytique car nous essayons avant tout de modifier chimiquement la lignine.

3.1.2. L'erreur expérimentale :

Elle est omniprésente et il faut naturellement en tenir compte. Cependant, on peut distinguer 2 types d'erreurs expérimentales, une dite "aléatoire", l'autre dite "systématique". La différence est très faible mais une erreur systématique pourra être créée par un certain type de matériel ou même un certain opérateur. Alors qu'une erreur aléatoire correspondra à la différence numérique apparue entre 2 essais. Sa moyenne doit être nulle et sa distribution suit généralement une normale Gaussienne.

3.1.3. L'erreur standard :

Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S_y = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

avec

S_y : erreur standard sur la moyenne de la réponse y

σ : erreur standard de la variable dépendante y pour un seul essai

n : nombre d'essais répétés pour obtenir y moyen

Cette équation montre bien qu'il n'est pas nécessaire de répéter un très grand nombre d'essais pour obtenir S_y et le contraire peut même entraîner une perte de temps et d'argent.

3.1.4. Nombre de variables indépendantes :

Il peut varier dans de grandes proportions mais il faut toutefois remarquer qu'une étude statistique complète ne pourra être envisagée qu'avec un faible nombre de variables indépendantes. Il sera impossible d'étudier les effets de chaque variable pour un design à 40 variables indépendantes.

3.1.5. Prédiction du comportement dans un prochain plan :

La précision et la qualité de cette prédiction variera avec le nombre, le type de facteurs et la taille du plan expérimental. Cependant, chaque plan devrait fournir un modèle qui permettrait une prédiction du comportement d'un futur plan.

3.1.6. Plan général de l'étude :

3.1.6.1. Le screening :

Dans un premier temps, il est important d'opérer une étape dite de "screening", qui permet de reconnaître les facteurs importants parmi un certain nombre de variables indépendantes.

Nous avons tout d'abord édifier une liste des variables indépendantes (exemple : la température, la consistance, ...) provenant en partie de la littérature. Puis, il a été nécessaire de repérer parmi ces variables, lesquelles pourraient affecter réellement notre réaction d'oxydation, c'est-à-dire repérer les variables importantes du système chimique d'oxydation. Cette opération entraîne l'élaboration de mécanismes

réactionnels possibles agissant sur la réaction. Elle permet donc la compréhension mais aussi la génération d'hypothèses sur les réactions inter ou intra moléculaires des constituants du bois avec les agents d'oxydation.

Cette étape de screening permet l'identification des variables indépendantes réellement importantes. Le design le plus employé pour cette étape est de type Plackett-Burman.

Plackett et Burman (38) en 1946 ont conçu un plan factoriel fractionné à 2 niveaux et à k variables dont la particularité était de comporter un nombre d'expériences N égal à $k+1$. Il est toutefois nécessaire à ce que N soit un multiple de 4. Ceci n'empêche pas aux utilisateurs d'un tel screening d'effectuer des plans comprenant nécessairement 3, 7 ou 11 variables car les lignes produites en trop par le plan permet l'évaluation de l'erreur sur les effets, mais nous verrons cela de manière plus précise un peu plus loin dans le chapitre. Les objectifs de ce design étaient d'estimer les effets principaux avec un maximum de précision possible, pour un nombre d'essais égal à $k+1$. Lorsque N est une puissance de 2, le design de type Plackett-Burman n'est autre qu'un plan fractionné classique à 2 niveaux.

Pour construire un design de type Plackett-Burman à k variables indépendantes (V_k), on sélectionne une ligne comportant les niveaux codés en (-1) et (+1) et le nombre de (+1) doit être égal à $(k+1)/2$ et le nombre de (-1) égal à $(k-1)/2$. Cette rangée constitue alors la première ligne du plan. Pour construire le reste du plan, il suffit alors d'opérer à une rotation de la dernière colonne vers la première et ainsi de suite pour les autres lignes. La dernière ligne est constituée de (-1) et complète ainsi la construction du plan.

Afin de mieux comprendre la conception d'un tel plan, nous allons appliquer la méthode dans le cas où k égal 7. Il y aura donc dans ce cas un nombre d'expériences N égal à 8. Le nombre de (+1) sera de 4 et de (-1) de 3. On prend alors par exemple la première ligne génératrice suivante, (+1), (+1), (+1), (-1), (+1), (-1), (-1) ou encore le plan suivant (tableau 3.1) après les rotations effectuées:

Les tableaux généraux des designs à 6, 7 et 8 variables sont représentées à la figure 3.1. L'exécution de 12 à 20 essais entraîne évidemment une diminution importante de l'information recueillie, toutefois ce plan n'est là qu'en partie pour cerner les variables indépendantes vraiment importantes. On peut toutefois remarquer que pour 6 ou 7 variables, le fait de concevoir un plan pour 11 variables permet d'avoir un degré de liberté de 5, ceci afin de pouvoir évaluer l'erreur sur les effets et augmenter la précision du jugement.

VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6	VI7
+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1
+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1
+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Tableau 3.1: Design général du Plackett-Burman

Le codage des facteurs est (+) pour le niveau supérieur et (-) pour le niveau inférieur. Ainsi par exemple, une température pourra avoir les valeurs de 10 ou 100 °C. Il suffit

Colonnes des variables du design

Effets

Essai	Moyenne	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
9	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
11	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
12	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
13	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
14	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
15	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
16	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1

Figure 3.1: Plan factoriel fractionné pour 6,7 ou 8 variables pour un tamisage de type Plackett-Burman.

alors de suivre le plan en prenant soin d'effectuer les essais dans le désordre ceci afin de diminuer le risque de répéter une même erreur. Par exemple, pour un plan à 6 facteurs (VI1 à VI6), 12 essais sont nécessaires (cf tableau 3.2), (la construction du plan est faite pour 11 variables, ceci afin de pouvoir déterminer l'erreur entachante l'évaluation des effets).

Prenons un exemple avec le système suivant:

VI_i : variables indépendantes du système ($1 \leq i \leq 6$).

Essai	Σ	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6	X7	X8	X9	X10	X11	Y
1	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	896,4
2	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	372,6
3	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	642,4
4	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	248,8
5	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	846,9
6	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	340,9
7	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	914,8
8	+	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	529,3
9	+	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	614,7
10	+	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	375,1
11	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	522,4
12	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	852,4

Tableau 3.2: Exemple de calcul d'un Plackett-Burman

X₇ à X₁₁ : colonnes permettant le calcul de l'erreur sur le calcul des effets.

VI1 : type de catalyseur, 40 mg de (-) RuCl₃ ou de (+) cis(bpy)₂•2RuCl₂•2H₂O

VI2 : quantité de diméthylformamide, (-) 10 ml, (+) 100 ml.

VI3 : type de co-oxidant, (-) NaIO₄, (+) NaOCl.

VI4 : température réactionnelle, (-) 25 °C, (+) 80 °C.

VI5 : consistance, (-) 1%, (+) 2%.

VI6 : temps de séjour, (-) 1 heure, (+) 3 heures.

Y : concentration moyenne en carbonyles (mmoles/ kg), réponse du système.

À ce stade, les expériences ont été effectuées, compilées et sont prêtes à être analysées. Il s'agit avant tout de calculer les effets (E_{f_i}) pour chacune des variables indépendantes en effectuant l'opération:

$$E_{f_i} = \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{12} \times (\pm 1) \times Y_i$$

on obtient ainsi le tableau 3.3.

Essai	Σ	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6	Y
1	+	+	+	-	+	+	+	896,4
2	+	+	-	+	+	+	-	372,6
3	+	-	+	+	+	-	-	642,4
4	+	+	+	+	-	-	-	248,8
5	+	+	+	-	-	-	+	846,9
6	+	+	-	-	-	+	-	340,9
7	+	-	-	-	+	-	+	914,8
8	+	-	-	+	-	+	+	529,3
9	+	-	+	-	+	+	-	614,7
10	+	+	-	+	+	-	+	375,1
11	+	-	+	+	-	+	+	522,4
12	+	-	-	-	-	-	-	852,4
Effets	596,4	-165,8	64,44	-295,9	79,2	-100,7	168,8	

Tableau 3.3 : Calcul des effets des variables d'un Plackett-Burman

Pour calculer l'erreur sur les effets (E_{r_i}) que nous avons calculé ultérieurement, on utilise les effets calculés à partir des colonnes X7 à X11. En effet ces colonnes ne représentent pas des variables propres mais elles permettent justement l'évaluation de l'erreur. On peut ainsi évaluer la valeur minimum significative pour chaque effet (min) et ceci à partir du tableau 3.4 qui nous montre les effets calculés sur les colonnes X7 à X11.

Essai	X7	X8	X9	X10	X11	Y1
1	-	-	-	+	-	896,4
2	-	-	+	-	+	372,6
3	-	+	-	+	+	642,4
4	+	-	+	+	-	248,8
5	-	+	+	-	+	846,9
6	+	+	-	+	+	340,9
7	+	-	+	+	+	914,8
8	-	+	+	+	-	529,3
9	+	+	+	-	-	614,7
10	+	+	-	-	-	375,1
11	+	-	-	-	+	522,4
12	-	-	-	-	-	852,4
Effets (Ef)	-187.21	-76.35	-17.08	-1.94	20.56	

Tableau 3.4: Calcul des effets dus à l'erreur d'un Plackett-Burman

$p = 12$, correspond au nombre d'essais effectués.

$q = 6$, représente le nombre de variables indépendantes (X1 à X6 inclus).

$n = (p-q-1)$, on soustrait 1 pour le degré de liberté qu'occupe la moyenne.

$n = 5$, est le degré de liberté du système, aussi appelé df.

$$Er_f = \sqrt{\frac{1}{n} \times \sum_{i=7}^{11} Ef_i^2}$$

Er_f = erreur sur les effets déterminé à partir des effets des colonnes 7 à 11, dans notre exemple, $Er_f = 91.20$.

$$[\text{min}] = t * Er_f \text{ avec } t \text{ la constante du T test que l'on peut lire à la table 1.}$$

[min] = valeur minimum en valeur absolue pour que l'effet d'une variable soit significative

Pour notre système, on lit la valeur de t à la table 1, dans notre cas, t est de 2.57 pour un degré de signification de 95%. Nous obtenons alors après calcul une valeur de [min] égale à 234.41. Pour un degré de signification de 90%, la valeur de [min] serait de 183.32 car t serait égal à 2.01 d'après la table 1, ce qui n'entraîne pas de modifications majeures dans notre interprétation.

Tous les facteurs qui possèdent des effets, en valeur absolue, supérieurs à cette valeur minimum (min) sont alors statistiquement significatifs. Dans notre cas, en consultant le tableau 3.3, on peut remarquer que seule la variable indépendante type de co-oxydant va faire varier la concentration en carbonyles de manière significative.

En répétant ce type d'opération, nous pouvons tirer d'un système complexe, un certain nombre de variables réellement importantes. Dans le chapitre IV, nous ne reviendrons pas sur la marche des calculs opérée mais nous n'y verrons que les résultats.

3.1.6.2. Le plan factoriel :

Nous avons employé un design expérimental de type factoriel 2^3 avec un certain nombre de répétitions au centre. Dans un tel type de design, chaque facteur est mesuré à deux niveaux qui sont codés de la manière suivante, (-1) quand le facteur est à son niveau inférieur et (+1) à son niveau supérieur.

Le traitement des données s'est effectué à l'aide du programme de gestion statistique Statgraphics 3.0 et d'une vérification à l'aide du programme SAS sur le réseau de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Il nous a permis de calculer des équations représentant le système étudié.

Le programme munie des données nous a déterminé:

- le tableau d'analyse de la variance contenant l'ensemble des tests tels le R^2 , le F test mais aussi le F_0 test("Lack of fit") qui permet de savoir si le modèle décrit avec exactitude les données, seront tous expliqués ci-après.
- les coefficients de régression munis de leurs erreurs estimées à partir de σ^2 (variance due à l'erreur).
- les effets pour chacune des variables
- des équations de surface de réponse

Nous ne nous attarderons pas sur des explications complémentaires sur le design bien connu de type factoriel à 3 variables, 2 niveaux et centré, car l'ensemble de ces notions sont décrites soigneusement dans le livre de André I. Khuri et John A. Cornell (38).

3.1.6.3. Procédure d'analyses des résultats statistiques:

Le logiciel Statgraphics tout comme le système SAS détermine à partir des données expérimentales, le tableau d'analyse de la variance pour chacun des modèles. Pour sélectionner les modèles, nous avons considéré plusieurs facteurs de base de l'analyse statistique qui se trouvent dans ce tableau. En voici, quelques-uns dans leurs ordres d'importances:

- 1) le coefficient R^2 qui représente la variation totale entre les valeurs des essais et celles provenant du modèle ajusté. Généralement, il est exprimé de la manière suivante :

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$$

avec

SCR :somme des carrés de la régression

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - Y)^2$$

\hat{y}_i : réponses calculées d'après la régression

Y : moyenne des réponses observées

N : nombre total d'observations

SCT :somme des carrés totaux

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - Y)^2$$

y_i : réponses observées

SCE :somme des carrés des écarts

$$\text{SCE} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2$$

e_i^2 : écart ou résiduel

Nous considérerons que les modèles seront réellement intéressants lorsque le coefficient R^2 sera supérieur ou égal à 0.95, toutefois nous présenterons dans nos résultats l'ensemble des modèles obtenus même pour des R^2 inférieurs.

2) le deuxième critère que nous avons utilisé, est celui du F test. Celui-ci permet d'avoir une représentation de la qualité globale de la régression. Il est défini de la manière suivante :

$$F = \frac{\text{MSCR}}{\text{MSCE}}$$

avec:

MSCR: moyenne de la somme des carrés de la régression.

$$\text{MSCR} = \frac{\text{SCR}}{(N-p)}$$

p : coefficient représentant le nombre de paramètres estimés pour la régression, sa valeur est liée au modèle suivant que les paramètres font intervenir un modèle linéaire, quadratique ou encore utilisant les produits d'une interaction entre variables.

MSCE: moyenne de la somme des carrés des écarts ou encore variance due à l'erreur (σ^2).

$$\text{MSCE} = \frac{\text{SCE}}{(N-p)} = \sigma^2$$

Une fois le coefficient F calculé, il faut la comparer à une valeur tabulée ($F_{\alpha,p-1,N-p}$) à la table 2, avec α le degré de signification que l'on désire. Cette comparaison doit se faire pour chacun des types de modèles de régression (linéaire, quadratique et interaction).

Si F calculé >> F tabulée il existe bien une relation R(x,y)

3) le troisième facteur qu'il faut alors considérer est le test F_0 du "Lack of fit" ou encore test de non linéarité. En effet, il est toujours possible de mettre en doute le modèle du 1^{er} degré car il existe peut-être une courbure éventuelle à partir des points obtenus. C'est pourquoi, il est nécessaire de répéter plusieurs fois des mesures y_i pour un même niveau i des variables x_i . On montre alors que:

$$\text{SCE} = \text{SCE}_{EP} + \text{SCE}_{NL}$$

SCE_{EP} : somme des carrés des écarts due à l'erreur pure et définit comme suit,

$$\text{SCE}_{EP} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} (y_{ij} - Y_j)^2$$

$$\text{MSCE}_{EP} = \frac{\text{SCE}_{EP}}{(N-n)}$$

avec

m_j : nombre de répétitions effectuées au niveau j du plan.

n : nombre de points distincts du design ($n > p$).

y_{ij} : réponses observées aux coordonnées i, j des essais.

Y_j : moyenne des m_j observations au point j du plan.

SCE_{NL} : somme des carrés des écarts due à la non linéarité et qui est égale à,

$$SCE_{NL} = \sum_{j=1}^n m_j (\hat{y}_j - Y_j)^2$$

$$MSCE_{NL} = \frac{SCE_{NL}}{(n-p)}$$

avec Y_j la moyenne des m_j observations au point j du plan.

Le F_0 test qui caractérise la non-linéarité est alors égal à :

$$F_0 = \frac{MSCE_{NL}}{MSCE_{EP}}$$

De la même manière que pour le F test, il nous faut comparer la valeur déterminée de F_0 avec cette fois la valeur calculée du F test. Si F_0 calculé est supérieur au F calculé alors on rejette l'hypothèse qui prétend que le modèle décrit avec exactitude les données.

Les modèles choisis, décrivant au mieux les résultats que nous avons obtenus seront représentés par leurs équations de surfaces de réponses. Ceci est vrai dès qu'il s'agit de modèles polynomiaux à 2 ou plus de 2 variables explicatives, dans notre cas, il s'agira de 3 variables indépendantes. Les équations seront alors du types:

$$S(y) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + \dots$$

avec les coefficients de la régression polynomiale b_i , b_{ij} et b_{ij} , lesquels sont calculés par les programmes Statgraphics ou SAS. Les b_i représentent les coefficients influençant la partie linéaire, les b_{ij} la partie quadratique et les b_{ij} les interactions.

Donc d'une manière générale, nous nous attarderons à exposer par la suite les principaux facteurs qui caractérisent l'analyse de la variance (R^2 , σ^2 , F test et F_0 test) et qui valident le choix que nous avons porté sur certains modèles. Ils seront accompagnés des équations de surface de réponses.

Chapitre IV

RÉSULTATS et DISCUSSION

4.1. Tamisage :

4.1.1. Mise en place du Plackett-Burman I :

Variables indépendantes choisies d'après la littérature :

VI1 : Type de catalyseur : (-) RuCl_3 (+) $\text{cis}(\text{bpy})_2 \cdot \text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Une quantité de 40 mg sera utilisée dans chacun des cas, pour finalement réaliser une comparaison massique et non stoechiométrique.

VI2 : Quantité de DMf (ml) : (-) 10 (+) 100

VI3 : Type de co-oxydant : (-) NaIO_4 (+) NaOCl

VI4 : Température (°C) : (-) 25 (+) 80

VI5 : Consistance (%) : (-) 1 (+) 2

VI6 : Temps (heure) : (-) 1 (+) 3

4.1.2. Plan d'expérience :

Il s'agit de l'ensemble des essais qui seront réalisés, ils se retrouvent par la suite codé afin de pouvoir calculer les effets. Les essais sont réalisés dans le désordre afin d'éviter l'erreur possible d'une répétition.

Au tableau 4.1 est représenté le plan des expériences réalisées.

Essais	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6
3	RuCl ₃	100	NaOCl	80	1	1
11	RuCl ₃	100	NaOCl	25	2	3
9	RuCl ₃	100	NaIO ₄	80	2	1
4	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	100	NaOCl	25	1	1
10	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	10	NaOCl	80	1	3
8	RuCl ₃	10	NaOCl	25	2	3
5	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	100	NaIO ₄	25	1	3
2	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	10	NaOCl	80	2	1
1	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	100	NaIO ₄	80	2	3
12	RuCl ₃	10	NaIO ₄	25	1	1
6	cis(bpy) ₂ RuCl ₂	10	NaIO ₄	25	2	1
7	RuCl ₃	10	NaIO ₄	80	1	3

Tableau 4.1: Plan d'expérience du Plackett-Burman I

4.1.3. Analyse des pâtes :

Les différentes pâtes ont fait l'objet d'analyses comme :

- le dosage des carbonyles
- le dosage des carboxyles
- la mesure du rendement réactionnel

Afin de faciliter la compilation et le traitement statistique, les résultats sont ramenés dans l'ordre normal comme il y est montré au tableau 4.2 suivant:

Essais	Concentration en C=O (mmoles/ kg pâte o.d)	Concentration en COOH (mmoles/ kg pâte o.d)	Chute de rendement (%)
1	896 ± 4	171 ± 7	3.67
2	373 ± 3	357 ± 6	4.54
3	642 ± 1	441 ± 6	5.96
4	249 ± 1	323 ± 1	1.28
5	847 ± 3	86 ± 6	1.5
6	341 ± 2	142 ± 2	2.65
7	915 ± 4	305 ± 5	2.43
8	529 ± 3	429 ± 4	4.00
9	615 ± 5	196 ± 2	2.54
10	375 ± 1	408 ± 7	5.56
11	522 ± 1	373 ± 8	3.11
12	852 ± 9	328 ± 3	1.49

Tableau 4.2: Résultats des analyses du Plackett-Burman I

Des essais témoins ont été réalisés sur la pâte thermomécanique sans aucun traitement chimique et constitueront l'essai 0. Notons que pour ces essais de références, nous avons obtenu une valeur de carbonyle de 102 ± 1 mmoles/ kg de pâte o.d et une valeur de carboxyles de 100 ± 2 mmoles/ kg de pâte o.d. Des duplicatas de l'ensemble des analyses seront effectués afin d'augmenter la précision des résultats.

4.1.4. Interprétation statistique des résultats du Plackett-Burman I:

Après avoir exécuter l'ensemble des calculs présentés au paragraphe 3.1.6.1, nous obtenons les résultats suivant (tableau 4.3):

Variables	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6
Effet sur les C=O	-165.8	64.4	-295.9	79.2	-100.7	168.8
Effet sur les COOH	-97.4	-63.2	183.4	32.7	-37.1	-2.37
Effet sur la chute en rendement	-0.1	-0.5	1.7	1.7	0.4	0.3

Tableau 4.3: Résultats statistiques du Plackett-Burman I

En ce qui concerne la valeur minimum acceptable pour repérer l'importance de tel ou tel effet, nous avons déterminé les valeurs minimums de significations sur les carbonyles, les carboxyles et le rendement, pour un degré de signification de 95 %. Les calculs étant similaires à ceux effectués au paragraphe 3.1.6.1. pour l'exemple donné dans l'étude d'un plan de type tamisage.

Pour les carbonyles, cette valeur a été de 234.4, pour les carboxyles 55.2 et pour la chute en rendement 1.8. En comparant ces valeurs à celles obtenues pour chacune des variables, on peut noter que pour un tel système d'oxydation, seul le type de catalyseur (VI1), la quantité de diméthylformamide (VI2) et le co-oxydant (VI3) jouent un rôle important dans la réaction. Le co-oxydant (VI3) influence la formation des carbonyles (2^{ème} ligne), le type de catalyseur (VI1), la quantité de DMF (VI2) et le co-oxydant (VI3) celui des carboxyles (3^{ème} ligne).

Afin de confirmer l'action du tétr oxyde de ruthénium, nous avons effectué l'essai n° 9 sans ajouter de trichlorure de ruthénium, nous avons obtenu alors (tableau 4.4):

Analyses	Essai 9 sans RuCl ₃	Essai 9 avec RuCl ₃
[C=O] *	988 ± 4	615 ± 5
[COOH] *	91 ± 1	196 ± 2

* mmoles/kg de pâte o.d.

Tableau 4.4: Action du tétr oxyde de ruthénium sur les carbonyles et les carboxyles

La présence de ruthénium dans le système entraîne une chute de la concentration en carbonyles. Sachant que d'après le Plackett-Burman I, le co-oxydant jouait le rôle principal dans la formation des carbonyles, cet essai montre qu'il y a eu consommation

du co-oxydant par le trichlorure de ruthénium et que la réaction de formation du tétroxyde a bien eu lieu. De plus, cela a entraîné une augmentation de carboxyles au sein de la pâte provenant de la génération de tétroxyde de ruthénium.

Enfin, pour évaluer l'effet que pouvait occasionner la présence des matières extractibles, nous avons déterminé tout d'abord la quantité de matières présentes dans la PTM par une extraction au soxhlet. La teneur en extractibles fût de 3%. Puis nous avons effectué à nouveau l'oxydation numéro 12 du Plackett-Burman I, car elle fournissait la concentration en acide carboxyliques la plus élevée, mais cette fois après avoir extraite la pâte à l'acétone. Nous avons alors obtenu les résultats suivants pour les carboxyles (tableau 4.5):

Essai 12	Avec traitement à l'acétone	Sans traitement à l'acétone
COOH (mmoles/kg)	390 ± 2	328 ± 3
C=O (mmoles/kg)	673 ± 5	852 ± 9

Tableau 4.5: Action d'un prétraitement à l'acétone

Ces résultats montrent que les matières extractibles sont nuisibles quant à l'attaque de la lignine, puisque leur présence entraîne une diminution de la concentration en carboxyles induites par le tétroxyde de ruthénium (1^{ère} ligne). Toutefois, on peut noter que leur effet n'est pas primordial car la différence observée n'est que de 62 mmoles/kg de pâte o.d. Leur action n'est donc pas majeure. Par contre pour la teneur en carbonyles, il est important de noter qu'en enlevant les matières extractibles par l'acétone, on a diminué le nombre de carbonyles produit durant la réaction, on a donc tout simplement diminuer la proportion de carbonyles en enlevant les extractibles,

lesquels sont généralement des tannins ou des acides résiniques comportant un grand nombre de fonctions carbonyle et carboxylique.

4.1.5 Mise en place du Plackett-Burman II :

Système identique au Plackett-Burman I, mis à part le type de co-oxydant.

VI1 : Type de catalyseur : (-) RuCl_3 (+) $\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VI2 : Quantité de DMf (ml) : (-) 10 (+) 100

VI3 : Type de co-oxydant : (-) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (+) H_2SO_5

VI4 : Température (°C) : (-) 25 (+) 80

VI5 : Consistance (%) : (-) 1 (+) 2

VI6 : Temps (heure) : (-) 1 (+) 3

4.1.6. Plan d'expérience du Plackett-Burman II (Tableau 4.6):

Essais	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6
3	RuCl_3	100	H_2SO_5	80	1	1
11	RuCl_3	100	H_2SO_5	25	2	3
9	RuCl_3	100	A.Perac.	80	2	1
4	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	100	H_2SO_5	25	1	1
10	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	10	H_2SO_5	80	1	3
8	RuCl_3	10	H_2SO_5	25	2	3
5	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	100	A.Perac.	25	1	3
2	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	10	H_2SO_5	80	2	1
1	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	100	A.Perac.	80	2	3
12	RuCl_3	10	A.Perac.	25	1	1
6	$\text{cis}(\text{bpy})_2\text{RuCl}_2$	10	A.Perac.	25	2	1
7	RuCl_3	10	A.Perac.	80	1	3

Tableau 4.6: Plan d'expérience du Plackett-Burman II

4.1.7. Analyse des pâtes :

De la même manière, on obtient le tableau des résultats suivant:

Essais	Concentration en C=O (mmoles/ kg pâte o.d)	Concentration en COOH (mmoles/ kg pâte o.d)	Chute de rendement (%)
1	877 ± 13	265 ± 3	4.95
2	790 ± 14	128 ± 3	8.62
3	810 ± 3	112 ± 4	2.05
4	911 ± 4	81 ± 1	3.62
5	992 ± 5	100 ± 3	0.48
6	743 ± 4	148 ± 2	2.75
7	1075 ± 5	92 ± 2	3.42
8	971 ± 7	93 ± 4	4.28
9	322 ± 5	169 ± 2	6.65
10	1051 ± 3	168 ± 4	5.32
11	772 ± 4	100 ± 7	7.13
12	579 ± 6	100 ± 4	2.07

Tableau 4.7: Résultats des analyses du Plackett-Burman II

Des essais témoins ont été réalisés sur la pâte thermomécaniques sans aucun traitement chimique et constitueront l'essai 0. Notons que pour cet essai de référence, nous avons obtenu une valeur de carbonyle de 102 ± 1 mmoles/ kg de pâte o.d et une valeur de carboxyles de 100 ± 2 mmoles/ kg de pâte o.d., tel que mentionné au point 4.1.3. après le tableau 4.2.

4.1.8. Interprétations statistiques des résultats du Plackett-Burman II:

On obtient le tableau 4.8 des effets suivant :

Variables	VI1	VI2	VI3	VI4	VI5	VI6
Effet sur les C=O	139.0	-87.8	119.5	-7.2	-157.0	263.6
Effet sur les COOH	37.3	16.1	-32.0	51.5	41.6	13.5
Effet sur la chute en rendement	0.02	-0.26	1.78	1.78	2.91	-0.03

Tableau 4.8: Résultats statistiques du Plackett-Burman II

De la même manière que dans le plan I, on évalue les valeurs minimales acceptables pour chacune des variables mises en jeu. Dans ce cas, on a déterminé une valeur pour les carbonyles de 199.5, celle des carboxyles est de 58.5 et pour le rendement de 2.77. En comparant ces valeurs à celles que nous avons eu, on peut noter que seul le temps (VI6) et la consistance (VI5) influencent la formation des carbonyles et la chute de rendement.

4.1.9. Conclusions suite aux deux Plackett-Burman :

Le tétr oxyde de ruthénium génère bien des acides, puisque l'on observe une différence bien marquée entre les essais avec et sans trichlorure de ruthénium ajouté. Les facteurs qui semblent être les plus intéressants sont d'une part le choix du co-oxydant, d'autre part le choix du catalyseur et enfin la quantité de diméthylformamide. L'acide peracétique et l'acide de Caro influencent trop fortement le rendement du fait de leurs pH réactionnaux proche de 2 et sont donc à éviter. L'hypochlorite de sodium est un agent chimique en voie de disparition car sa spécificité d'attaque n'est pas assez grande. Il existe trop de réactions secondaires entre les ions hypochlorite(ClO^-) et la lignine, en particulier des réactions de substitutions électrophiles sur les cycles aromatiques qui conduit à des composés de type chloro-lignine. Le métapériodate de sodium semble être le co-oxydant le plus intéressant, d'une part pour son faible pH acide en phase aqueuse de 4.5, mais il entraîne également immédiatement la

formation de groupements quinoniques qui pourront être éventuellement brisés par une séquence au peroxyde. Il crée des groupements aldéhydes sur la cellulose et ceci sans détériorer les propriétés mécaniques, voire même en les améliorant.

Enfin, sachant qu'il ne nous était pas possible de distinguer l'efficacité de chacun des deux catalyseurs, nous avons décidé de commencer dans un premier temps par étudier le tétrouxyde généré à partir du chlorure de ruthénium et non du complexe bipyridinique.

Au vue de ces résultats, nous avons décidé de réaliser dans un second temps, un plan factoriel à 2 niveaux, centré, utilisant le couple d'oxydation suivant ($\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$) afin de déterminer une surface de réponse et éventuellement, chercher à se diriger vers un minimum de réversion, sur la pâte blanchie, s'il y a lieu. Le diméthylformamide jouant un rôle mais encore mal cerné.

4.2. Le plan factoriel :

4.2.1. Mise en place d'un plan factoriel centré à 2 niveaux et 3 variables :

Les 3 variables indépendantes choisies ont été :

- a) la quantité de RuCl_3 ajoutée (en mg)
- b) la quantité de diméthylformamide (en ml)
- c) la quantité de NaIO_4 (en g)

pour les conditions suivantes :

- 1 heure de réaction

- température du bain thermostaté à 25°C

- consistance du milieu de 1%

lesquelles nous ont simplifié les opérations expérimentales car celles-ci n'apparaissent pas jouer un rôle fondamentale d'après les Plackett-Burman ultérieurs. Ce plan d'expérience (cf Tableau 4.9) a été incluse au sein d'une suite de traitement qui sont représentée à la figure 4.1.

Ordre	Essais	RuCl ₃ (mg)	DMF (ml)	NaIO ₄ (g)
1	3	0	10	4
2	11	2.5	5	8
3	9	2.5	5	8
4	4	5	10	4
5	10	2.5	5	8
6	8	5	10	12
7	5	0	0	12
8	2	5	0	4
9	1	0	0	4
10	12	2.5	5	8
11	6	5	0	12
12	7	0	10	12

Tableau 4.9: Plan d'expérience du plan factoriel

Un comparatif entre ce plan et les précédents qui constituaient le Screening pourrait être dresser de la manière suivante. Les Plackett-Burman nous ont permis d'aller chercher les informations générales sur la réaction d'oxydation, c'est-à-dire les variables les plus importantes pour un système chimique posé. Mais les plans de

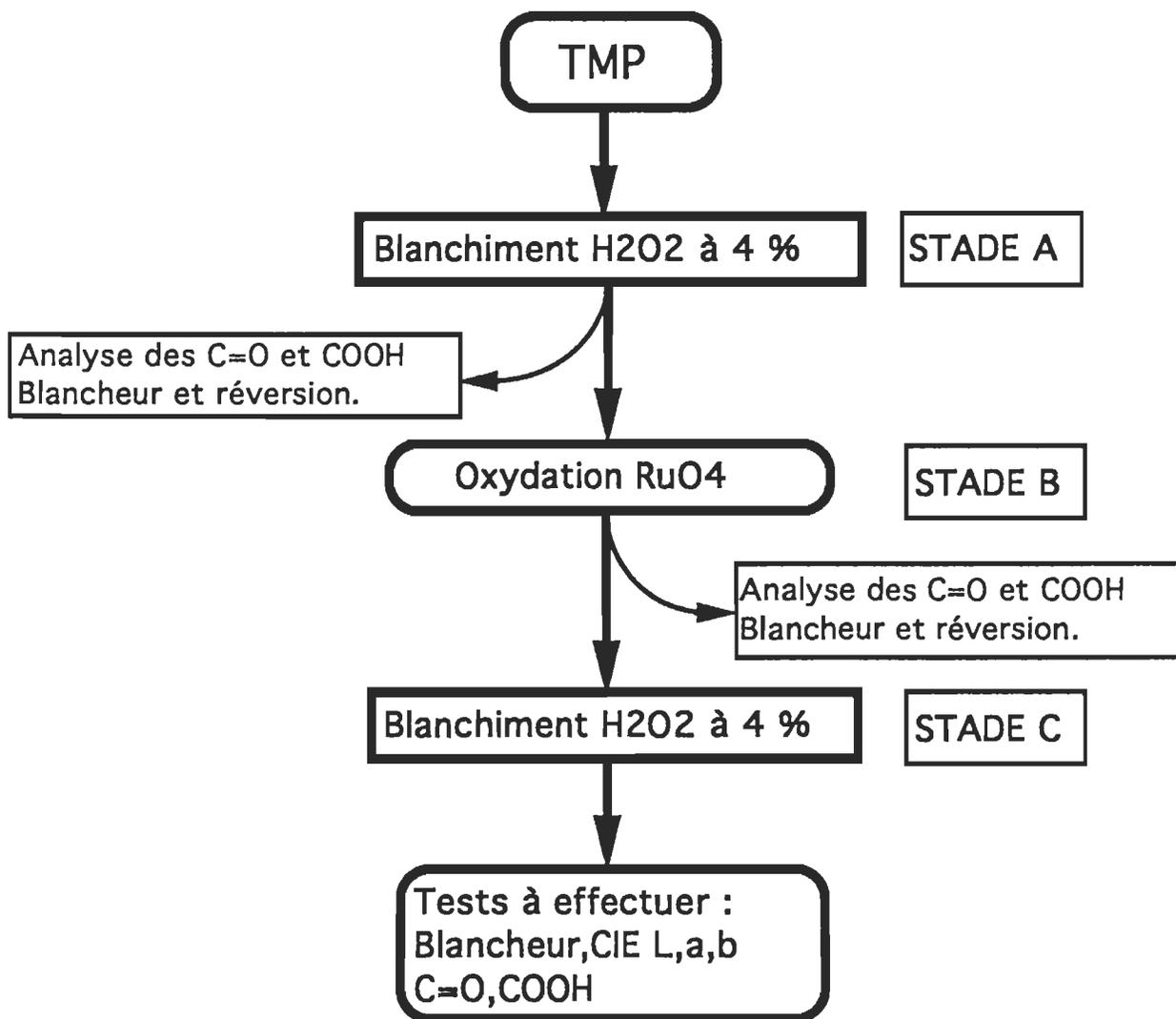


Figure 4.1 : Principe des opérations effectuées sur la PTM durant le plan factoriel.

tamissage comme le Plackett-Burman ou le Box-Benken ne peuvent fournir toutes les informations car ils ont été construits pour ne fournir qu'un certain type de renseignements, séparer les variables importantes de celles qui ne le sont pas. Aussi, la tâche qui revient aux plans factoriels est d'évaluer des équations de modèles faisant intervenir justement ces variables. L'objectif est donc totalement différent mais l'un ne va pas sans l'autre dans une étude où le nombre d'inconnu est relativement important.

- 1) un premier stade de blanchiment au peroxyde à 4 % (stade A) a été effectué sur la pâte écrue, ceci afin de nous permettre de travailler avec des blancheurs de départ plus élevées. En effet, en utilisant du métapériodate de sodium comme co-oxydant dans la suite des opérations, il y aura un jaunissement de la pâte dû aux ions IO_4^- qui génèrent des quinones. De plus, cette étape va former des stilbènes qui seront ensuite oxydés par RuO_4 .
- 2) le deuxième stade (stade B) correspondra directement à notre plan d'expérience.
- 3) enfin un dernier blanchiment au peroxyde à 4% (stade C) pour briser les éventuels complexes formés par le tétraoxyde de ruthénium ou encore briser les structures quinoniques formées par les ions IO_4^- . De plus, pour savoir si la pâte une fois blanchie était stable, il nous fallait la blanchir en fin d'opérations.

Durant chacune des étapes, nous avons analysé la pâte au niveau chimique, par des dosages massiques de carboxyles, carbonyles, mais nous avons aussi effectué l'ensemble des tests optiques comme la blancheur et les coordonnées L^* , a^* et b^* . Toutes ces mesures représentent nos variables dépendantes qui vont nous permettre de dresser les modèles statistiques.

4.2.2. Modèles statistiques obtenus à partir du plan factoriel :

4.2.2.1. Modèles sur les carbonyles :

1) Après le stade B:

L'analyse du test de Fisher nous donne le tableau suivant :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	113616	112.6
Quadratique	1	245.248	0.729
Interactions	3	935.101	0.927

Tableau 4.10: Modèle sur les carbonyles après le stade B, $R^2=0.988$

Le $F_{\text{tabulé}}$ ($F_{\text{tabulée}} = F_{0,05, 3, 4}$, lue en annexe à la table 2) pour la partie linéaire et pour la partie due aux interactions est égal à 6.59, donc il y a bien une relation de corrélation avec la régression linéaire. En ce qui concerne la partie quadratique, le $F_{\text{tabulé}}$ est de 7.71, ce qui montre qu'elle n'est pas significative.

Le F_0 est de 2.881 ce qui est inférieur à 112.6 donc le modèle obtenu décrit avec exactitude les données expérimentale. Le F_0 comme le T test permettent de vérifier si le modèle du premier ordre traduit véritablement les données obtenues.

On obtient alors la relation suivante reliant la concentration en carbonyles en mmoles/kg de pâte o.d à la quantité en gramme de métapériodate de sodium ajoutée dans le réacteur.

$$[C=O]_B = 120 (\pm 26) + 30 (\pm 3) * [NaIO_4]$$

Une représentation graphique de ce modèle ainsi que des points expérimentaux est donnée à la figure (4.2).

Le modèle nous montre que plus la quantité de métapériodate de sodium utilisée durant la réaction d'oxydation est importante plus la concentration en carbonyles au sein de la pâte est importante. Ceci était à prévoir car les ions IO_4^- sont susceptibles de créer des groupements quinoniques et aldéhydiques sur la lignine et la cellulose. On peut également noter que le domaine de variation du modèle englobe la plupart des points expérimentaux mis à part un des points centraux. Celui-ci d'ailleurs va se répéter par la suite pour les autres propriétés analysées. Afin de faciliter la lecture des graphiques nous nous permettrons de donner dans chacun de ceux-ci, la valeur pour la TMP non traitée. Pour les carbonyles, celle-ci est de 106 ± 2 mmoles/kg de pâte o.d.

2) Après le stade C:

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	22142	6.647
Quadratique	1	3333.03	3.002
Interactions	3	3307.11	0.993

Tableau 4.11: Modèle sur les carbonyles après le stade C, $R^2 = 0.866$

Avec un F tabulé de 6.59, on peut remarquer que le modèle linéaire est encore une fois significatif. De plus on obtient un F_0 de 0.306, ce qui prouve que le modèle est exact. De la même manière, on obtient l'équation de la surface de réponse liant la concentration en carbonyle en fonction des autres variables.

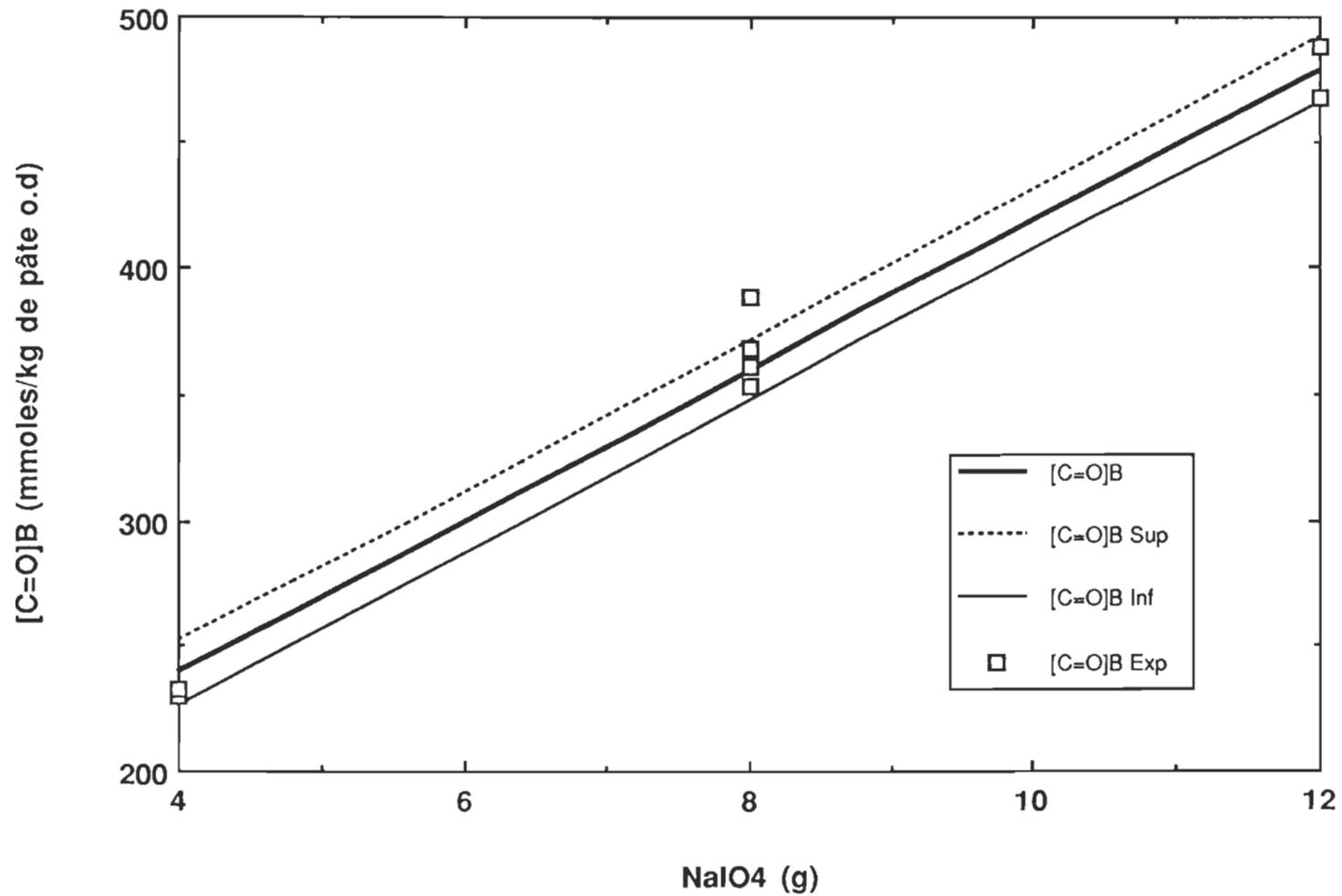


Figure 4.2 : Modèle de la variation de la concentration en carbonyle versus la quantité de $NaIO_4$, après le stade B.

$$[C=O]_C = 242.25(\pm 47.12) + 53.34(\pm 5.10)*[NaIO_4]$$

Une représentation de ce modèle est donnée à la figure (4.3).

Au vu du graphique, on peut remarquer que la réaction de blanchiment au peroxyde a fonctionné de part la chute de la concentration en carbonyle dans la pâte. En effet, nous passons d'une concentration en C=O de 480 (± 4) mmoles/ kg de pâte o.d. à une autre de 295 (± 6) mais la encore, plus on augmente la quantité de métapériodate de sodium et plus les carbonyles sont produits. Ceci montre en fait la limitation de la réaction de blanchiment au peroxyde vis-à-vis des groupements carbonyles.

Le peroxyde les a transformé en groupements carboxyles mais seulement une certaine quantité, car nous conservons un coefficient directeur directement proportionnel au métapériodate de sodium. Pour vérifier si notre séquence de blanchiment a été parfaitement efficace, nous construirons un modèle faisant intervenir le résiduel en peroxyde d'hydrogène.

4.2.2.2. Modèles sur les carboxyles :

1) Après le stade B :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	691.630	6.733
Quadratique	1	0.601	0.0176
Interactions	3	12.370	0.120

Tableau 4.12: Modèle sur les carboxyles après le stade B, $R^2=0.8372$

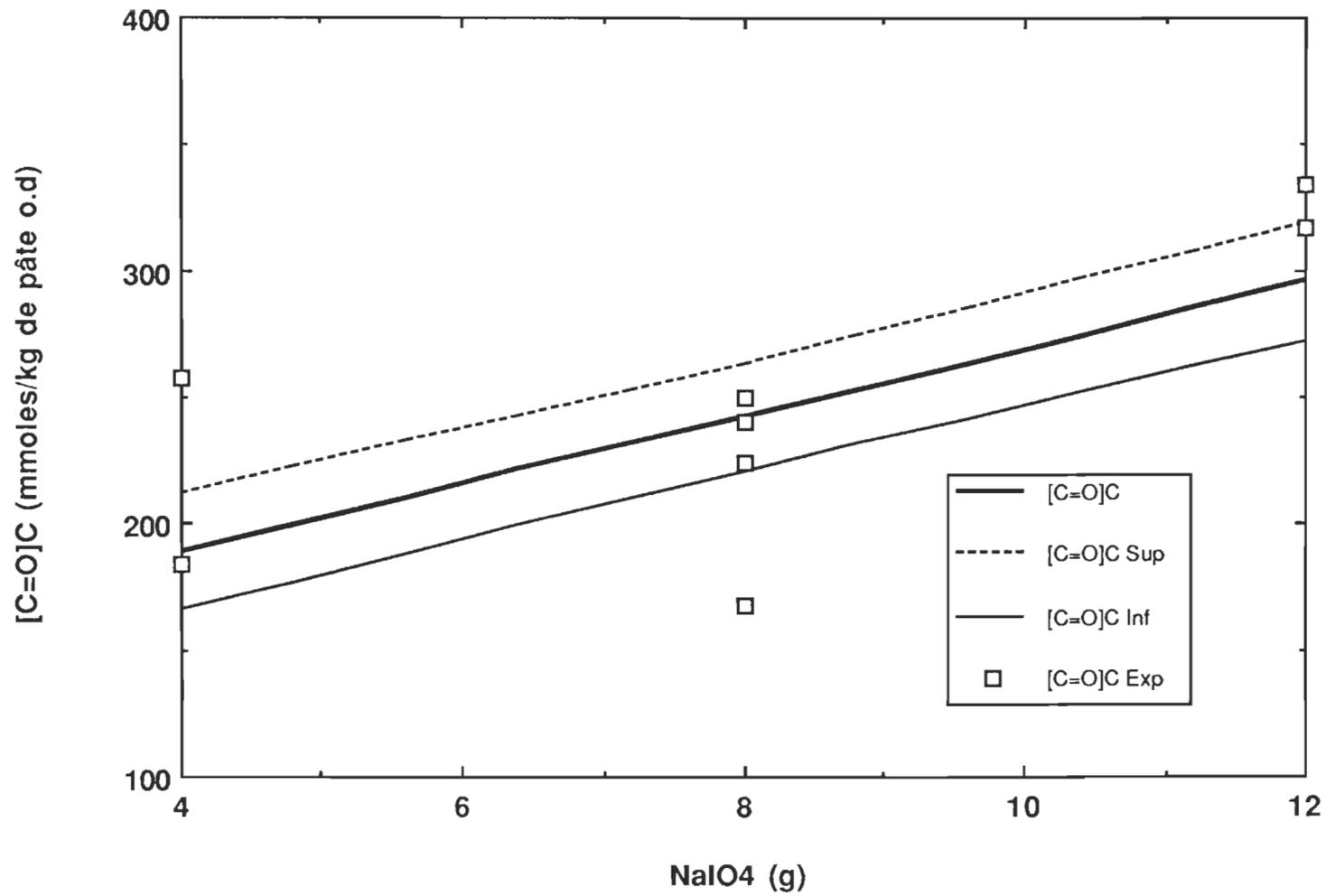


Figure 4.3 : Modèle de la variation de la concentration en carbonyle versus la quantité de $NaIO_4$, après le stade C.

Encore une fois, seule la partie linéaire est significative et avec un F_0 de 0.275, le modèle est exact. En voici l'équation :

$$[\text{COOH}]_B = 142.55(\pm 8.27) + 1.96(\pm 0.89)*[\text{NaIO}_4]$$

Une représentation de cette équation est réalisée à la figure (4.4).

Le métapériodate de sodium s'avère être le principal facteur de la production des groupements carboxyles durant la réaction d'oxydation. Ceci va à l'encontre de notre hypothèse qui était que le tétr oxyde de ruthénium, c'est-à-dire la quantité de trichlorure de ruthénium, générerait des carboxyles sur la pâte pendant la phase B. On peut supposer qu'il y a peut-être un problème de cinétique chimique entre la formation du tétr oxyde de ruthénium par les ions IO_4^- et l'attaque directe de ces ions sur la pâte, ce qui entraînerait principalement le jaunissement de la pâte due à la formation des quinones par l'ion métapériodate.

2) Après le stade C :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	362.140	8.301
Quadratique	1	3.360	0.231
Interactions	3	23.458	0.538

Tableau 4.13: Modèle sur les carboxyles après le stade C, $R^2=0.8699$.

La partie linéaire reste encore une fois la plus importante et le modèle décrit avec exactitude les données expérimentale car le F_0 est de 2.655. L'équation du modèle est la suivante :

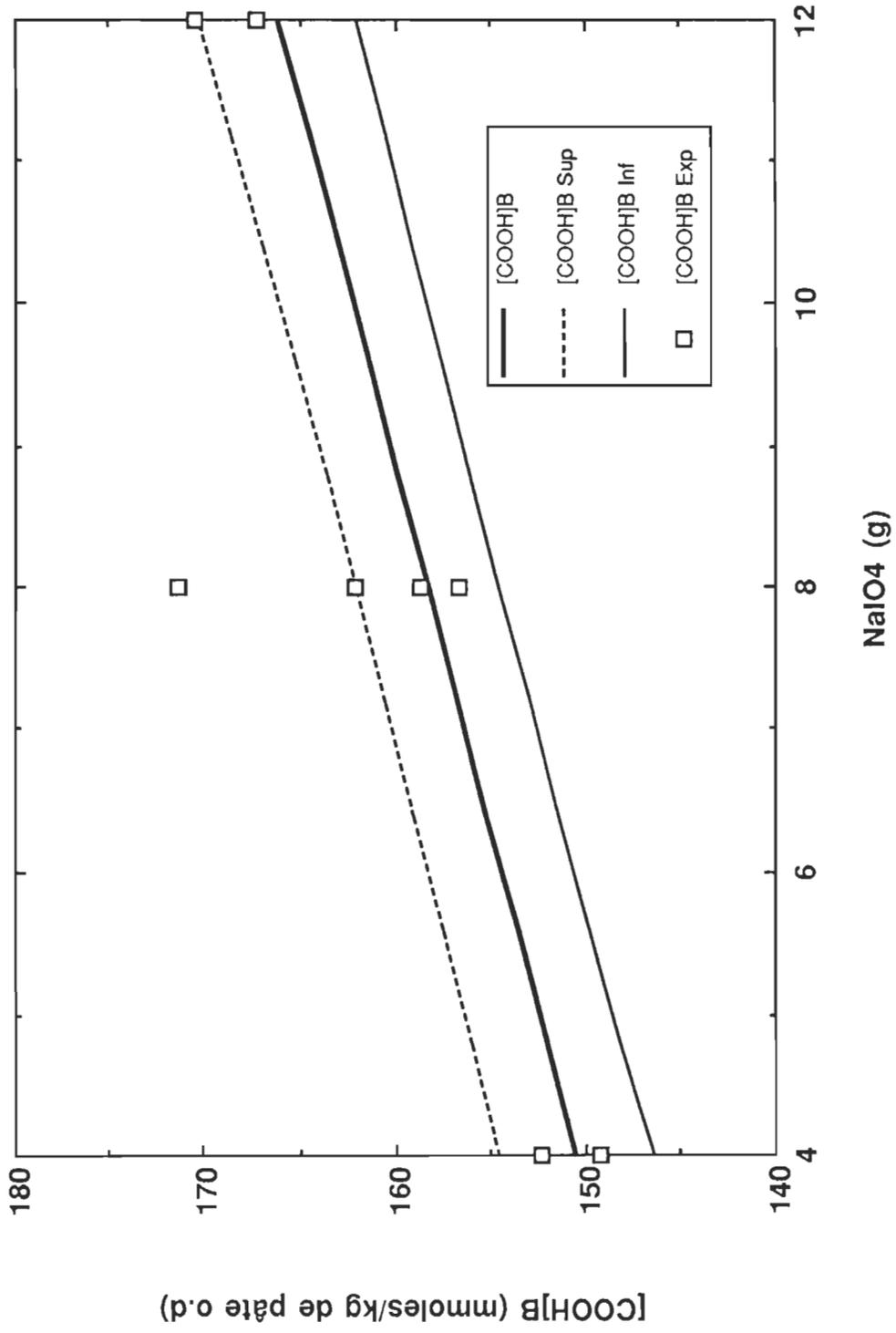


Figure 4.4 : Modèle de la variation de la concentration en carboxyle versus la quantité de NaIO_4 , après le stade B.

$$[\text{COOH}]_C = 198.10(\pm 5.392) + 2.41(\pm 2.28)*[\text{RuCl}_3]$$

Le graphique de cette fonction se trouve à la figure (4.5).

L'analyse statistique montre dans ce cas que la principale cause de la production des carboxyles est le RuCl_3 . La production y est faible mais toutefois significative. On peut supposer que le tétroxyde a synthétisé des intermédiaires réactionnels durant la phase B et que ceux-ci ont été décomposés en fonctions acides pendant le blanchiment. Il est donc responsable de la production d'une partie des acides formés durant le blanchiment, mis-à-part le peroxyde d'hydrogène lui-même. En effet, après le stade B, nous n'avons pas remarqué que le tétroxyde de ruthénium produisait les acides carboxyliques, or, après le stade C, alors que le peroxyde est incapable de briser les structures aromatiques en fonctions carboxyliques, on voit apparaître le facteur RuCl_3 dans l'équation du modèle. Si RuCl_3 est directement lié à la production d'acides dans le stade C, cela prouve qu'il a modifié certaine structure durant le stade B puisqu'il n'est pas présent dans le stade de blanchiment.

4.2.2.3. Résultats sur les propriétés optiques :

1) Blancher ISO après le stade B et sans réversion effectuée:

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	373.149	44.511
Quadratique	1	8.700	3.113
Interactions	3	6.405	0.764

Tableau 4.14: Modèle sur la blancheur ISO après le stade B, $R^2=0.9720$

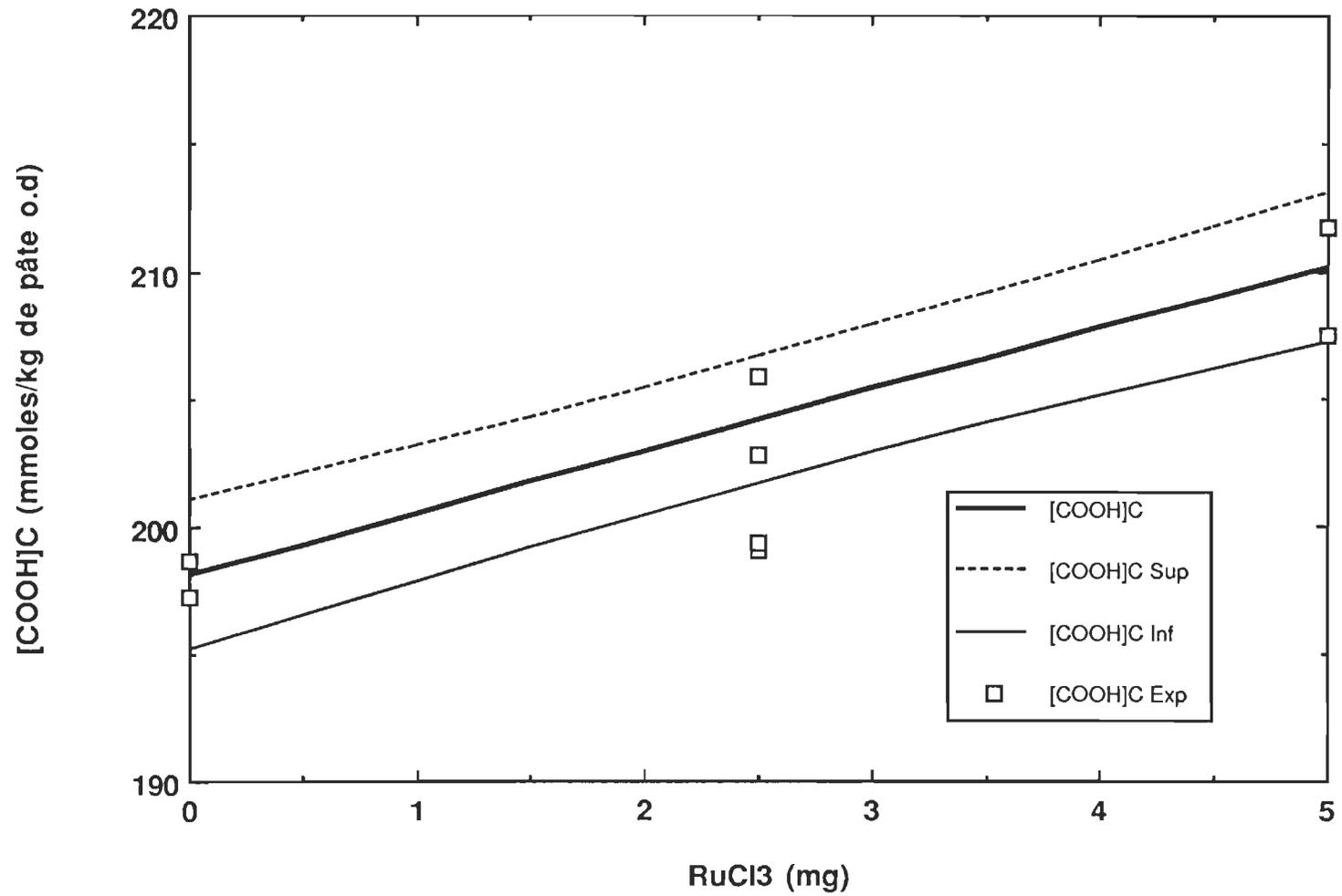


Figure 4.5 : Modèle de la variation de la concentration en carboxyle versus la quantité de RuCl_3 , après le stade C.

La régression linéaire représente la part principale avec un F_{ratio} de 44.511. Le Lack-of-fit est non-significatif avec une valeur de 0.268. Le modèle obtenu est le suivant :

$$[ISO]_B = 67.51 (\pm 2.36) - 2.35 (\pm 1.00) * [RuCl_3] - 1.77 (\pm 0.25) * [NaIO_4] + 0.29 (\pm 0.16) * [RuCl_3]^2$$

Le graphique à la figure (4.6) est la représentation de cette équation.

La conclusion que l'on peut porter au vu de ce graphique est que le tétr oxyde formé n'a pas apporté un gain de blancheur, ceci était à prévoir car les ions IO_4^- ont créé des groupements quinoniques qui absorbent dans le spectre visible à la longueur d'onde du jaune. De plus, nous avons conservé la partie quadratique car le modèle linéaire possède une pente trop importante due à l'action majoritaire des ions IO_4^- .

Le fait d'augmenter la quantité de $NaIO_4$ contribue à la perte de blancheur. Il faudra donc par la suite nous limiter à une quantité de $NaIO_4$ suffisante pour transférer le trichlorure de ruthénium en tétr oxyde de ruthénium. Le modèle est assez fidèle avec les essais expérimentaux, ce qui nous permettrait de dresser une corrélation directe entre les concentrations en carbonyles au sein de la pâte et la perte de blancheur mesurée.

2) Blancheur ISO après le stade B et avec la réversion :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	169.613	124.7
Quadratique	1	2.035	4.489
Interactions	3	2.306	1.696

Tableau 4.15: Modèle sur la blancheur du stade B après réversion, $R^2=0.9897$

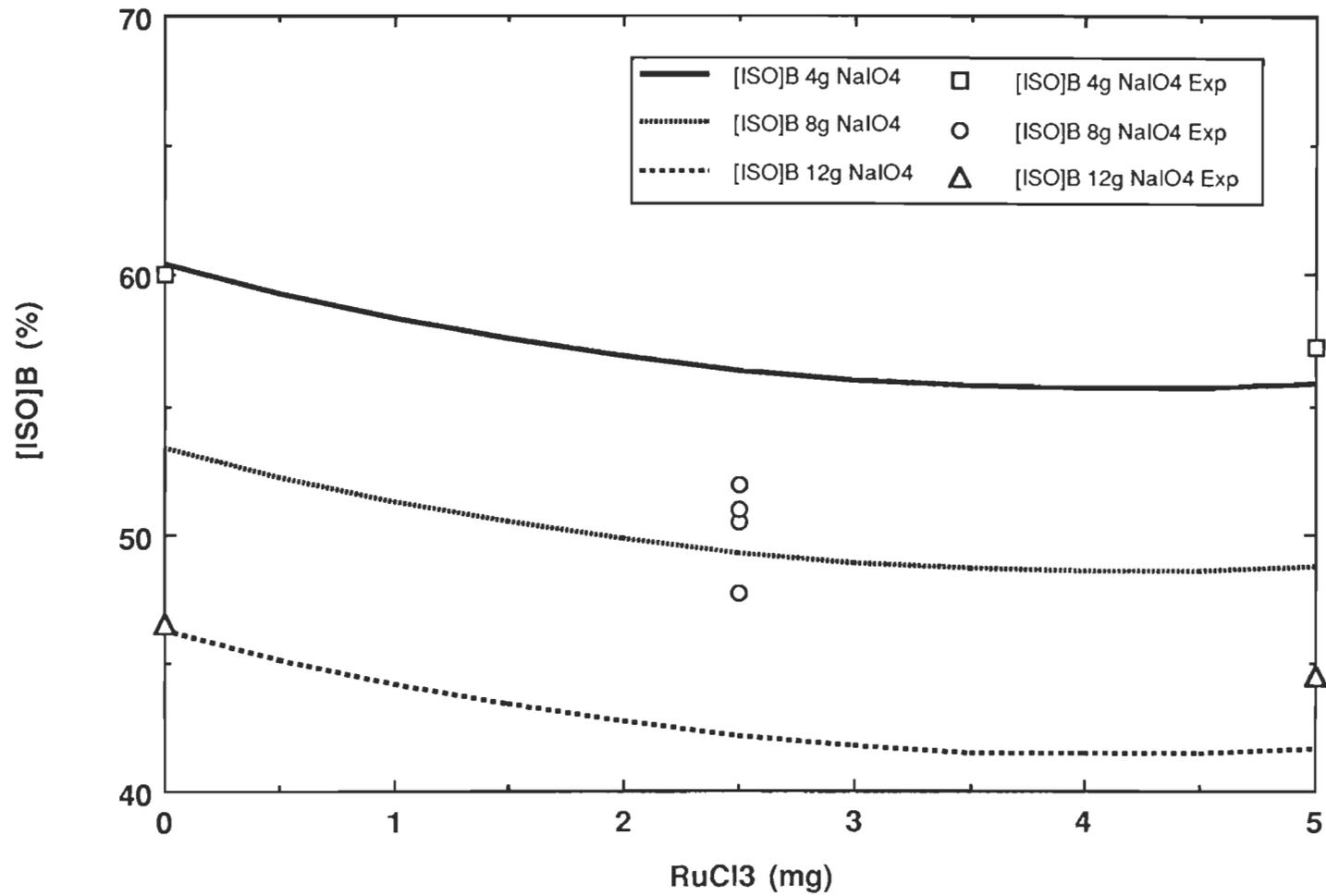


Figure 4.6 : Modèle de la variation de la blancheur versus la quantité de RuCl3 et NaIO4, après le stade B.

La régression est principalement linéaire avec un lack-of-fit non significatif d'une valeur de 0.128. L'équation obtenue est du type :

$$[\text{ISO}]_{\text{B}}^* = 60.99 (\pm 0.95) - 1.32 (\pm 0.41) * [\text{RuCl}_3] - 1.15 (\pm 0.10) * [\text{NaIO}_4]$$

(cf figure (4.7))

Ici encore, pas de stabilisation de blancheur remarquée pour des quantités de ruthénium croissantes dans le réacteur.

3) Blancheur ISO après le stade C et sans la réversion :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	140.083	214.7
Quadratique	1	0.537	2.470
Interactions	3	4.456	6.832

Tableau 4.16: Modèle sur la blancheur ISO après le stade C, $R^2 = 0.9940$

L'analyse du F test nous montre que seuls les produits de l'interactions et la partie linéaire sont représentatifs. Le Lack-of-fit n'est vraiment pas significatif avec une valeur de 0.00039. L'équation du modèle proposé est du type:

$$[\text{ISO}]_{\text{C}} = 78.22 (\pm 0.65) - 1.11 (\pm 0.28) * [\text{RuCl}_3] - 0.98 (\pm 0.07) * [\text{NaIO}_4] + 0.07 (\pm 0.016) * [\text{RuCl}_3] * [\text{NaIO}_4]$$

(cf figure (4.8))

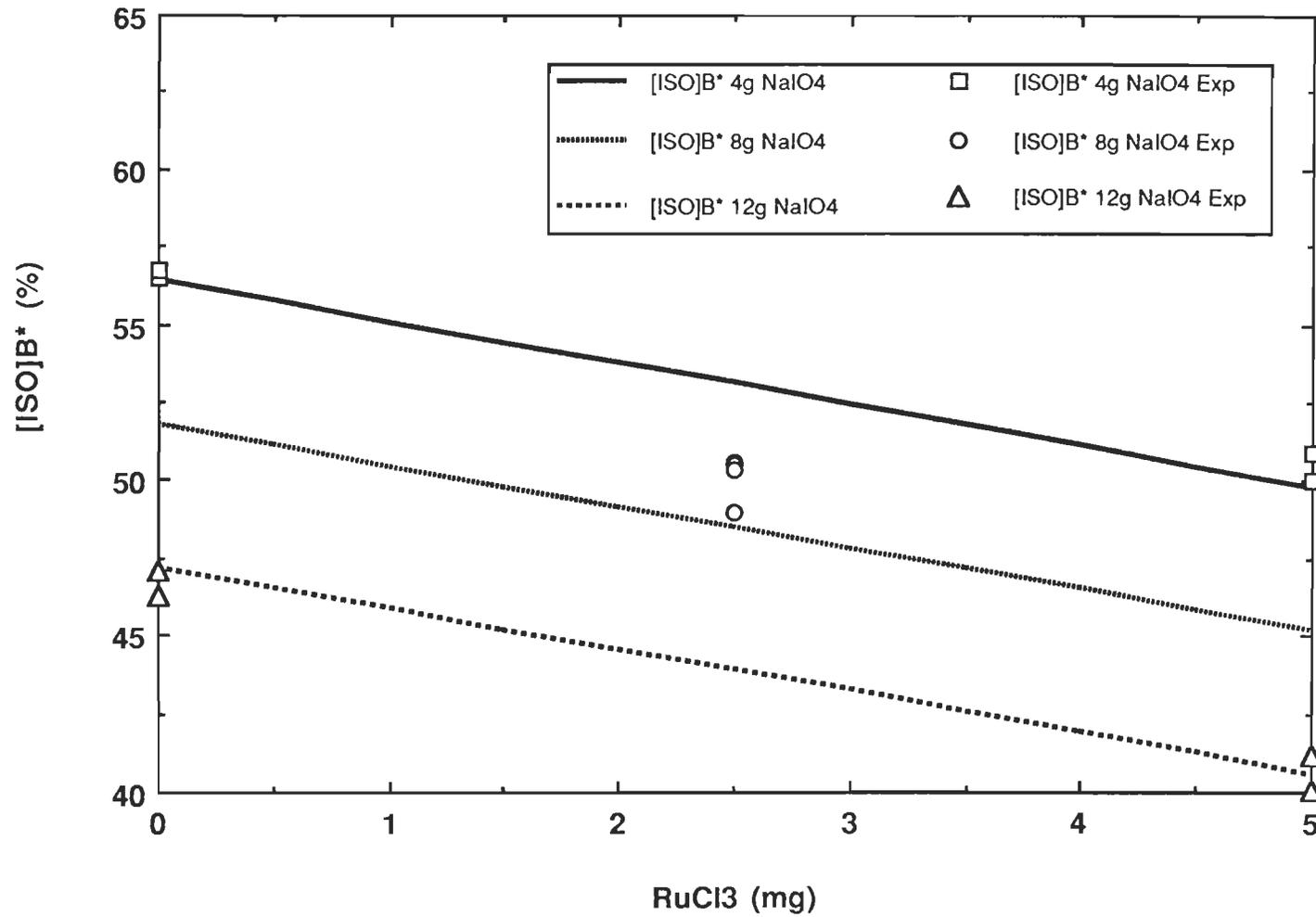


Figure 4.7 : Modèle de la variation de la blancheur versus la quantité de RuCl3 et de NaIO4, après le stade B et la réversion.

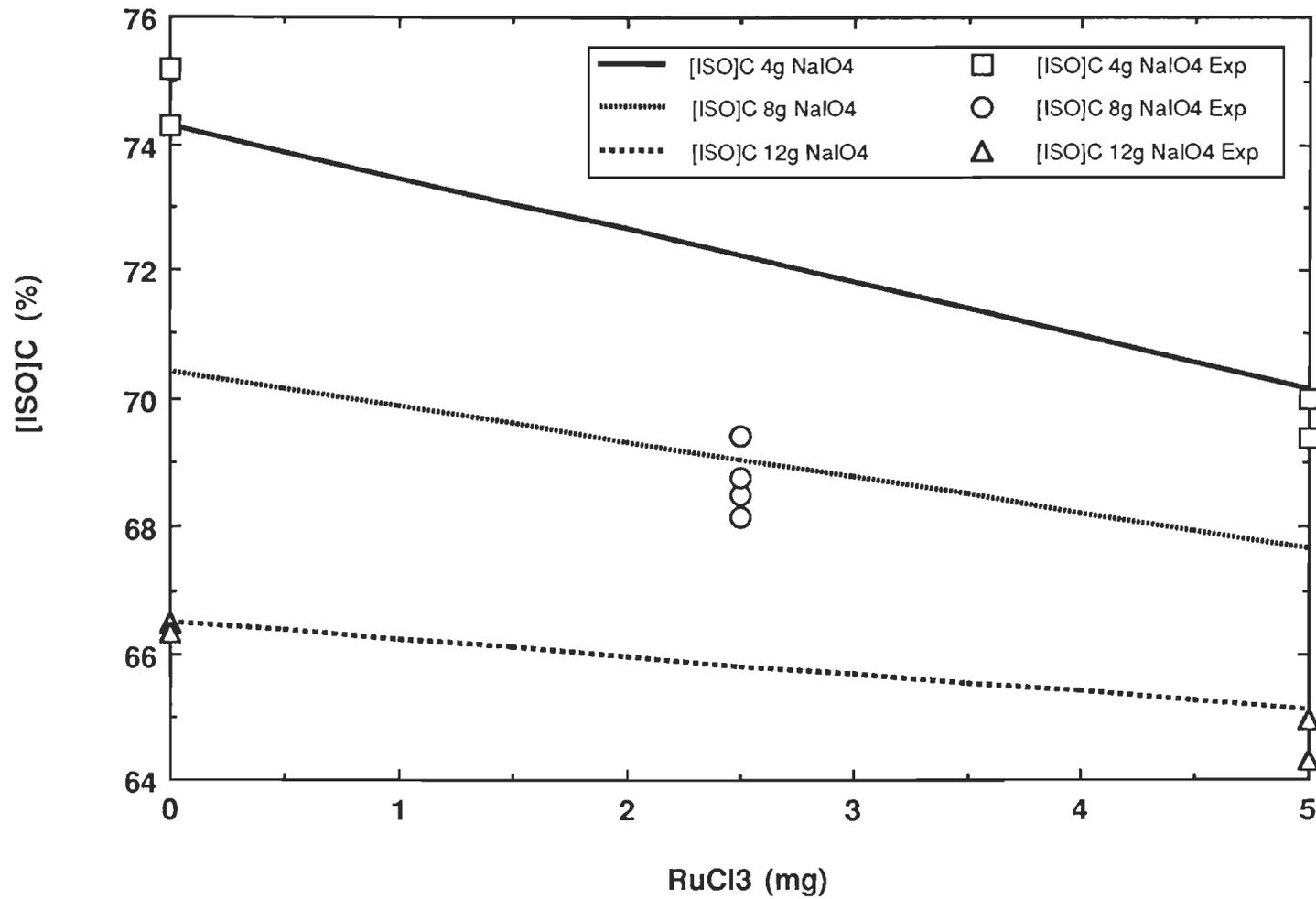


Figure 4.8 : Modèle de variation de la blancheur ISO versus la quantité de RuCl3 et de NaIO4, après le stade C.

Il est intéressant de noter qu'après la séquence de blanchiment, le couple oxydant s'avère affecter positivement la blancheur. En effet, l'interaction $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ est significative avec un coefficient de régression de produit croisé de 0.07 ± 0.016 . Toutefois, l'action du tétr oxyde n'est pas marquée et il n'y a pas de gain de blancheur observé.

4) Blancheur ISO après le stade C et avec la réversion :

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	59.660	535.4
Quadratique	1	2.863	77.086
Interactions	3	7.158	64.240

Tableau 4.17: Modèle sur la blancheur du stade C après réversion, $R^2= 0.9979$

L'analyse du F test nous montre que les ensembles linéaire, polynomiale et interactionnelle sont significatives sur le modèle. Le F_0 est de 1.242 et l'équation du modèle est :

$$[\text{ISO}]_C^* = 65.80 (\pm 0.27) - 0.55 (\pm 0.11) * [\text{RuCl}_3] + 0.12 (\pm 0.03) * [\text{DMF}] - 0.73 (\pm 0.03) * [\text{NaIO}_4] - 0.16 (\pm 0.02) * [\text{RuCl}_3]^2 - 0.092 (\pm 0.006) * [\text{RuCl}_3] * [\text{NaIO}_4]$$

(cf figure (4.9))

Ce graphique nous montre que la perte de blancheur est sévère dans tous les cas. Mais on peut remarquer que le DMF joue un rôle positif car il contribue à limiter cette chute de blancheur bien qu'il ne s'agissait pas de son rôle initial. Cette limitation reste toutefois très faible et elle est directement liée au fait que nous utilisons le tétr oxyde

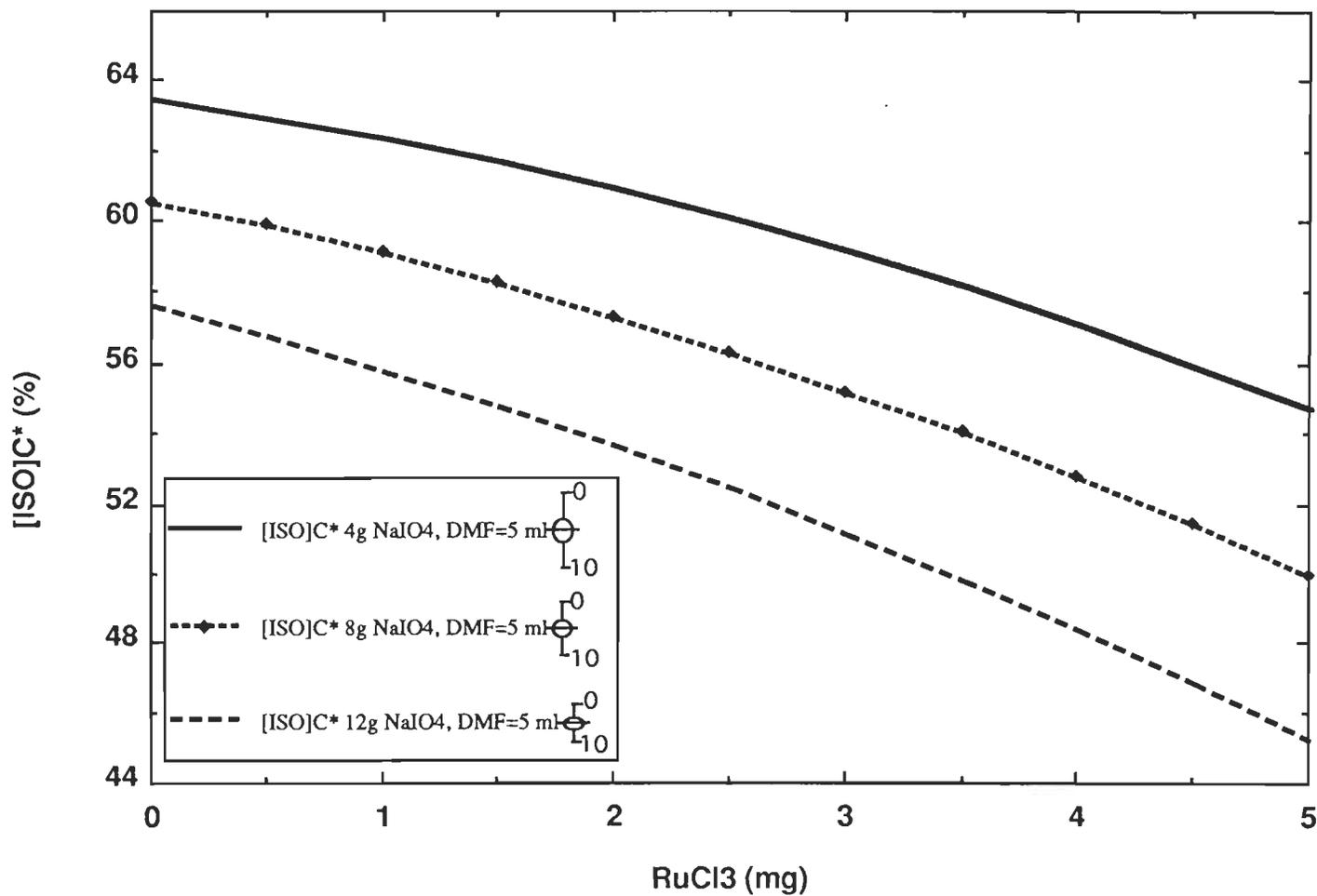


Figure 4.9 : Modèle de la variation de la blancheur ISO après réversion sur le stade C, versus la quantité de RuCl3 et de DMF.

de ruthénium. En ce qui concerne le métapériodate de sodium, plus sa concentration y est élevée et plus la perte de blancheur est importante.

5) Variation de la coordonnée b^* après le stade C:

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	5.9135	9.265
Quadratique	1	0.0253	0.119
Interactions	3	1.6178	2.535

Tableau 4.18: Modèle de la coordonnée b^* après le stade C, $R^2= 0.8988$

Seule la partie linéaire est significative. Avec un F_0 de 0.00636, le modèle est particulièrement fiable. L'équation du modèle est :

$$[b^*]_C = 8.06 (\pm 0.65) + 0.46 (\pm 0.27) * [RuCl_3] + 0.30 (\pm 0.08) * [NaIO_4]$$

(cf figure (4.10))

La variation croissante de la coordonnée b^* reste directement corrélée aux apports positifs des coefficients de $RuCl_3$ et de $NaIO_4$. Ceux-ci ne font qu'accroître la valeur de b^* . Encore une fois il serait peut-être intéressant de dresser une corrélation entre la concentration en carbonyles et la valeur de b^* avant et après réversion. Sachant qu'il existe un lien direct entre la teneur en carbonyles et la variation des coefficients de Kubelka-Munk, un modèle pourrait être dressé pour prédire le comportement de la coordonnée b^* d'une pâte en fonction de sa teneur en carbonyles. Avec les coefficients de Kubelka-Munk, une évaluation de la concentration en chromophores en fonction de la teneur en carbonyle donnerait un avis sur la réversibilité d'une pâte.

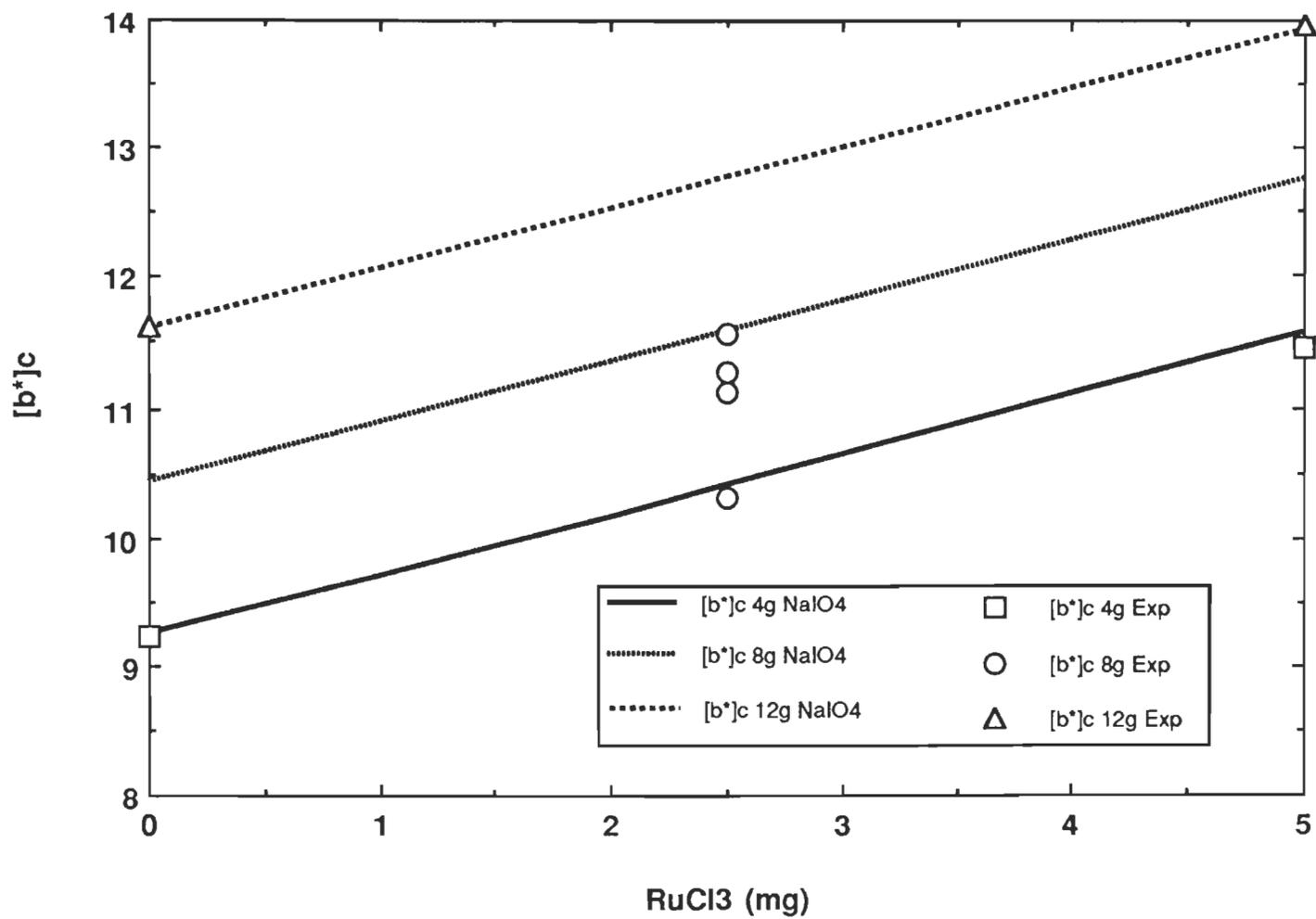


Figure 4.10 : Modèle de variation de la coordonnée b^* versus la concentration de RuCl_3 et de NaIO_4 , après le stade C.

6) Variation de la coordonnée b^* après le stade C et avec la réversion:

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	1.0995	5.723
Quadratique	1	0.0651	1.017
Interactions	3	1.7454	9.084

Tableau 4.19: Modèle de b^* du stade C après réversion, $R^2= 0.9191$

En suivant le tableau, on peut noter que seul les produits de l'interaction semblent importer. Toutefois le modèle dépourvu des coefficients linéaires ne se rapprochent guère des valeurs expérimentales. C'est pourquoi nous avons inclu dans l'équation du modèle, les paramètres linéaires et d'interactions. Avec un F_0 de 0.128, le modèle est acceptable. On obtient ainsi :

$$[b^*]_C = 13.88 (\pm 0.35) + 0.36 (\pm 0.15) * [RuCl_3] + 0.19 (\pm 0.03) * [NaIO_4] - 0.041 (\pm 0.009) * [RuCl_3] * [NaIO_4]$$

(cf figure (4.11))

Dans le cas ici présent, on ne peut donc pas dire que le modèle pourra être fiable totalement mais il nous confirme qu'il n'y a pas de diminution de la coordonnée b^* après la réversion. Mais on peut noter qu'encore une fois le coefficient $[RuCl_3] * [NaIO_4]$ est négativement très faible mais il contribue à la diminution de la coordonnée b^* . Alors que ce terme n'apparaissait pas avant réversion, on peut supposer que le tétr oxyde de ruthénium a modifié tout de même certaines structures de la lignine.

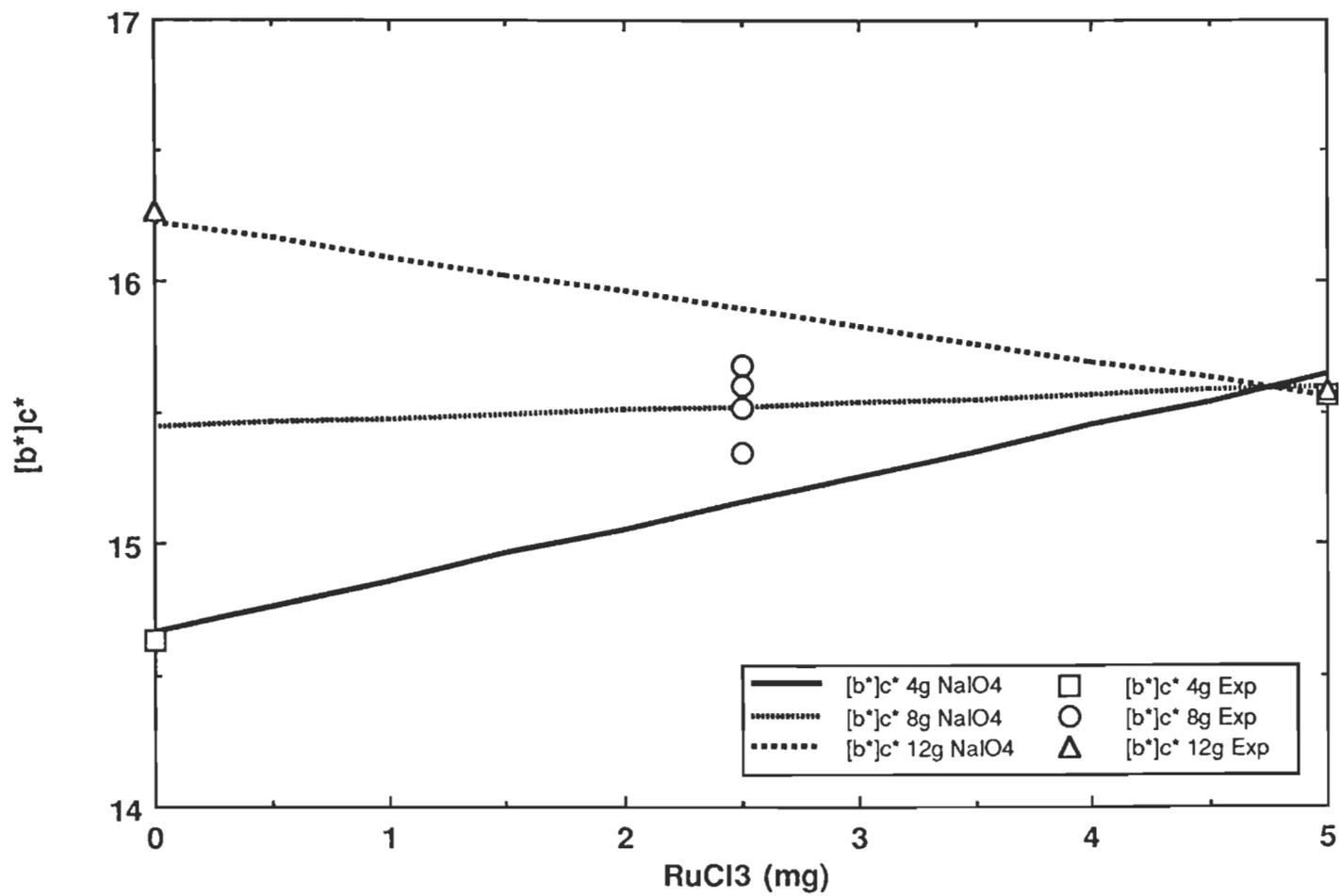


Figure 4.11 : Modèle de variation de la coordonnée b^* versus la quantité de $RuCl_3$ et de $NaIO_4$, après le stade C et la réversion.

4.2.2.4. Modèles sur le rendement et sur la variation en peroxyde résiduel :

1) Équation modèle du rendement après le stade B ($[RDT]_B$):

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	45.6012	8.44
Quadratique	1	2.2816	0.29
Interactions	3	51.5112	9.54

Tableau 4.20: Modèle sur le rendement après le stade B, $R^2 = 0.6910$

Le modèle linéaire additionné de la part dues aux interactions déterminent une équation possédant un F_0 de 0.520, malgré un R^2 faible :

$$[RDT]_B = 92.93 (\pm 2.44) + 2.32 (\pm 0.06) * [DMF] + 2.47 (\pm 0.06) * [RuCl_3] * [DMF]$$

Le modèle proposé admet un R^2 trop faible, aussi, nous poserons quelques réserves tant qu'à la validité certaine du modèle et nous n'en donnerons pas de représentation graphique.

2) Équation modèle de la variation en peroxyde résiduel ($[RESID]_C$):

Régression	p-1	SCR	Facteur F
Linéaire	3	6.7216	19.256
Quadratique	1	0.4676	4.019
Interactions	3	0.0934	0.268

Tableau 4.21: Modèle sur le résiduel en peroxyde après le stade C, $R^2 = 0.9399$

Le modèle linéaire se détache particulièrement dans ce cas avec un facteur F de 19.256, mais encore une fois le T test nous dévoile que le produit quadratique $[\text{RuCl}_3]^2$ est important. Avec un R^2 de 0.9399, le modèle est particulièrement fiable. Le F_0 est de 1.944, donc acceptable.

$$[\text{RESID}]_C = 1.93 (\pm 0.48) - 0.68 (\pm 0.20) * [\text{RuCl}_3] + 0.067 (\pm 0.03) * [\text{RuCl}_3]^2$$

(cf figure (4.12))

Finalement, le graphique à la figure 4.12 a mis à jour les principaux problèmes que nous avons eus. Le trichlorure de ruthénium a décomposé une grande partie du peroxyde d'hydrogène durant la séquence de blanchiment. En effet le résiduel en peroxyde nous montre qu'il y a une sévère décomposition du peroxyde. De plus cette destruction dévoile le fait que les séquences de chélation avec des agents comme le DTPA ou le EDTA étaient tout à fait sans actions, d'autres types de complexants seraient peut-être capable d'emprisonner le ruthénium mais la littérature n'en fait guère mention. Une étude un peu plus poussée sur le ruthénium en tant que métal nous a montré qu'il s'agissait de l'un des métaux les plus réactifs vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène tout comme le fer. D'ailleurs, leur structure électronique est très proche car ils se retrouvent dans la même colonne du tableau périodique des éléments de Mendéleiev. Ceci leurs confèrent des propriétés physico-chimique semblable. Enfin, le modèle que nous avons recueilli possède une grande analogie avec les valeurs expérimentales, nous avons d'ailleurs décidé de conserver dans la suite des essais, une masse de chlorure de ruthénium de 2.5 mg, afin d'éviter des problèmes de destruction des agents de blanchiments.

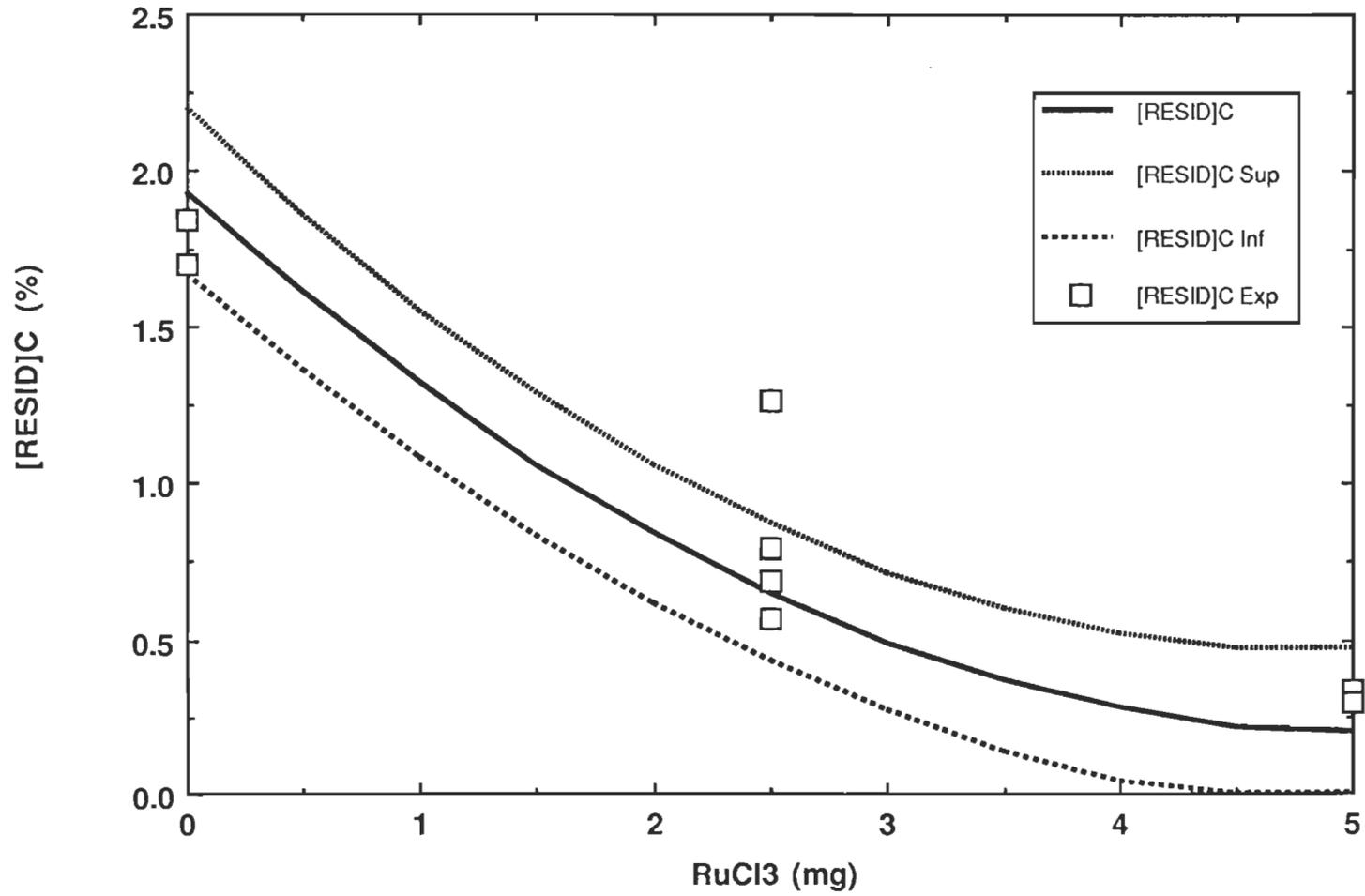


Figure 4.12 : Modèle de variation du peroxide résiduel versus la quantité de RuCl3 introduite, après le stade C.

4.3 Essais complémentaires :

Afin de connaître le comportement de la pâte oxydée vis-à-vis d'agents de blanchiment comme le borohydrure de sodium ou le FAS, nous avons réalisé des essais faisant intervenir le DMF, les ions IO_4^- uniquement, le RuO_4 et le complexe $\text{cis}(\text{bpy})_2 \text{RuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la TMP, l'ensemble étant récapitulé dans le tableau 4.22. Encore une fois, nous rappelons que notre comparaison de l'efficacité entre les catalyseurs est massique et non stoechiométrique.

Code Réactifs	TMP	TMP/DMF	TMP/DMF NaIO_4	TMP/DMF RuO_4	TMP/DMF Complexe
RuCl_3	0	0	0	2.5 mg	0
DMF	0	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
NaIO_4	0	0	1 g/l	1 g/l	1 g/l
Complexe	0	0	0	0	2.5 mg

Tableau 4.22: Essais complémentaires

Les réactifs ont été placés dans un réacteur de 4 litres en verre et suivant la même procédure et le même dispositif expérimental qu'auparavant (cf chapitre II, figure 2.2). La réaction a été menée à 25°C, à 1% de consistance et pendant une durée de 1 heure. Nous avons alors mesuré les concentrations en carbonyles, carboxyles, coordonnées L^* , a^* , b^* , blancheur et spectroscopies UV et FT-IR. Puis nous avons traité chacune des pâtes par des séquences de blanchiments au borohydrure de sodium (NaBH_4) ou à l'acide formamidine sulfinique (FAS). Des analyses identiques ont été alors faites.

4.3.1. Résultats des analyses complémentaires :

4.3.1.1. Comparatif entre les pâtes au niveau des carboxyles :

L'histogramme à la figure 4.13 nous confirme les résultats que nous avons obtenus à la fin du plan factoriel. En effet, sur le tableau 4.23 qui contient l'ensemble des résultats des dosages des carboxyles, on remarque que le métapériodate de sodium a permis la production de carboxyles et non le RuO_4 , comme le montre l'essai TMP/DMF/ NaIO_4 et TMP/DMF/ RuO_4 , idem pour le complexe ruthénique.

Essai	TMP	TMP/DMF	TMP/DMF/ NaIO_4	TMP/DMF/ RuO_4	TMP/DMF/ Complexe
COOH*	100 ± 2	110 ± 1	118 ± 3	115 ± 1	112 ± 1
Essai	TMP/Borol	TMP/DMF/ Borol	TMP/DMF/ NaIO_4 /Borol	TMP/DMF/ RuO_4 /Borol	TMP/DMF/ Complexe/Borol
COOH*	130 ± 1	134 ± 4	139 ± 1	138 ± 1	134 ± 2
Essai	TMP/FAS	TMP/DMF/ FAS	TMP/DMF/ NaIO_4 /FAS	TMP/DMF/ RuO_4 /FAS	TMP/DMF/ Complexe/FAS
COOH*	111 ± 1	115 ± 3	115 ± 1	111 ± 1	115 ± 1

* mmoles/kg de pâte o.d.

Tableau 4.23 : Dosage des acides carboxyliques sur les essais complémentaires.

Par contre, le blanchiment au borol de ces pâtes entraîne une production supplémentaire en carboxyles, qui se voit être égale pour l'ensemble des pâtes. Celle-ci provient de la neutralisation au métabisulfite de sodium que l'on effectue en fin de blanchiment qui réagit avec le borohydure de sodium.

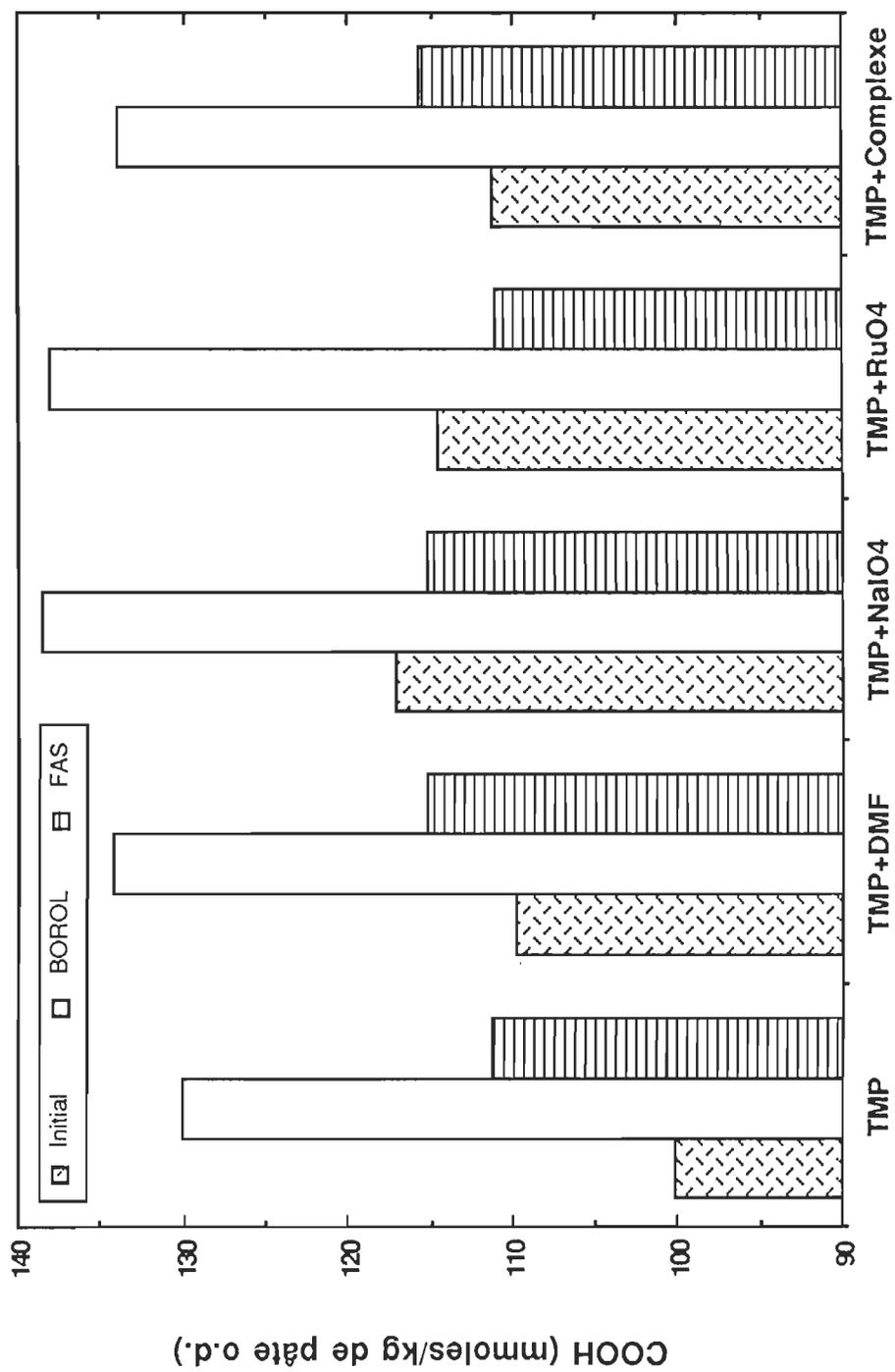


Figure 4.13 : Variation de la teneur en carboxyles versus divers traitements oxydants-réducteurs.

Dans le cas du FAS, il ne semble pas provoquer la formation de carboxyles, il faut garder en tête, qu'il s'agit d'un réducteur et non d'un oxydant.

4.3.1.2. Comparatif entre les pâtes au niveau des carbonyles :

Sur la figure 4.14 qui représente la variation de la teneur en carbonyles en fonction de divers traitements d'oxydo-réduction. En ce qui concerne nos réactions faisant intervenir les sels ou complexe de ruthénium, nous obtenons encore une fois les mêmes résultats qu'au plan factoriel. Ces résultats se retrouvent au tableau 4.24.

Essai	TMP	TMP/DMF	TMP/DMF/ NaIO4	TMP/DMF/ RuO4	TMP/DMF/ Complexe
C=O*	102 ± 1	115 ± 2	245 ± 1	228 ± 1	219 ± 2
Essai	TMP/Borol	TMP/DMF/ Borol	TMP/DMF/ NaIO4/Borol	TMP/DMF/ RuO4/Borol	TMP/DMF/ Complexe/Borol
C=O*	52 ± 1	55 ± 1	123 ± 2	118 ± 1	116 ± 1
Essai	TMP/FAS	TMP/DMF/ FAS	TMP/DMF/ NaIO4/FAS	TMP/DMF/ RuO4/FAS	TMP/DMF/ Complexe/FAS
C=O*	171 ± 2	173 ± 1	223 ± 1	221 ± 1	202 ± 1

* mmoles/kg de pâte o.d.

Tableau 4.23 : Dosage des carbonyles sur les essais complémentaires.

En effet, le métapériodate de sodium forme principalement les carbonyles, mais cette formation se voit être limité lorsqu'il y a présence d'un sel ou d'un complexe de ruthénium. Ceci est lié au fait que le tétr oxyde de ruthénium voit le jour en consommant le métapériodate de sodium.

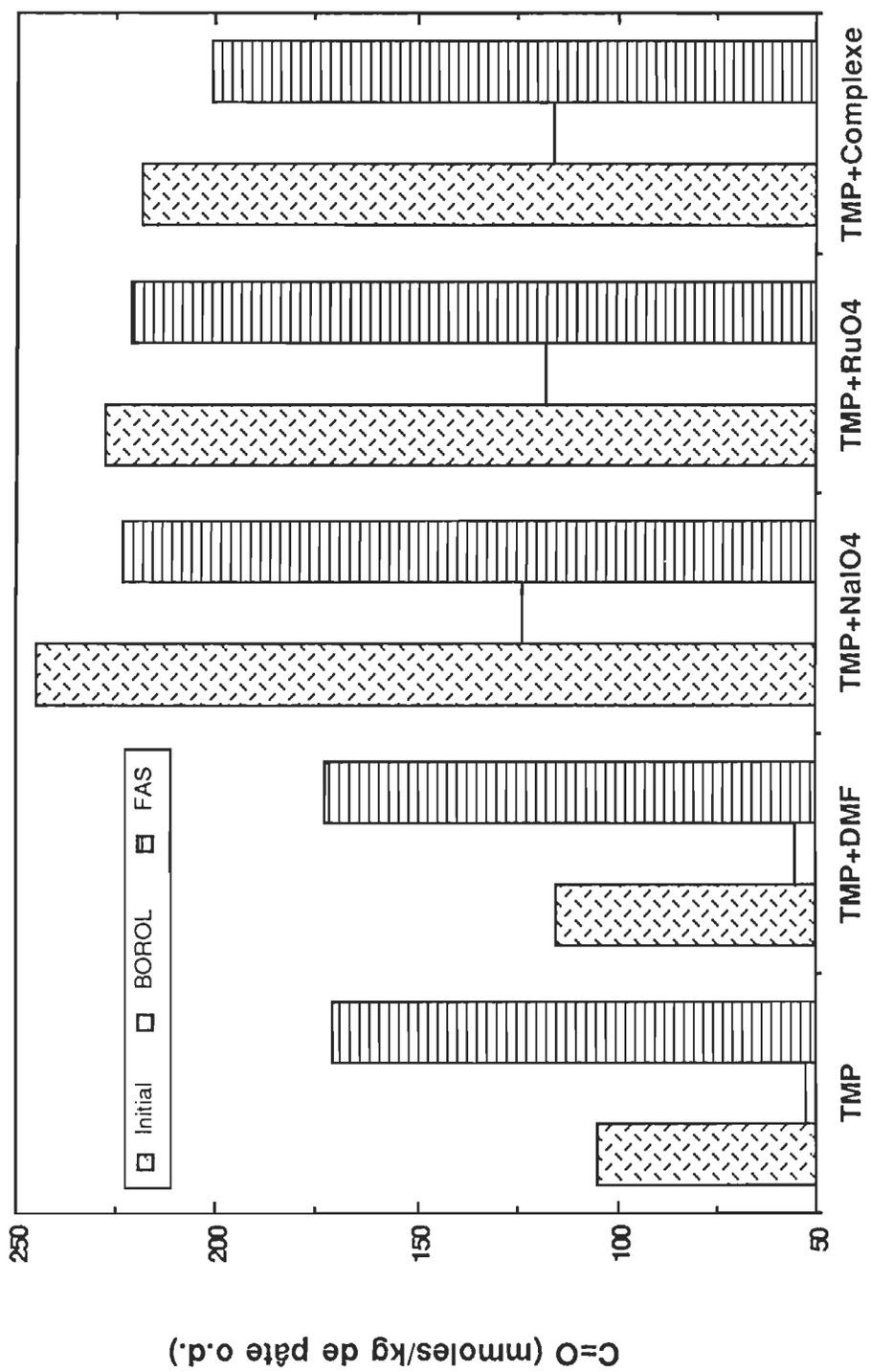


Figure 4.14 : Variation de la teneur en carbonyles versus divers traitements oxydants-réducteurs.

On également remarquer la grande efficacité du borohydrure à réduire les carbonyles en alcools, de part la chute de concentration en carbonyles observée après un traitement au Borol. Par contre, alors que le FAS est un agent réducteur de fonction cétone (39), il n'a pas donné les résultats escomptés, malgré un effet de blanchiment observé comme nous le verrons un peu plus tard. Le mécanisme de réaction du FAS n'existant que sur les fonctions cétones, nous supposons que la réduction des fonctions aldéhydes a pu jouer un rôle, par rapport aux résultats que nous obtenons. Quant aux quinones, la spectroscopie UV nous permettra de juger si le blanchiment au borohydrure ou au FAS les ont modifiées.

4.3.1.3. Comparatif entre les pâtes au niveau des coordonnées L^* , a^* , b^* et de la blancheur ISO :

4.3.1.3.1. La coordonnée L^* :

La variation de la coordonnée L^* permet de représenter physiquement les variations de couleurs qu'a subi le papier. Elle est sans dimension et varie de 0 à 100. Dans notre cas, sur la figure 4.15, on peut noter que le métapériodate de sodium inflige une très forte baisse à cette coordonnée. En ayant un effet majeur, même à faible concentration, il entraîne la baisse de L^* , en présence de trichlorure de ruthénium ou du complexe ruthénique.

Au niveau des blanchiments, ils ont fait remonter la coordonnée L^* , mais nous n'avons pas observé de stabilité de blancheur, car le phénomène de réversion était encore présent.

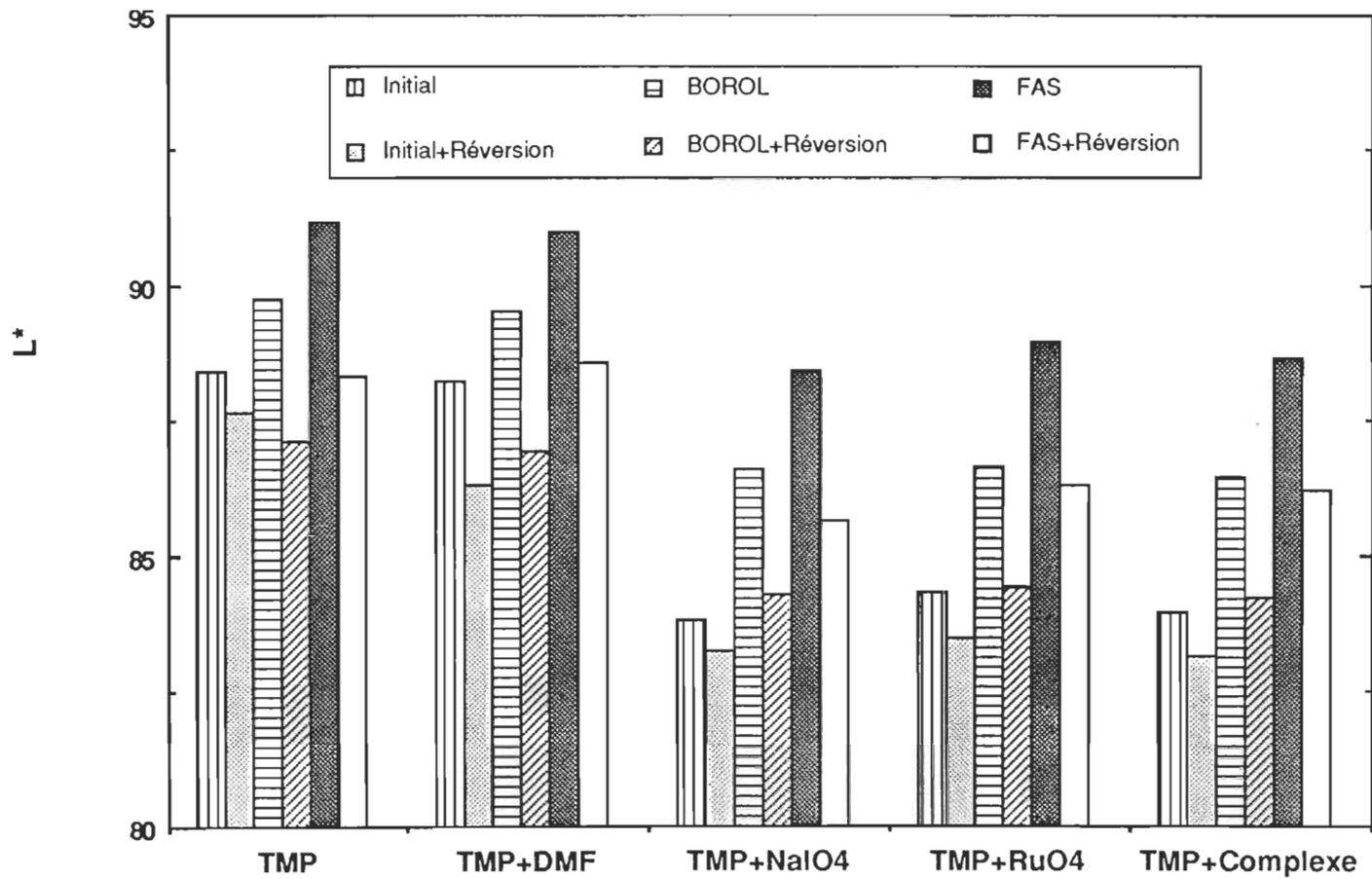


Figure 4.15 : Variation de la coordonnée L* versus divers traitements oxydo-réducteurs.

4.3.1.3.2. La coordonnée a*:

Il s'agit de la coordonnée de couleur qui varie du vert au rouge. Nous avons pu remarquer à la vue du graphe 4.16, que le métapériodate de sodium a provoqué une augmentation spectaculaire de cette coordonnée. Le tétr oxyde de ruthénium et le complexe ruthénique limitant cette augmentation, pour les mêmes raisons que précédemment.

Les séquences de blanchiment au borohydrure ou au FAS, ont permis de baisser ce niveau, mais nous n'avons pas réussi à descendre sous le niveau initial, mais l'ensemble des échantillons traités au métapériodate de sodium, au tétr oxyde ou au complexe ruthénique ont vu leurs coordonnées a* baisser une fois soumis aux rayonnements ultraviolets. Alors que la pâte vierge a vu sa coordonnée a* augmenter après réversion.

On peut supposer que des composés conjugués de la lignine ont été modifiés par le rayonnement et qu'ils ont alors absorbé dans une autre longueur d'onde entraînant ainsi une diminution de a*.

4.3.1.3.3. la coordonnée b*:

La coordonnée b* représente le principal problème de la pâte thermomécanique, car il s'agit de la variation de couleur allant du bleu au jaune. Cette coordonnée augmente généralement lorsque le papier est soumis aux rayonnements ultraviolet, lors du jaunissement du papier.

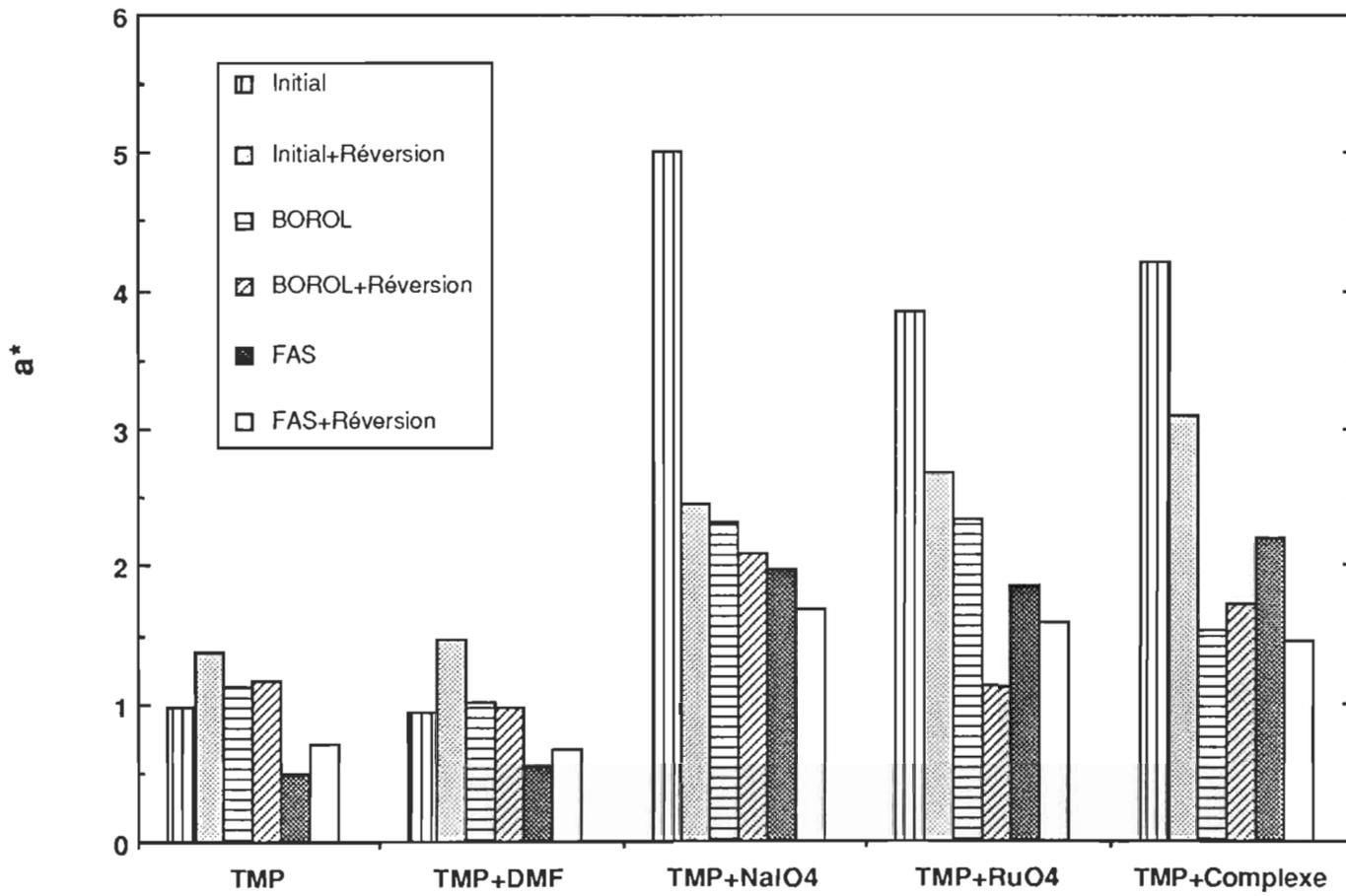


Figure 4.16 : Variation de la coordonnée a^* versus divers traitements oxydo-réducteurs.

À la figure 4.17 est représenté la variation de b^* , après et avant la réversion. Nous n'avons pas observé de stabilité de cette coordonnée. Le borohydrure semble être le meilleur agent chimique pour descendre la valeur de cette coordonnée, mais là encore, le rayonnement UV est néfaste à ce type de pâte.

Les traitements au tétr oxyde et au complexe ruthénique ne permettent pas de conserver un b^* stable, on peut supposer que la modification des structures stilbéniques ou phénylpropane, qui constituent les structures chromophoriques les plus susceptibles d'entraîner le jaunissement, n'a pas été suffisante pour entraîner une stabilisation de b^* et ainsi une limitation de la réversion.

4.3.1.3.4. La blancheur ISO:

Il s'agit de la mesure standard de la blancheur du papier, elle se mesure en pourcentage ISO. Sur l'histogramme de la figure 4.18, les essais ne font que confirmer les variations de couleurs observées auparavant. La réversion est encore bien présente et elle est d'autant plus présente qu'un traitement chimique est imposé à la pâte. On peut toutefois remarquer que pour des charges relativement faible en borohydrure de sodium (0.3%) ou en acide formamide sulfonique (1%), il y a blanchiment de la pâte. Enfin pour savoir si le ruthénium décomposerait le borohydrure ou le FAS, il serait nécessaire de réaliser des essais pour des charges supérieures en chlorure ou en complexe de ruthénium

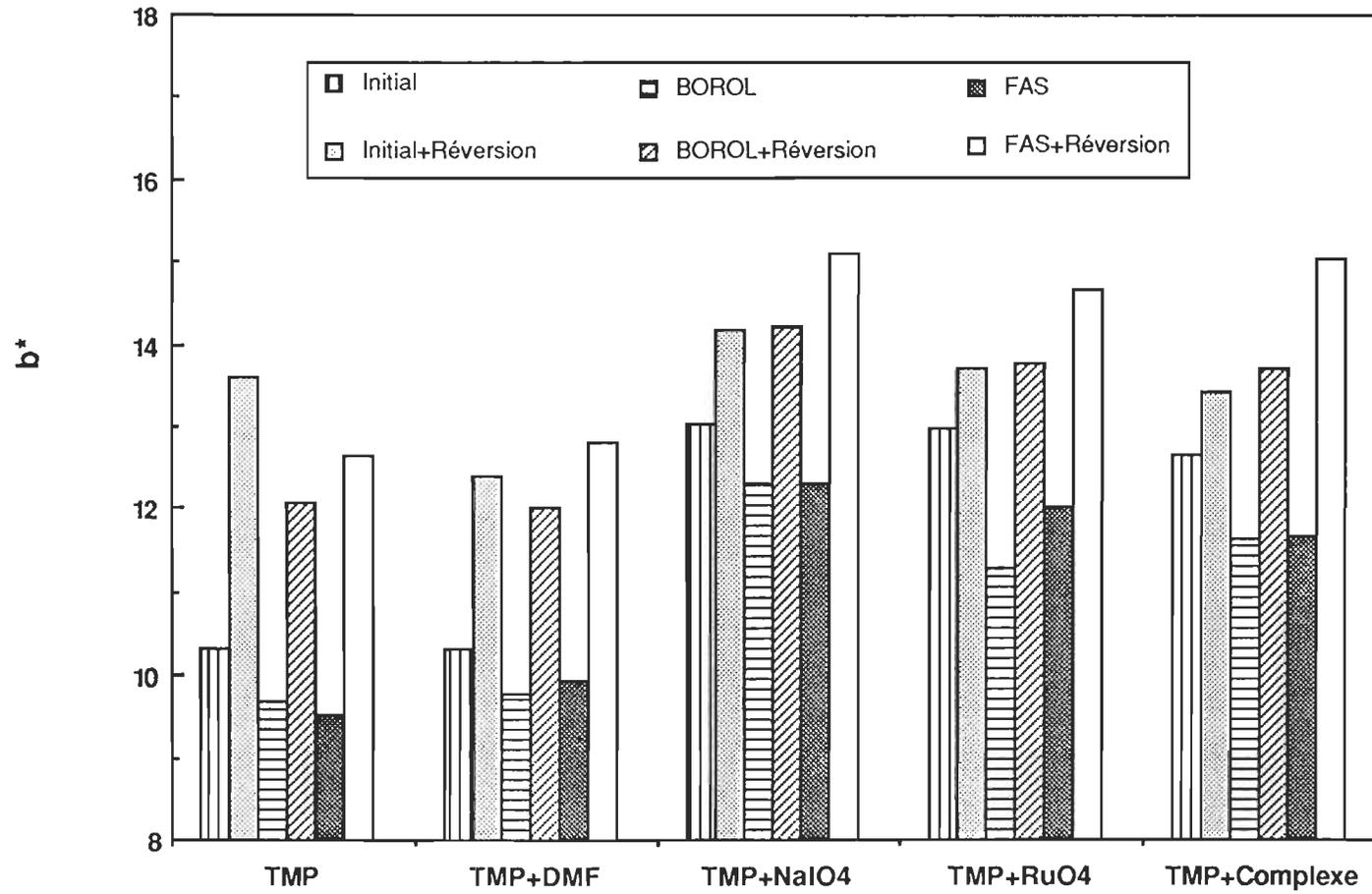


Figure 4.17 : Variation de la coordonnée b^* versus divers traitements oxydants-réducteurs.

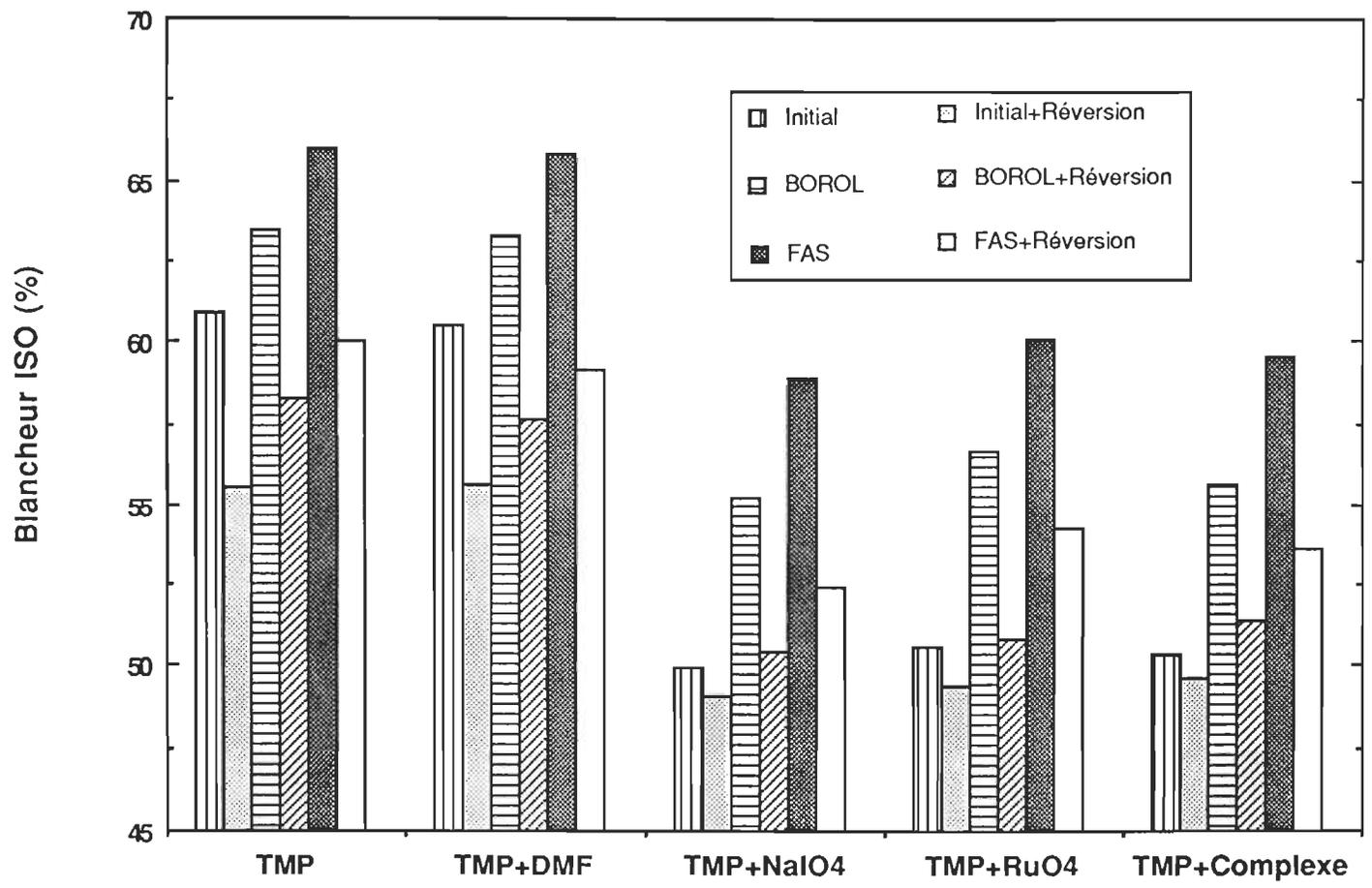


Figure 4.18 : Variation de la blancheur Iso versus divers traitements oxydants-réducteurs.

4.3.1.4. Comparatif entre les pâtes au niveau des ΔK de l'équation de Kubelka-Munk :

L'ensemble des graphes représentant les variations de Δk en fonction de la longueur d'onde λ ont été placées en annexe, de part leur nombre.

Ils nous montrent que la pâte thermomécanique non blanchie après réversion fait apparaître 3 pics caractéristiques, à 330 nm, 360 nm et 420 nm. Le pic à 360 nm, qui correspond à l'absorption d'un chromophore caractéristique, semble être lié avec la formation du chromophore à 420 nm puisque l'un décroît lorsque l'autre croît.

Nos divers traitements oxydants entraînent une augmentation plus rapide de la formation de ces chromophores, qu'il s'agisse du métapériodate de sodium, du tétroxyde de ruthénium ou encore du complexe ruthénique. Nous pouvons encore noter que les résultats incluant l'utilisation du métapériodate sont toujours plus élevés que dans les cas du tétroxyde ou du complexe ruthénique. Ceci montre bien qu'il a été généré mais que son action a été trop minime.

Dans le cas des pâtes blanchies au borohydrure de sodium, on peut voir nettement l'inhibition de la formation du chromophore absorbant à 360 nm. Ceci a alors un effet positif sur celui absorbant à 420 nm, puisque la réversion est alors retardée. Mais pour des temps supérieurs à 1 heure, on voit que le pic à 360 nm reste prédominant.

Pour les pâtes traitées avec les agents oxydants puis blanchies au borohydrure de sodium, on obtient encore une fois une accélération du processus de formation des chromophores pour des temps proches de 1 heure. On peut toutefois remarquer que le blanchiment a été plus efficace dans le cas de la pâte oxydée par le complexe

ruthénique qu'avec celle utilisant le tétr oxyde de ruthénium, car les Δk sont plus faible respectivement dans le premier cas.

Enfin pour les pâtes blanchies au FAS, on peut bien remarquer qu'il n'y a pas inhibition du pic à 360 nm. En comparant les résultats des carbonyles avec ceux-ci, on peut affecter la formation de ce pic à la présence des carbonyles, puisque le borohydrure les a réduit en majeure partie en fonction alcool. Si maintenant on compare la pâte blanchie au FAS et la pâte vierge initiale, on peut voir que le FAS a tout de même entraîné la diminution du pic à 360 nm, mais cela n'implique pas la réduction totale des carbonyles. On peut éventuellement supposer qu'il y aurait une distinction d'attaque du FAS vis-à-vis des carbonyles cétoniques et aldéhydiques puisque le FAS est reconnu pour réduire les fonctions cétones (39) en fonction alcool mais son mécanisme est en cours d'élucidation. Pour ce qui est des pâtes oxydées, les chromophores sont encore une fois produits pour des temps supérieurs à 1 heure.

4.3.1.5. Comparatif des spectres Infrarouge des pâtes traitées :

L'absorption infrarouge ne permettant dans notre cas de ne donner qu'un avis qualitatif et non quantitatif, nous ne passerons pas de manière exhaustive l'ensemble de tous les pics caractéristiques de la lignine. Les spectres se trouvent en annexe et les bandes caractéristiques s'y trouvent représentées.

D'une manière générale, on peut conclure en disant que les pics des alcènes ont été affectés par le tétr oxyde de ruthénium ou le complexe ruthénique, mais dans tous les cas, il y a augmentation de l'absorption à 1740 cm^{-1} qui correspond aux carbonyles de types aldéhydiques.

Les pâtes blanchies au borohydrure présentent une très forte diminution de ce pic à 1740 cm^{-1} car il a réduit les fonctions carbonyles en fonction alcool. Pour celle blanchies au FAS, nous n'avons pas remarquer une aussi forte diminution de ce pic, ce qui nous pousserait à penser que le FAS n'est sélectif qu'aux fonctions cétoniques et non aldéhydiques.

Après 3 heures de réversion ultraviolette, on observe en général une augmentation du pic des carbonyles qu'il s'agisse des pâtes blanchies ou oxydées puis blanchies.

CONCLUSION

Parmi la multitude de moyens actuellement mis en jeu afin de modifier la structure moléculaire de la lignine, celle-ci nous a permis de mettre à jour qu'un oxydant de type tétroxyde de ruthénium n'était pas en mesure d'attaquer suffisamment les sites chromophoriques. Il a eu une action positive en attaquant les fonctions alcènes et arènes comme les screening nous l'ont montré. Mais celle-ci est trop faible pour les proportions en tétroxyde de ruthénium générées. Le fait que nous ne puissions pas augmenter la quantité de ruthénium, du fait des problèmes de blanchiment de la pâte, ne nous a pas permis d'observer son action à de fortes concentrations. Ceci aurait été particulièrement intéressant car nous aurions pu voir une inhibition des pics d'absorbance en spectrométrie UV sur les feuilles minces. Cette technique étant extrêmement sensible.

Les méthodes d'analyses ont été particulièrement nombreuses et suffisamment précises pour éventuellement envisager une étude future impliquant l'utilisation du tétroxyde ou du complexe en plus grande quantité et en employant le borohydrure de sodium comme agent de blanchiment car il n'a pas la sensibilité de décomposition que possède le peroxyde d'hydrogène. Il serait également très intéressant d'utiliser de nouveaux systèmes de co-oxydations qui tendraient à ne pas affecter la lignine, comme par exemple le système acétaldéhyde, oxygène, dioxyde de ruthénium comme le préconisait K. Kaneda et S. Haruna (19) dans leur travaux.

Une autre voie serait également intéressante, celle qui chercherait à développer de nouveaux chélatants spécifiques aux métaux comme les éthers couronnes en chimie

fine qui sont à l'heure actuelle capables de chélater spécifiquement certains ions métalliques comme les ions sodium, lithium voire cuivre. Il serait alors possible de capturer les ions ruthénium et ainsi les enlever du milieu après avoir fortement oxydé la pâte avec le tétr oxyde. Une séquence de blanchiment au peroxyde pourrait alors avoir lieu pour terminer l'oxydation des cycles aromatiques qui restent la cause de la réversion comme nous l'avons vu tout le long de ce travail. Enfin la spectrométrie ultraviolette permettrait de voir si il y a affectation d'un ou de plusieurs chromophores dans leurs caractéristiques d'absorption.

REFERENCES

1. J. P. Casey, Pulp and Paper : Chemistry and Chemistry Technology, Vol 1, Chap.2, Wiley and Sons, New-York (1980)
2. K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, "Lignins Occurence, Formation structure and reactions", Wiley Interscience, 597-637 (1971).
3. K. B. Wiberg, "Oxidation by periodic acid", p.367, Oxidation in Organic Chemistry, (1975).
4. K. B. Wiberg, "Oxidation by chromic acid ", p.171, Oxidation in Organic Chemistry, (1975).
5. C. Daneault, "Greffage de monomères vinyliques sur une cellulose peroxydée", Thèse d'état de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique de Grenoble, 7-19, 1982.
6. K. B. Wiberg, "Oxidation by cerium IV ions ", p.243, Oxidation in Organic Chemistry, (1975).
7. C. Daneault, "Greffage de monomères vinyliques sur une cellulose peroxydée", Thèse d'état de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique de Grenoble, 15-17, 1982.
8. G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative, tome I, 12-13, tome II, 493, Masson et Co., (1974).

9. Pierre Eichner, Lab.Chimie Anal., ESPCP (Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris), "Étude voltampérométrique du ruthénium en solution aqueuse", 2051-2056, Manuscrit le 10/2/67.
10. V.A. Spitzer, D.G. Lee, J.Org.Chem., 40, 2539, (1975).
11. R.M. Moriarty, H. Gopal & T. Adams, Tetrahedron Letters, 46, 4003, (1970)
12. J.A. Caputo & R. Fuch, J.Org.Chem., 33, 1959, (1968)
13. D.G. Lee & M. Van Den Engh, "Oxidation in Organic Chemistry", Acad. Press, IV, B, 177, (1973)
14. P.H. Washecheck, U.S. Patent, 3.692.810, (1972)
15. L.M. Berkowitz & P.N. Rylander, J.Am.Chem.Soc., 80, 6682, (1958).
16. S. Wolfe, S.H. Hasan & R. Campbell, Chem.Communications, 1420, (1970)
17. F. Trifiro, La chimica e l'industria, 56, 835, (1974).
18. D.G Lee et U.A. Spitzer, J.Org.Chem., 41, 3644, (1976).
19. K. Kaneda et S. Haruna "Ruthenium-catalysed Oxidative Cleavage Reaction of Carbon-Carbon Double Bonds Using Molecular Oxygen", J.Chem.Soc. Com., 1467-1468, (1990).
20. H. Orita, T. Hayakawa et K. Takehira, "Oxidation of Cyclopentene by RuCl₃-NaOCl Catalyst", The Chem. Soc. of Japan, 59, 2637-2638, (1986).
21. V.A. Spitzer & D.G. Lee, J.Org.Chem., 39, 2468, (1974)

22. Leon M. Stock et Kwok-Tuen Tse, "The Ruthenium(VIII) Catalyzed Oxidation of Texas Lignite and Illinois no.6 Bituminous Coal", Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 493-502, (1985).
23. Am. Chem. Soc. Symp., NY. city USA, April 1986.
- 24a. Leon M. Stock et S.H. Wang, "The Ruthenium(VIII) Catalyzed Oxidation of Illinois no.6 Bituminous Coal", Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 921-924, (1987).
- 24b. Leon M. Stock et S.H. Wang, "The Ruthenium(VIII) Catalyzed Oxidation of Illinois no.6 Bituminous Coal", Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 1713-1717, (1985).
25. C. Y. Choi, S. H. Wang et L. M. Stock, "Ruthenium Tetraoxide Catalyzed Oxidation of Maceral Groups", Energy & Fuel, 2, 37-48, (1988).
26. B.P. Sullivan, D.J. Salmon et T. J. Meyer, "Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium", Inorg. Chem., Vol. 17, no. 12, 3334-3341, (1978).
27. K. Chrakraborti et Ushan Ranjan Ghatak, "A Novel Oxidation Catalyst Derived from a Ruthenium(II)-2,2'-bipyridine Complex for Chemoselective Degradation of Aromatics Rings to Carboxylic Acids", Indian J. of Chem., Vol. 23B, April 1984, 291-292.
28. N. Allinger, M. Cava, D. De Jongh, C. Johnson, N. Lebel, C. Stevens, "Chimie Organique", Mc Graw-Hill, "Photochimie", Vol. III, 827-849, (1987).

29. Cole, B, J.W, "Stabilisation of high-yield cottonwood pulp against photoinduced discoloration", thèse de doctorat, 1986, Université de Washington (Seattle).
30. P. Nolan, J.A. Van den Akker et W. A. Wink, "The Fading of Groundwood by Light", Paper Trade J., 121.no.11,33-37, (1945).
31. S. Y. Lin et K. P. Kringstad, "Photosensitive Groups in Lignin and Lignin Model Compounds", Tappi, Vol. 53, no.4, 658-663, (1970).
32. G. F. Leary, Tappi, Vol. 50, no.1:17, (1967).
33. J. Gierer et S. Y. Lin, "Photodegradation of Lignin. A Contribution to the Mechanism of Chromophore Formation", Svensk Papperstidn., no.7, 233-239, (1972).
34. C. Heitner, J. A. Schmidt, Intl. Symp. Wood. Pulp. Chem., Melbourne, (1992).
35. G. Brunow et M. Sivonen, "The Yellowing of Lignin. The Participation of Oxygen in the Photo-dehydrogenation of Lignin model Compounds.", Paperi ja Puu, no.4a, 215-220 (1975).
36. R. Pelton, S. Katz, R. Beatson & M. Scallan, " The determination of strong and weak acidic groups in sulphite pulp", Dec.1982, (réf. PPR 408).
37. J.A. Schmidt and C. Heitner, "Light-induced yellowing of mechanical pulp: effect of methylation, NaBH₄ reduction and ascorbic acid on chromophore formation", 263-269, 6^{ème} Intl. Symp. Wood. Pulp. Chem., Melbourne, (1990).

38. André I. Khuri, John A. Cornell, "Response surfaces", MDI Dekker, 93-94, (1987).
39. K. Nakagawa et K. Minami, "Reduction of Organic compounds with Thiourea dioxide.I. Reduction of Ketones to Secondary Alcohols", Tetrahedron Letters n°.5, 343-346, 1972.

ANNEXE

TABLE I

Probability Points of the t-Distribution

df	Double-Sided Test			
	.995	.99	.95	.90
1	127	63.7	12.7	6.31
2	14.1	9.92	4.30	2.92
3	7.45	5.84	3.18	2.35
4	5.60	4.60	2.78	2.13
5	4.77	4.03	2.57	2.01
6	4.32	3.71	2.45	1.94
7	4.03	3.50	2.36	1.89
8	3.83	3.36	2.31	1.86
9	3.69	3.25	2.26	1.83
10	3.58	3.17	2.23	1.81
11	3.50	3.11	2.20	1.80
12	3.43	3.05	2.18	1.78
13	3.37	3.01	2.16	1.77
14	3.33	2.98	2.14	1.76
15	3.29	2.95	2.13	1.75
16	3.25	2.92	2.12	1.75
17	3.22	2.90	2.11	1.74
18	3.20	2.88	2.10	1.73
19	3.17	2.86	2.09	1.73
20	3.15	2.85	2.09	1.72
21	3.14	2.83	2.08	1.72
22	3.12	2.82	2.07	1.72
23	3.10	2.81	2.07	1.71
24	3.09	2.80	2.06	1.71
25	3.08	2.79	2.06	1.71
26	3.07	2.78	2.06	1.71
27	3.06	2.77	2.05	1.70
28	3.05	2.76	2.05	1.70
29	3.04	2.76	2.05	1.70
30	3.03	2.75	2.04	1.70
40	2.97	2.70	2.02	1.68
60	2.91	2.66	2.00	1.67
120	2.86	2.62	1.98	1.66
∞	2.81	2.58	1.96	1.64

$F_{\alpha, p-1, N-p}$

$p-1 \rightarrow$

TABLE #

Table A.3 Percentage Points of the F-Distribution with v_1 and v_2 Degrees of Freedom—Upper 5% Points

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.9	238.9	240.5	241.9	242.9	243.6	244.0	244.1	244.1	244.1	244.1	244.1	244.1
2	18.51	19.00	19.18	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.39	19.40	19.40	19.41	19.41	19.41	19.41	19.41	19.41	19.41
3	10.13	9.56	9.24	9.12	9.01	8.91	8.81	8.71	8.61	8.51	8.41	8.31	8.21	8.11	8.01	7.91	7.81	7.71	7.61
4	7.71	6.94	6.50	6.30	6.16	6.03	5.91	5.81	5.71	5.61	5.51	5.41	5.31	5.21	5.11	5.01	4.91	4.81	4.71
5	6.61	5.70	5.21	5.00	4.85	4.71	4.58	4.46	4.35	4.25	4.15	4.05	3.95	3.85	3.75	3.65	3.55	3.45	3.35
6	5.99	5.14	4.56	4.33	4.17	4.03	3.89	3.76	3.65	3.55	3.45	3.35	3.25	3.15	3.05	2.95	2.85	2.75	2.65
7	5.59	4.74	4.15	3.91	3.74	3.59	3.45	3.32	3.21	3.11	3.01	2.91	2.81	2.71	2.61	2.51	2.41	2.31	2.21
8	5.32	4.46	3.87	3.62	3.45	3.30	3.16	3.03	2.92	2.82	2.72	2.62	2.52	2.42	2.32	2.22	2.12	2.02	1.92
9	5.12	4.28	3.68	3.42	3.25	3.09	2.95	2.82	2.71	2.61	2.51	2.41	2.31	2.21	2.11	2.01	1.91	1.81	1.71
10	4.96	4.10	3.51	3.24	3.07	2.91	2.77	2.64	2.53	2.43	2.33	2.23	2.13	2.03	1.93	1.83	1.73	1.63	1.53
11	4.84	3.98	3.39	3.11	2.94	2.78	2.64	2.51	2.40	2.30	2.20	2.10	2.00	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50	1.40
12	4.75	3.89	3.30	3.02	2.85	2.69	2.55	2.42	2.31	2.21	2.11	2.01	1.91	1.81	1.71	1.61	1.51	1.41	1.31
13	4.67	3.81	3.22	2.94	2.77	2.61	2.47	2.34	2.23	2.13	2.03	1.93	1.83	1.73	1.63	1.53	1.43	1.33	1.23
14	4.60	3.74	3.15	2.87	2.70	2.54	2.40	2.27	2.16	2.06	1.96	1.86	1.76	1.66	1.56	1.46	1.36	1.26	1.16
15	4.54	3.68	3.09	2.81	2.64	2.48	2.34	2.21	2.10	2.00	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50	1.40	1.30	1.20	1.10
16	4.49	3.63	3.04	2.76	2.59	2.43	2.29	2.16	2.05	1.95	1.85	1.75	1.65	1.55	1.45	1.35	1.25	1.15	1.05
17	4.45	3.59	3.00	2.72	2.55	2.39	2.25	2.12	2.01	1.91	1.81	1.71	1.61	1.51	1.41	1.31	1.21	1.11	1.01
18	4.41	3.55	2.96	2.68	2.51	2.35	2.21	2.08	1.97	1.87	1.77	1.67	1.57	1.47	1.37	1.27	1.17	1.07	0.97
19	4.38	3.52	2.93	2.65	2.48	2.32	2.18	2.05	1.94	1.84	1.74	1.64	1.54	1.44	1.34	1.24	1.14	1.04	0.94
20	4.35	3.49	2.90	2.62	2.45	2.29	2.15	2.02	1.91	1.81	1.71	1.61	1.51	1.41	1.31	1.21	1.11	1.01	0.91
21	4.32	3.47	2.87	2.59	2.42	2.26	2.12	1.99	1.88	1.78	1.68	1.58	1.48	1.38	1.28	1.18	1.08	0.98	0.88
22	4.30	3.44	2.85	2.57	2.40	2.24	2.10	1.97	1.86	1.76	1.66	1.56	1.46	1.36	1.26	1.16	1.06	0.96	0.86
23	4.28	3.42	2.83	2.55	2.38	2.22	2.08	1.95	1.84	1.74	1.64	1.54	1.44	1.34	1.24	1.14	1.04	0.94	0.84
24	4.26	3.40	2.81	2.53	2.36	2.20	2.06	1.93	1.82	1.72	1.62	1.52	1.42	1.32	1.22	1.12	1.02	0.92	0.82
25	4.24	3.39	2.79	2.51	2.34	2.18	2.04	1.91	1.80	1.70	1.60	1.50	1.40	1.30	1.20	1.10	1.00	0.90	0.80
26	4.23	3.37	2.78	2.50	2.33	2.17	2.03	1.90	1.79	1.69	1.59	1.49	1.39	1.29	1.19	1.09	0.99	0.89	0.79
27	4.21	3.35	2.76	2.48	2.31	2.15	2.01	1.88	1.77	1.67	1.57	1.47	1.37	1.27	1.17	1.07	0.97	0.87	0.77
28	4.20	3.34	2.75	2.47	2.30	2.14	2.00	1.87	1.76	1.66	1.56	1.46	1.36	1.26	1.16	1.06	0.96	0.86	0.76
29	4.18	3.33	2.73	2.45	2.28	2.12	1.98	1.85	1.74	1.64	1.54	1.44	1.34	1.24	1.14	1.04	0.94	0.84	0.74
30	4.17	3.32	2.72	2.44	2.27	2.11	1.97	1.84	1.73	1.63	1.53	1.43	1.33	1.23	1.13	1.03	0.93	0.83	0.73
40	4.08	3.23	2.64	2.36	2.19	2.03	1.89	1.76	1.65	1.55	1.45	1.35	1.25	1.15	1.05	0.95	0.85	0.75	0.65
60	4.00	3.15	2.56	2.28	2.11	1.95	1.81	1.68	1.57	1.47	1.37	1.27	1.17	1.07	0.97	0.87	0.77	0.67	0.57
120	3.92	3.07	2.48	2.20	2.03	1.87	1.73	1.60	1.49	1.39	1.29	1.19	1.09	0.99	0.89	0.79	0.69	0.59	0.49
∞	3.84	3.00	2.40	2.12	1.95	1.79	1.65	1.52	1.41	1.31	1.21	1.11	1.01	0.91	0.81	0.71	0.61	0.51	0.41

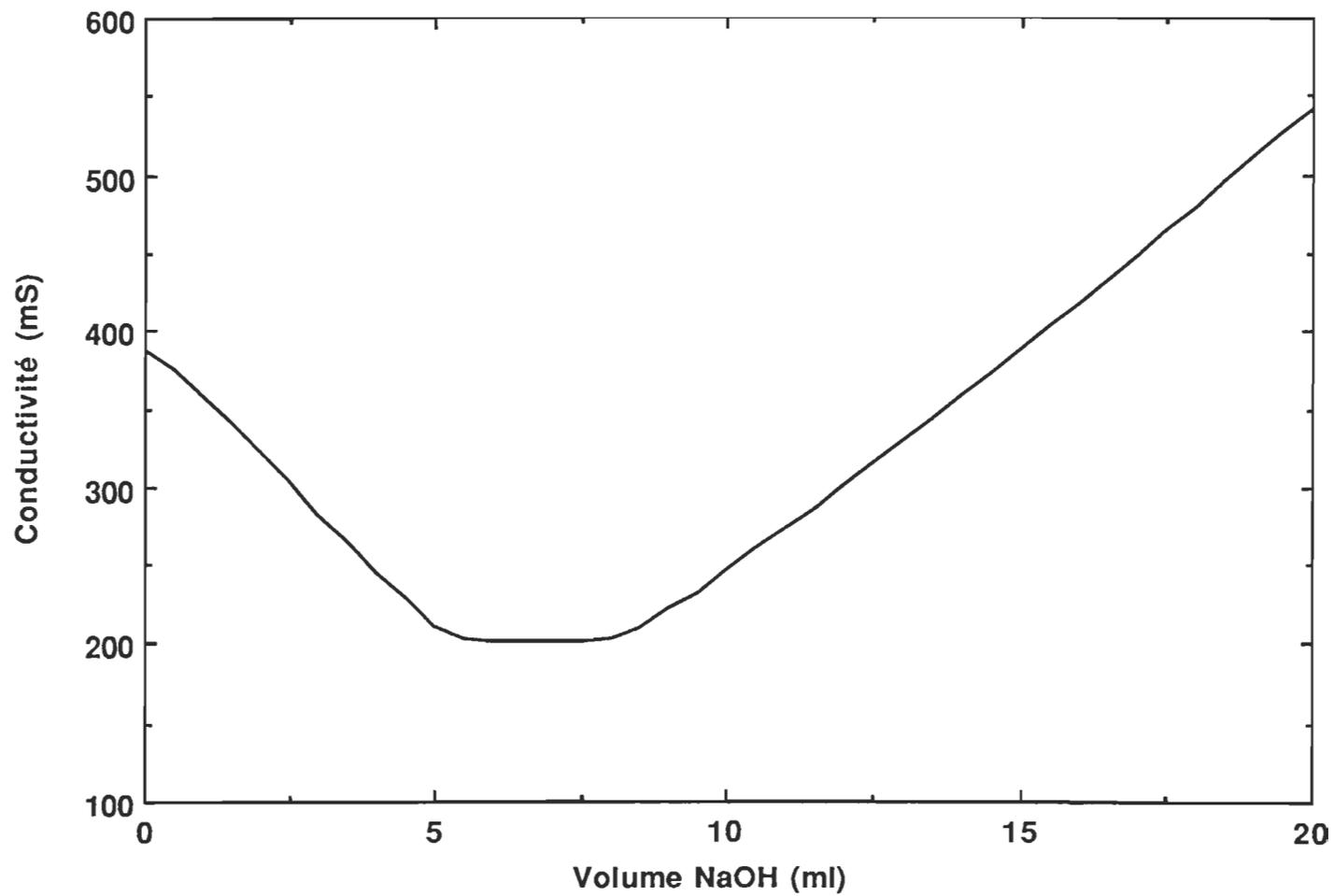
$N-p$
↓

Source: *Biometrika Tables for Statisticians*, Vol. 1, Cambridge University Press, 1966, edited by E. S. Pearson and H. O. Hartley. Reproduced with permission of the *Biometrika* Trustees.

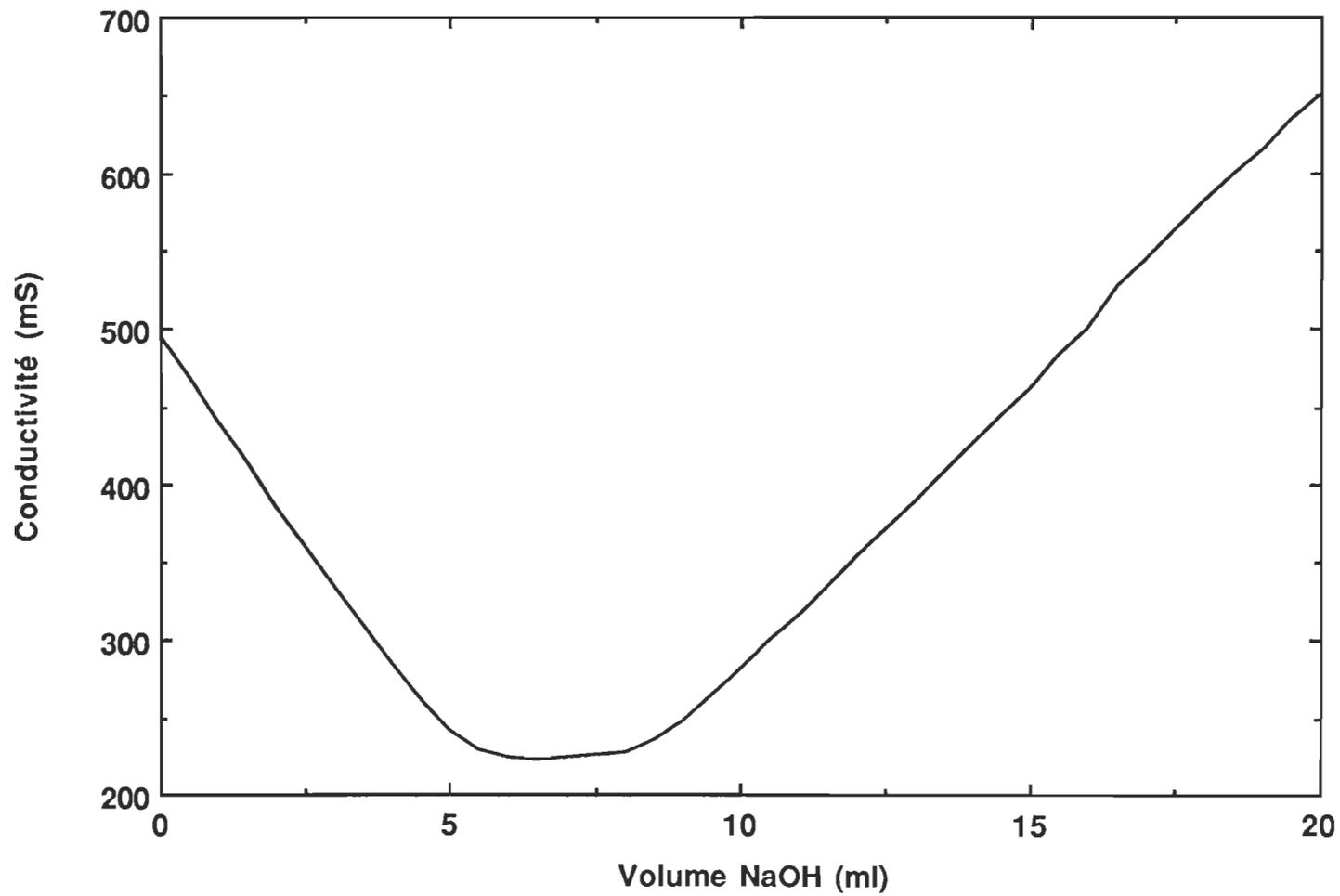
Table A.4 Percentage Points of the F-Distribution with v_1 and v_2 Degrees of Freedom—Upper 2.5% Points

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	047.8	799.5	864.2	899.0	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	972.7	975.9	978.2	979.2	979.6	979.7	979.7	979.7	979.7
2	18.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.35	39.37	39.38	39.39	39.40	39.41	39.41	39.41	39.41	39.41	39.41	39.41	39.41
3	17.44	18.04	18.44	18.50	18.54	18.57	18.58	18.59	18.60	18.60	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61	18.61
4	12.22	10.05	9.98	9.60	9.30	9.20	9.07	8.95	8.80	8.64	8.48	8.32	8.16	8.00	7.84	7.68	7.52	7.36	7.20
5	10.01	8.43	7.78	7.39	7.15	6.98	6.81	6.66	6.49	6.32	6.16	6.00	5.84	5.68	5.52	5.36	5.20	5.04	4.88
6	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.67	5.50	5.33	5.16	5.00	4.84	4.68	4.52	4.36	4.20	4.04	3.88	3.72
7	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.97	4.80	4.63	4.46	4.30	4.14	3.98	3.82	3.66	3.50	3.34	3.18	3.02
8	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.50	4.33	4.16	4.00	3.84	3.68	3.52	3.36	3.20	3.04	2.88	2.72	2.56
9	7.21	5.71	5.08	4.72	4.49	4.32	4.17	4.00	3.83	3.67	3.51	3.35	3.19	3.03	2.87	2.71	2.55	2.39	2.23
10	6.94	5.40	4.83	4.47	4.24	4.07	3.92	3.75	3.58	3.42	3.26	3.10	2.94	2.78	2.62	2.46	2.30	2.14	1.98
11	6.72	5.26	4.63	4.27	4.04	3.87	3.72	3.55	3.38	3.22	3.06	2.90	2.74	2.58	2.42	2.26	2.10	1.94	1.78
12	6.55	5.10	4.47	4.11	3.88	3.71	3.56	3.39	3.22	3.06	2.90	2.74	2.58	2.42	2.26	2.10	1.94	1.78	1.62
13	6.41	4.97	4.35	4.00	3.77	3.60	3.45	3.28	3.11	2.95	2.79	2.63	2.47	2.31	2.15	1.99	1.83	1.67	1.51
14	6.30	4.80	4.24	3.89	3.66	3.49	3.34	3.17	3.00	2.84	2.68	2.52	2.36	2.20	2.04	1.88	1.72	1.56	1.40
15	6.20	4.77	4.15	3.80	3.57	3.41	3.25	3.08	2.91	2.75	2.59	2.43	2.27	2.11	1.95	1.79	1.63	1.47	1.31
16	6.12	4.69	4.08	3.73	3.50	3.34	3.18	3.01	2.84	2.68	2.52	2.36	2.20	2.04	1.88	1.72	1.56	1.40	1.24
17	6.04	4.62	4.01	3.66	3.43	3.27	3.11	2.94	2.77	2.61	2.45	2.29	2.13	1.97	1.81	1.65	1.49	1.33	1.17
18	5.98	4.56	3.95	3.61	3.38	3.22	3.06	2.89	2.72	2.56	2.40	2.24	2.08	1.92	1.76	1.60	1.44	1.28	1.12
19	5.92	4.51	3.90	3.56	3.33	3.17	3.01	2.84	2.67	2.51	2.35	2.19	2.03	1.87	1.71	1.55	1.39	1.23	1.07
20	5.87	4.46	3.86	3.52	3.29	3.13	2.97	2.80	2.63	2.47	2.31	2.15	1.99	1.83	1.67	1.51	1.35	1.19	1.03
21	5.83	4.42	3.82	3.48	3.25	3.09	2.93	2.76	2.59	2.43	2.27	2.11	1.95	1.79	1.63	1.47	1.31	1.15	0.99
22	5.79	4.39	3.79	3.45	3.22	3.06	2.90	2.73	2.56	2.40	2.24	2.08	1.92	1.76	1.60	1.44	1.28	1.12	0.96
23	5.75	4.35	3.75	3.41	3.18	3.02	2.86	2.69	2.52	2.36	2.20	2.04	1.88	1.72	1.56	1.40	1.24	1.08	0.92
24	5.72	4.32	3.72	3.38	3.15	2.99	2.83	2.66	2.49	2.33	2.17	2.01	1.85	1.69	1.53	1.37	1.21	1.05	0.89
25	5.69	4.29	3.69	3.35	3.12	2.96	2.80	2.63	2.46	2.30	2.14	1.98	1.82	1.66	1.50	1.34	1.18	1.02	0.86
26	5.66	4.27	3.67	3.33	3.10	2.94	2.78	2.61	2.44	2.28	2.12	1.96	1.80	1.64	1.48	1.32	1.16	1.00	0.84
27	5.63	4.24	3.65	3.31	3.08	2.92	2.76	2.59	2.42	2.26	2.10	1.94	1.78	1.62	1.46	1.30	1.14	0.98	0.82
28	5.61	4.22	3.63	3.29	3.06	2.90	2.74	2.57	2.40	2.24	2.08	1.92	1.76	1.60	1.44	1.28	1.12	0.96	0.80
29	5.59	4.20	3.61	3.27	3.04	2.88	2.72	2.55	2.38</										

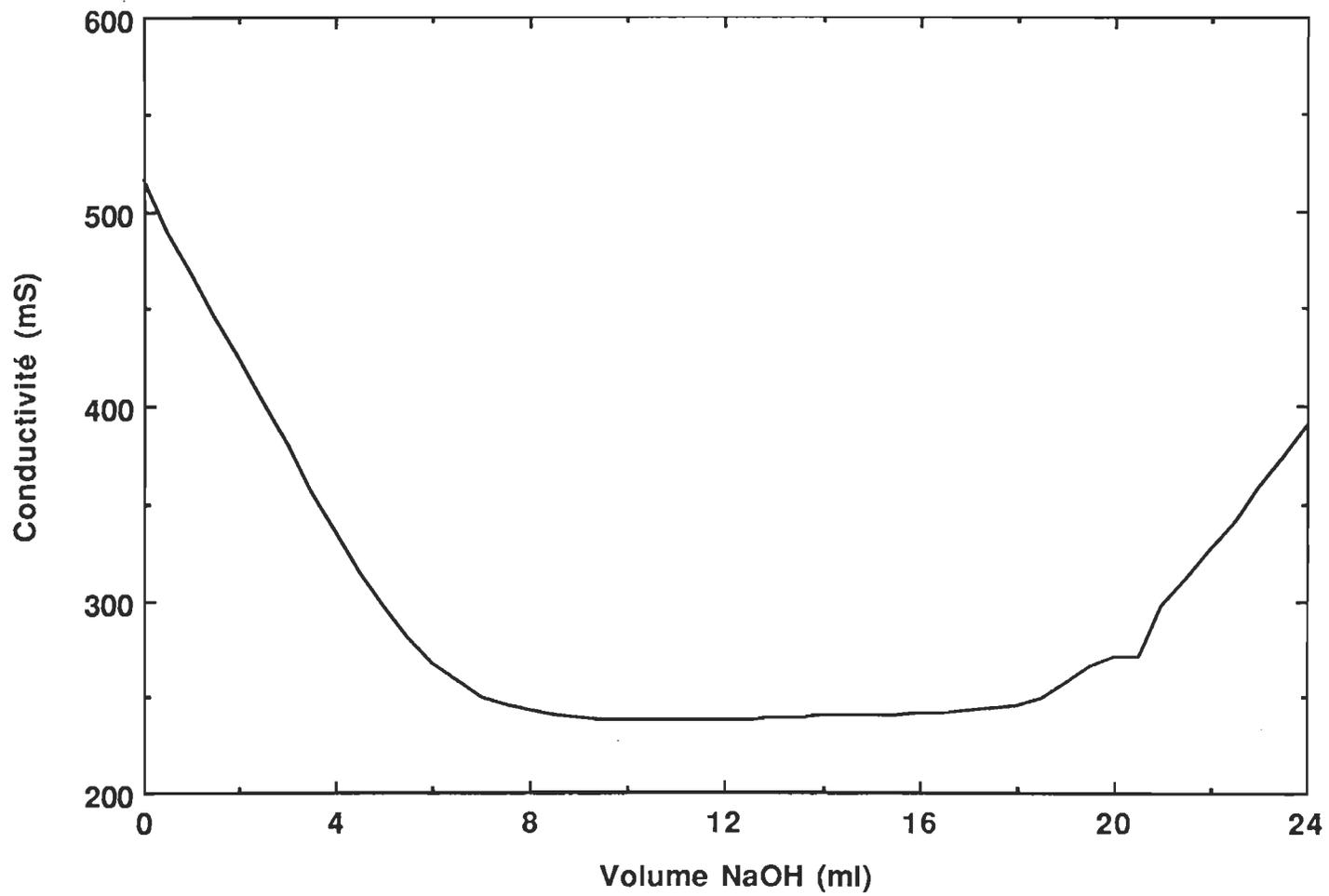
Variation de la conductivité versus le volume en NaOH.
Dosage des acides d'une PTM traitée au métapériodate
de sodium et au DMF



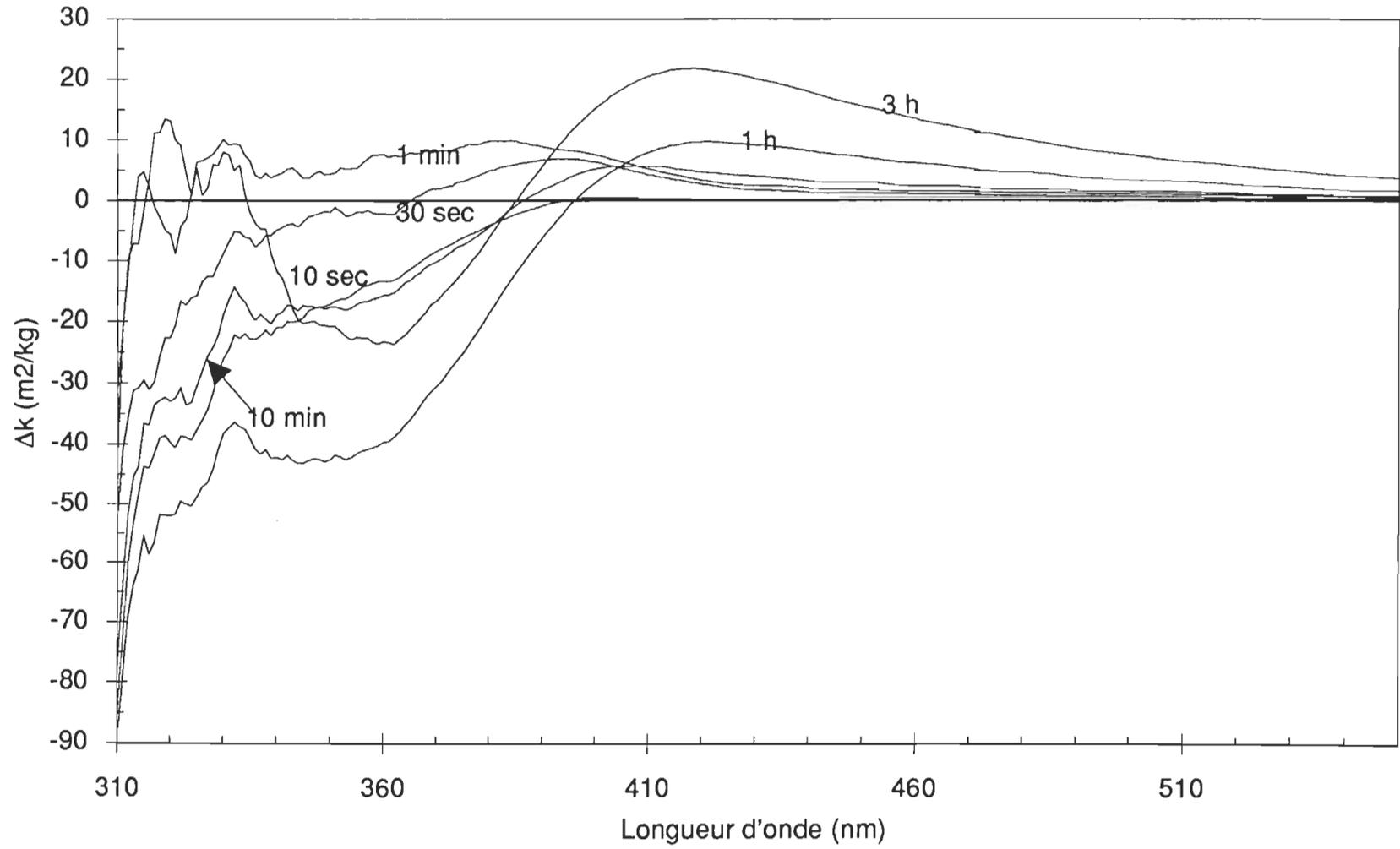
Variation de la conductivité versus le volume de NaOH.
Dosage des acides de la PTM initiale



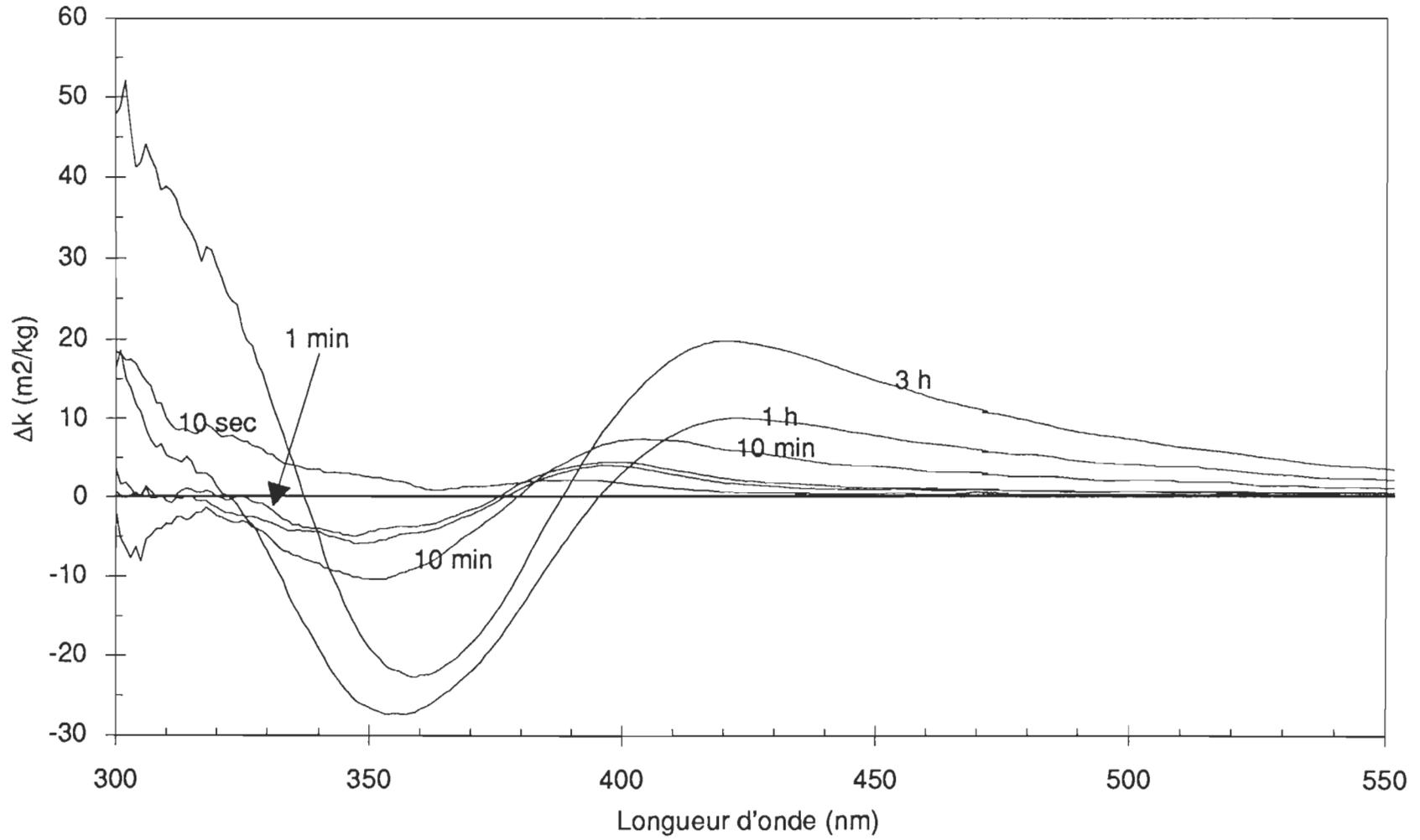
Variation de la conductivité versus le volume en NaOH.
Essai 12 sans matières extractibles du Plackett Burman I



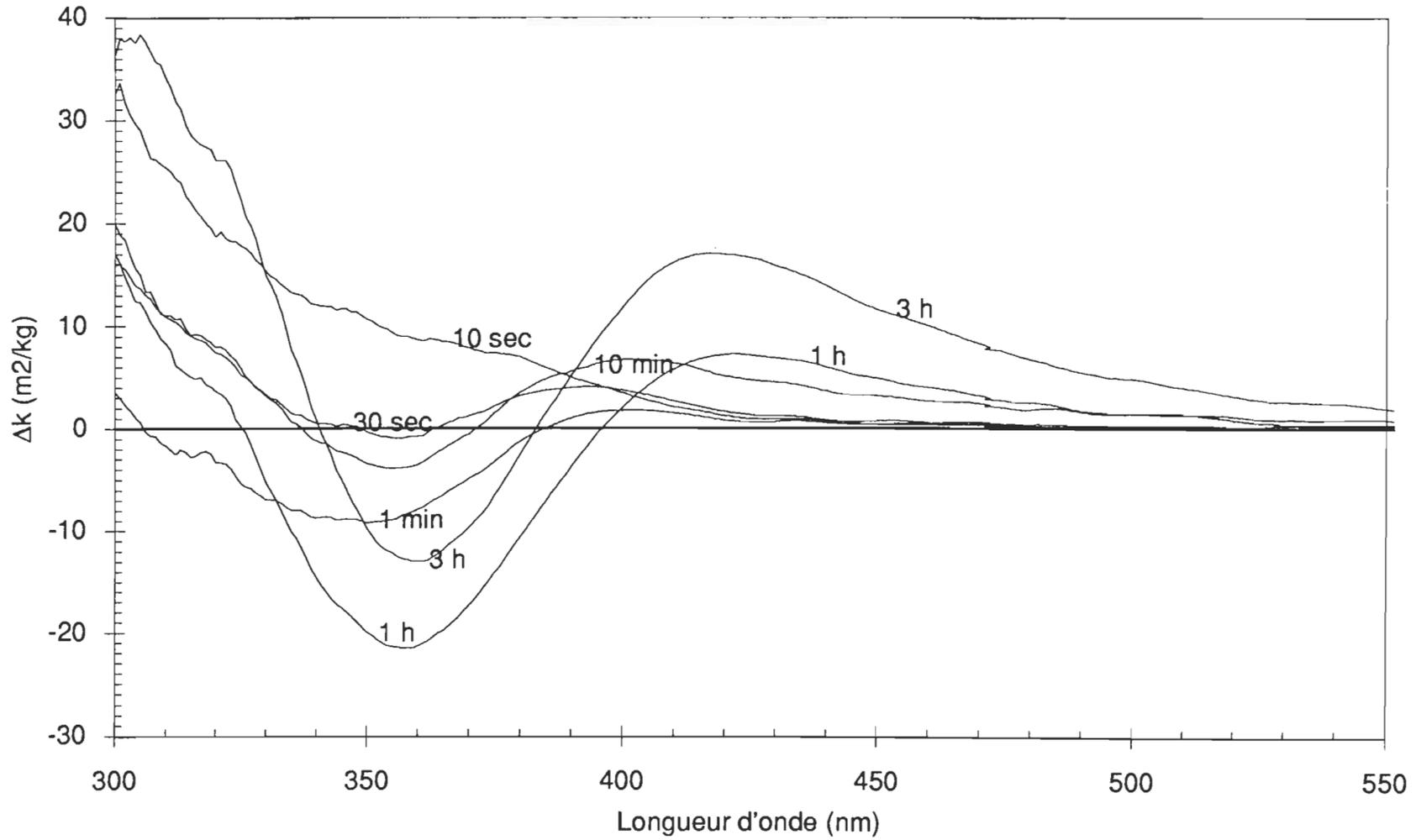
TMP non traitée



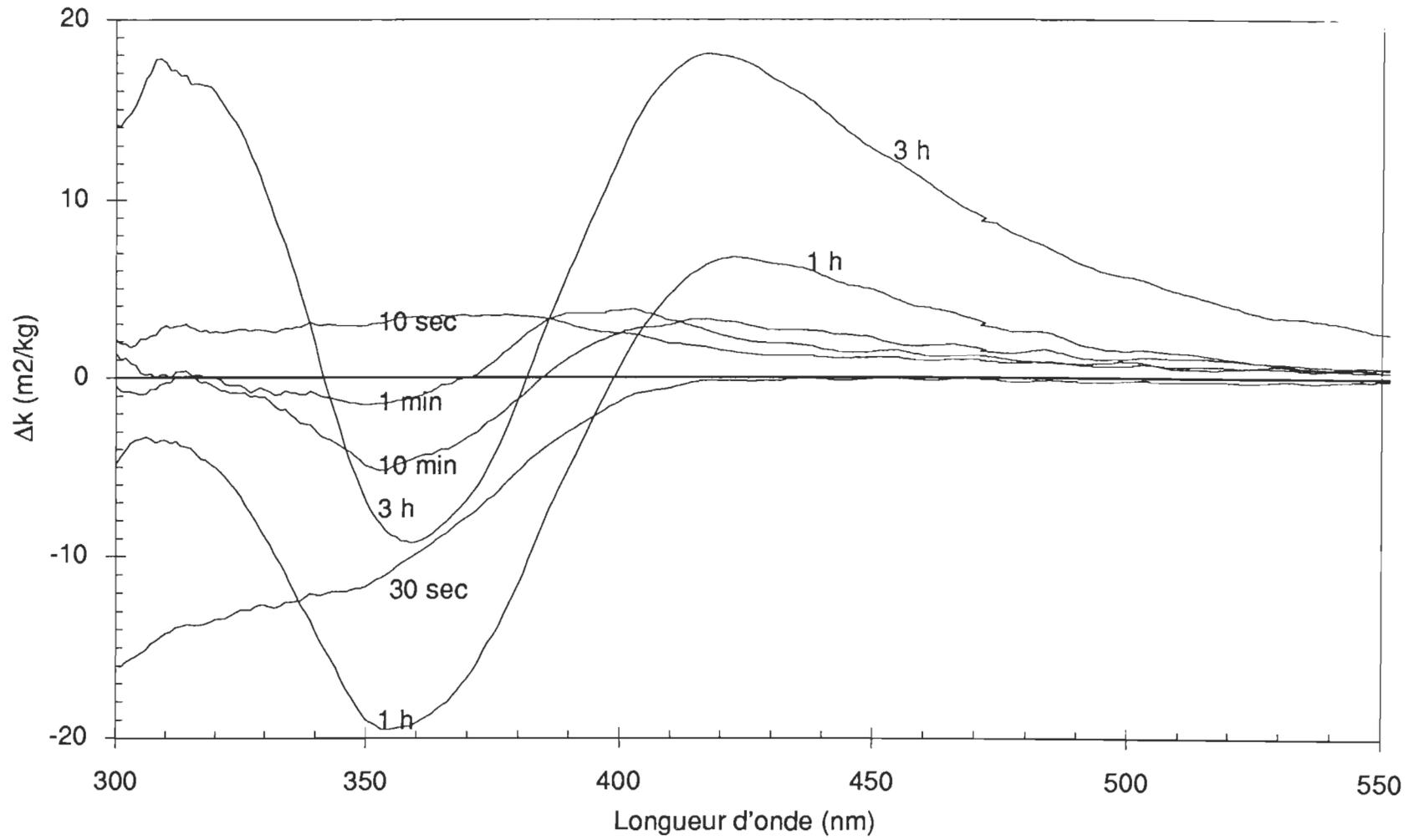
TMP traitée au DMF



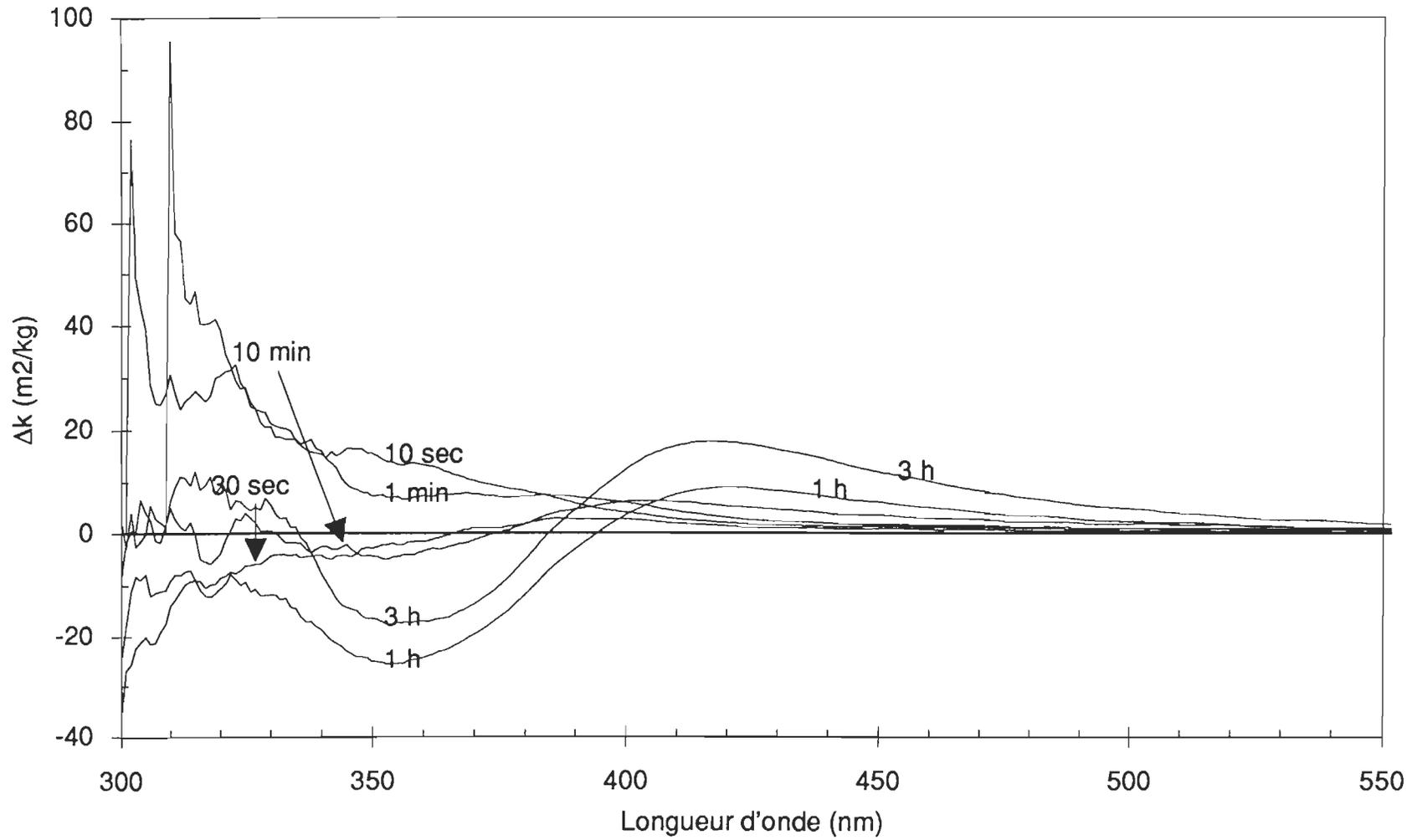
TMP traitée au DMF et au métapériodate de sodium



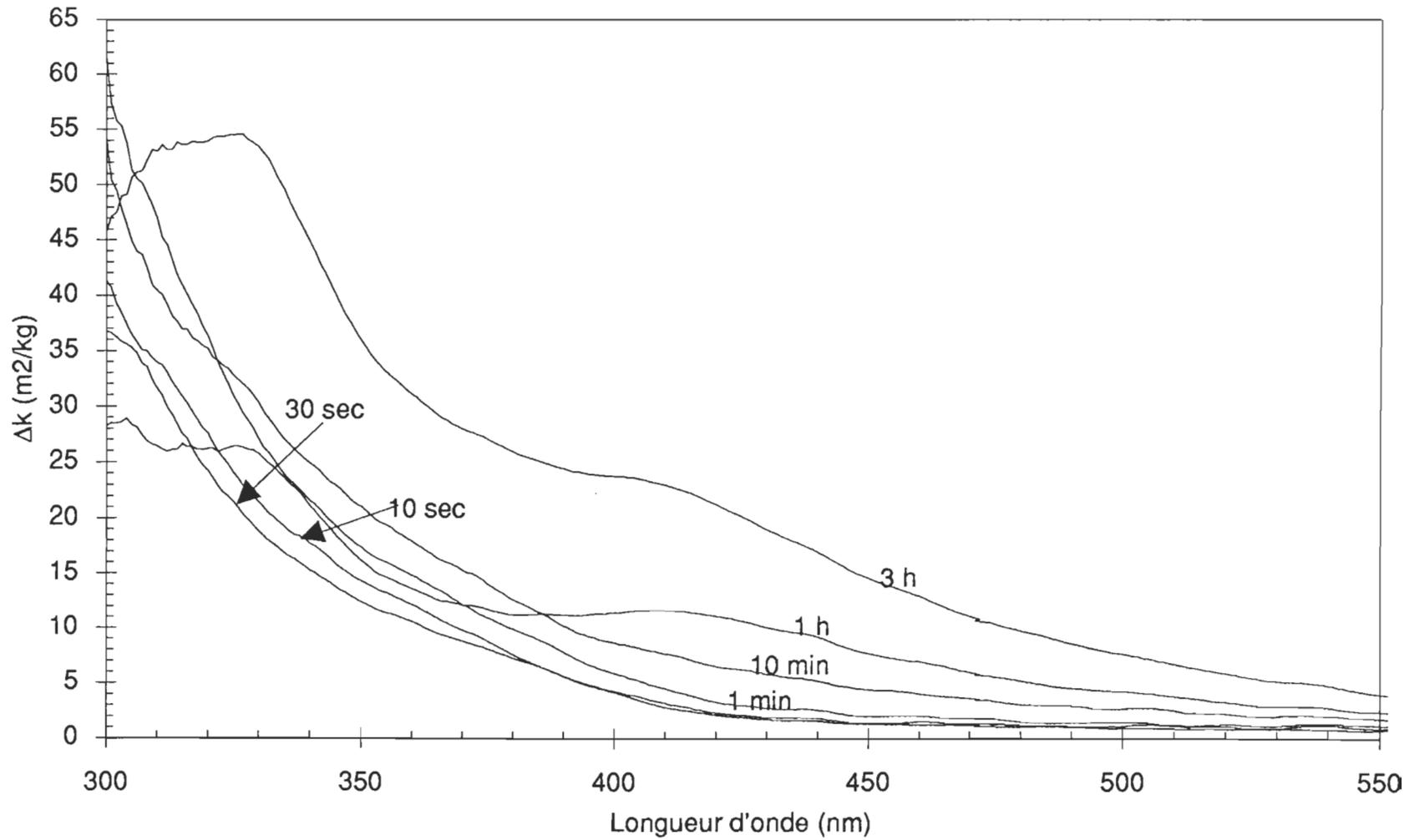
TMP traitée au DMF et au tétroxide de ruthénium



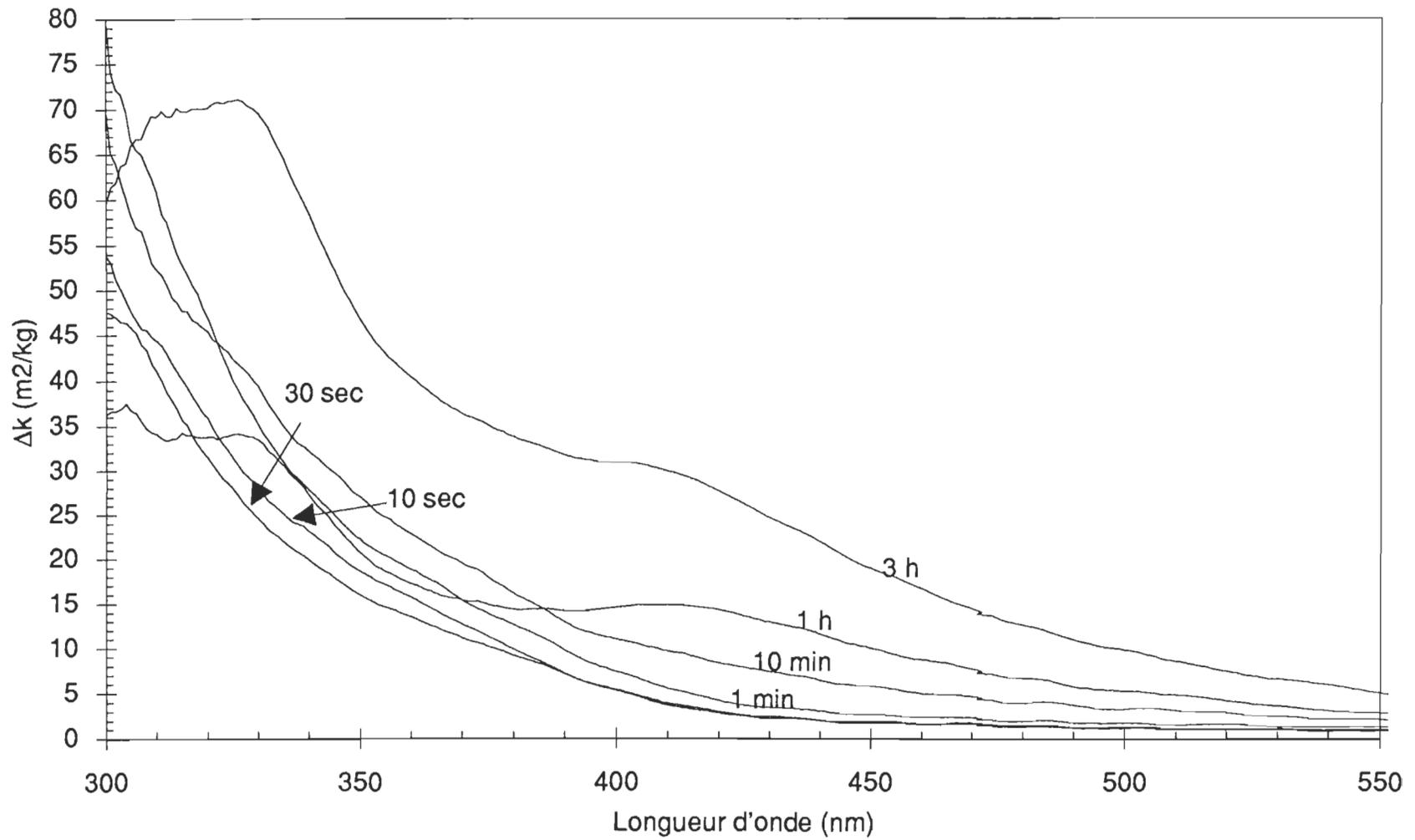
TMP traitée au DMF et au complexe ruthénique



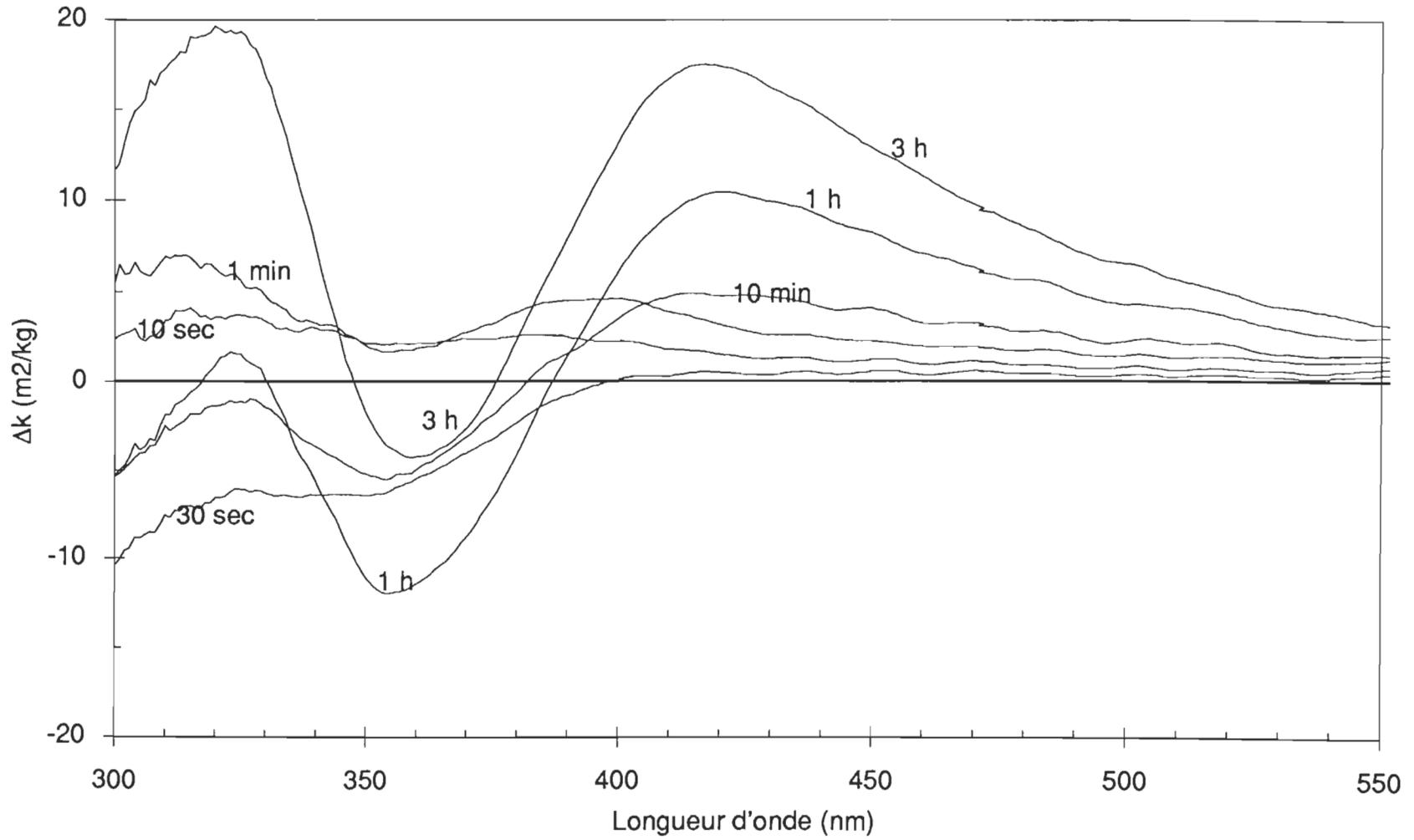
TMP blanchie au Borohydrure de sodium



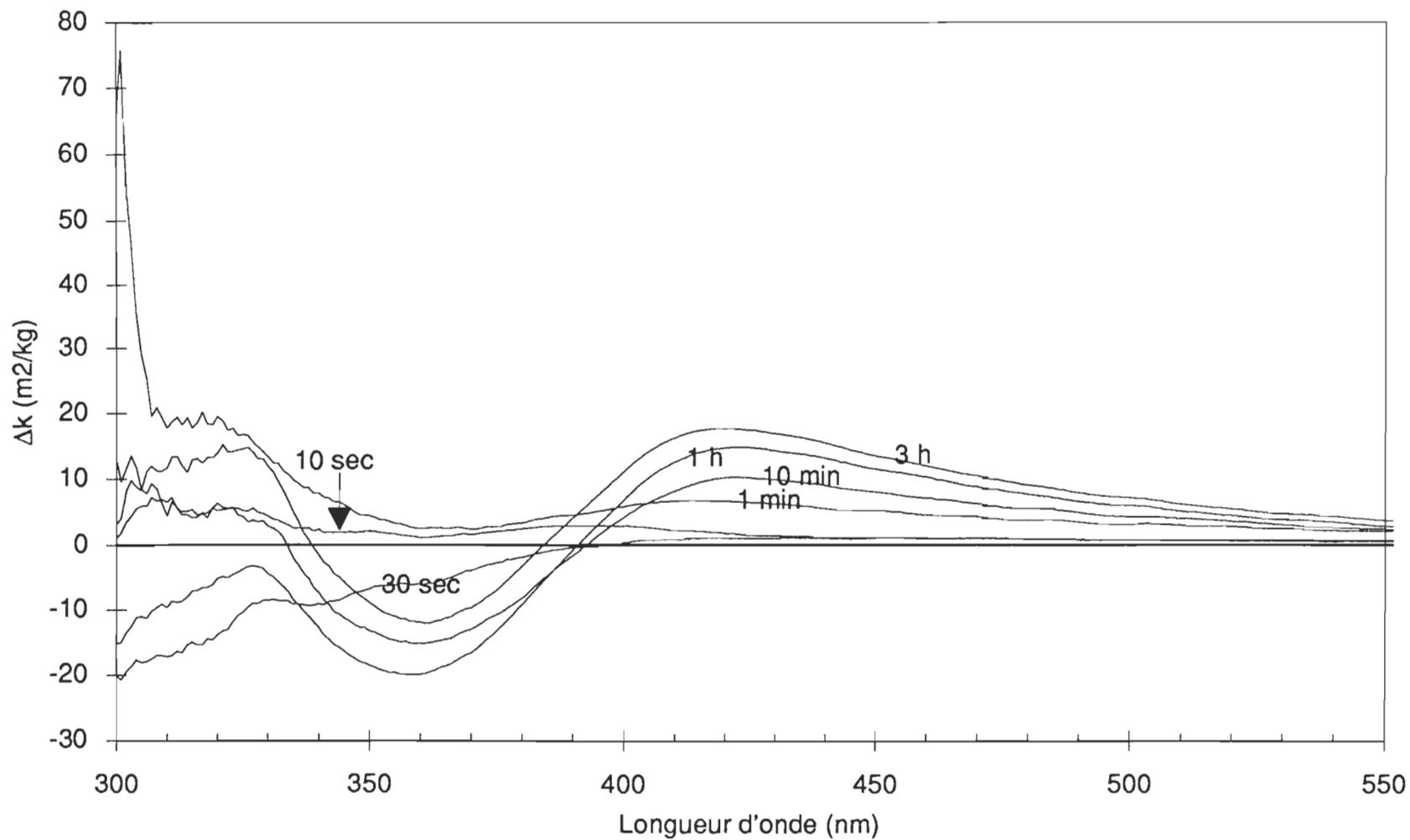
TMP traitée au DMF et blanchie au Borohydrure de sodium



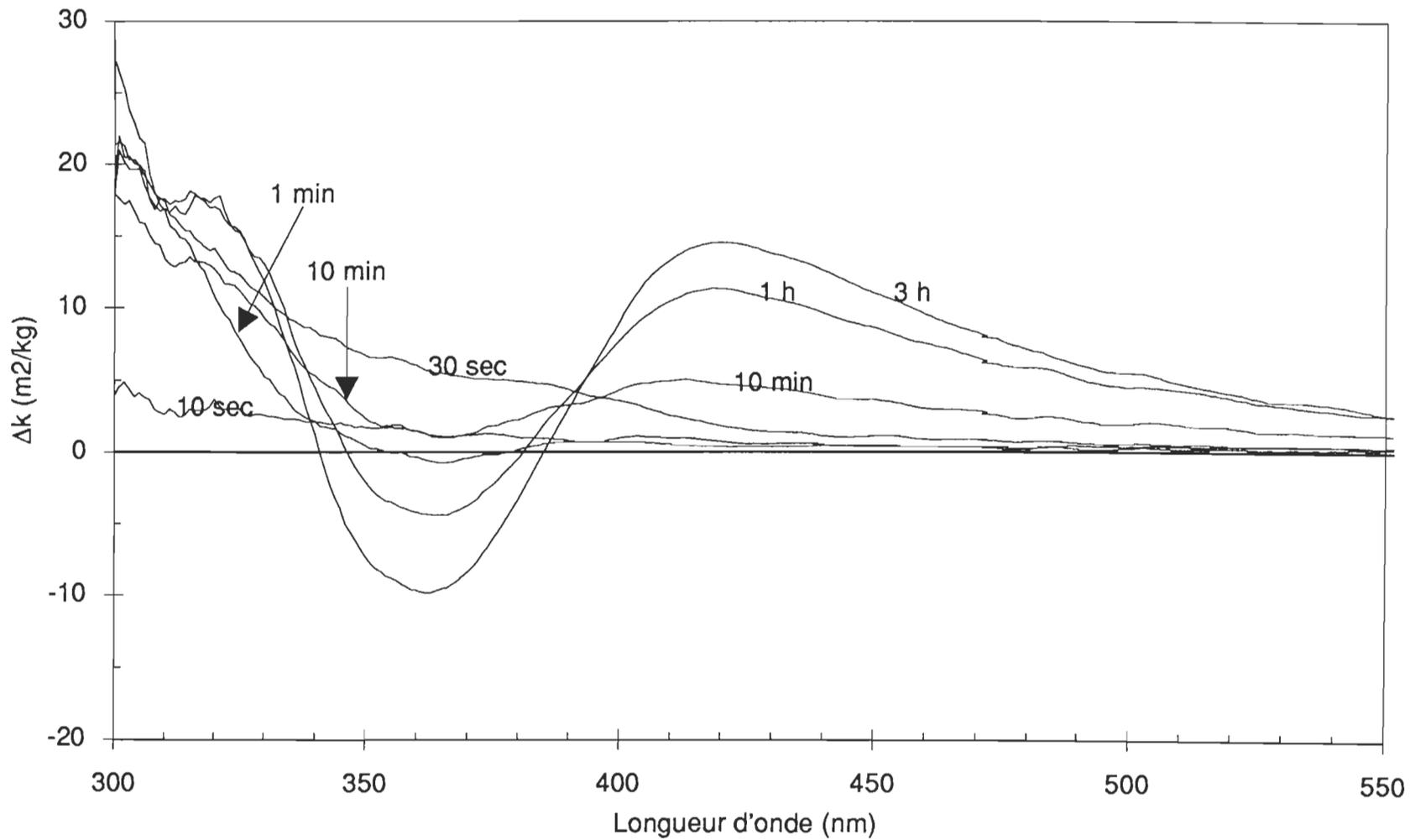
TMP traitée au DMF, au métapériodate de sodium et blanchie au borohydure de sodium



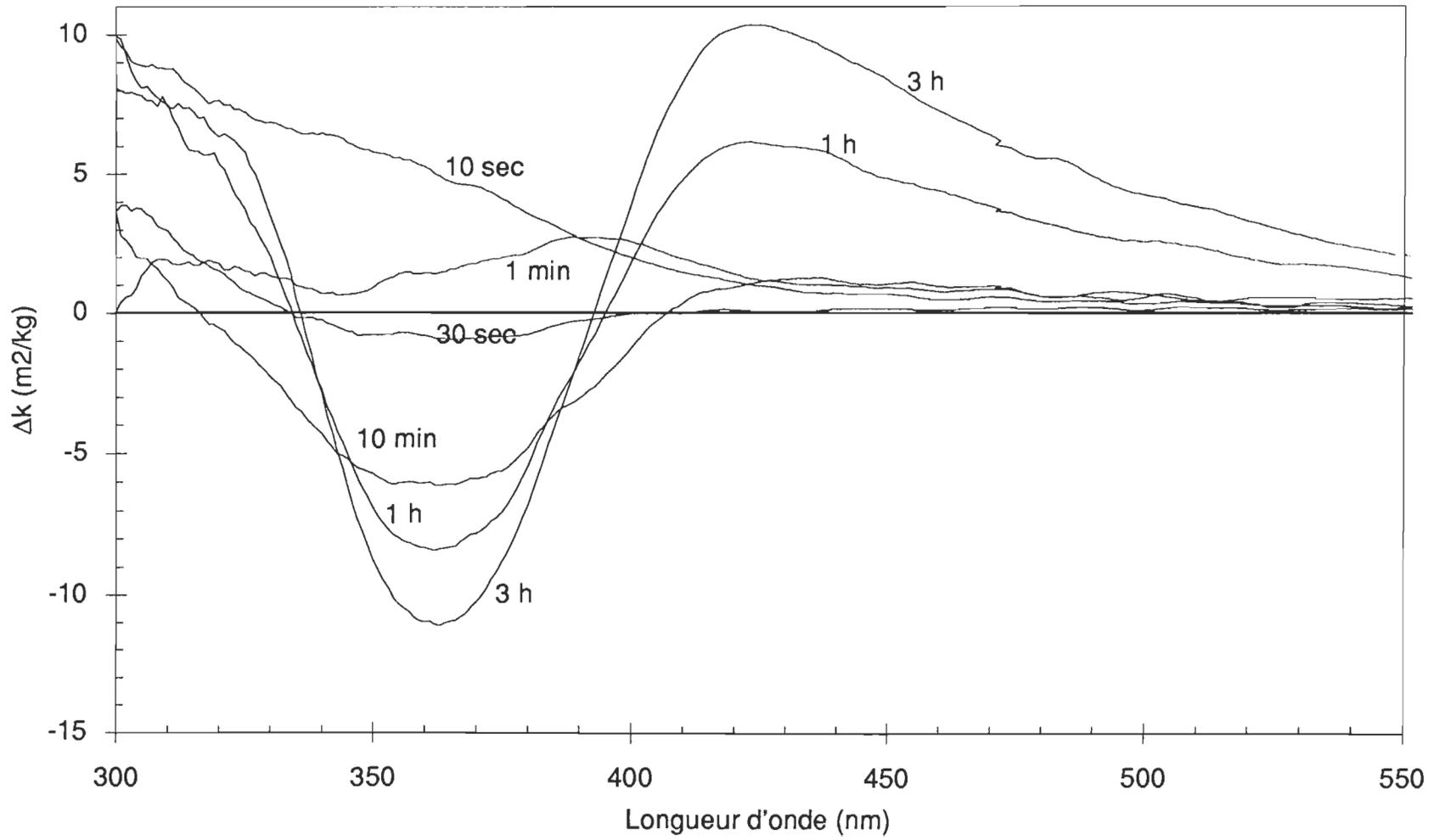
TMP traitée au DMF, au tétroxide de ruthénium et blanchie au borohydure de sodium



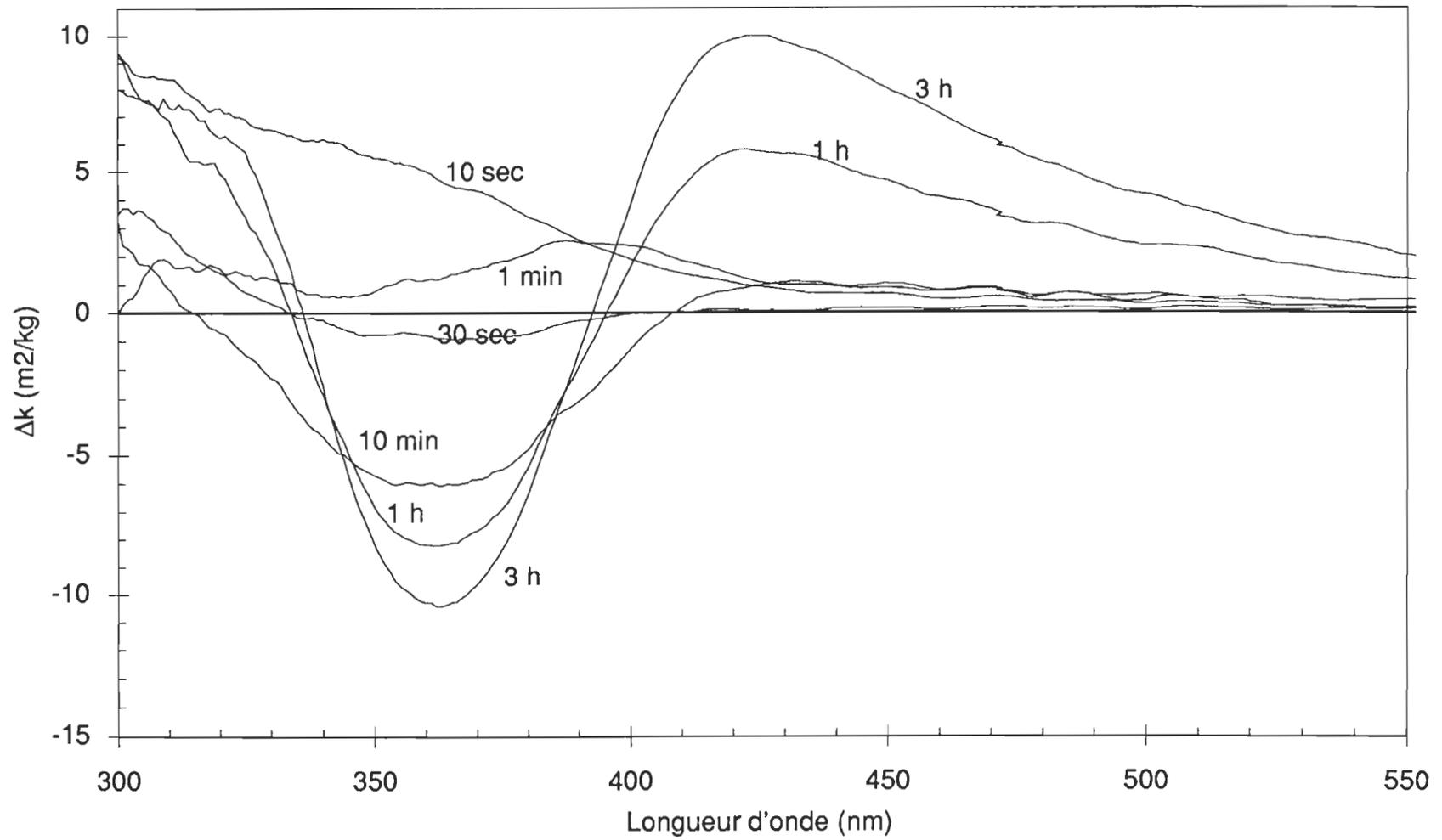
TMP traitée au DMF, au complexe ruthénique et blanchie au borohydrure de sodium



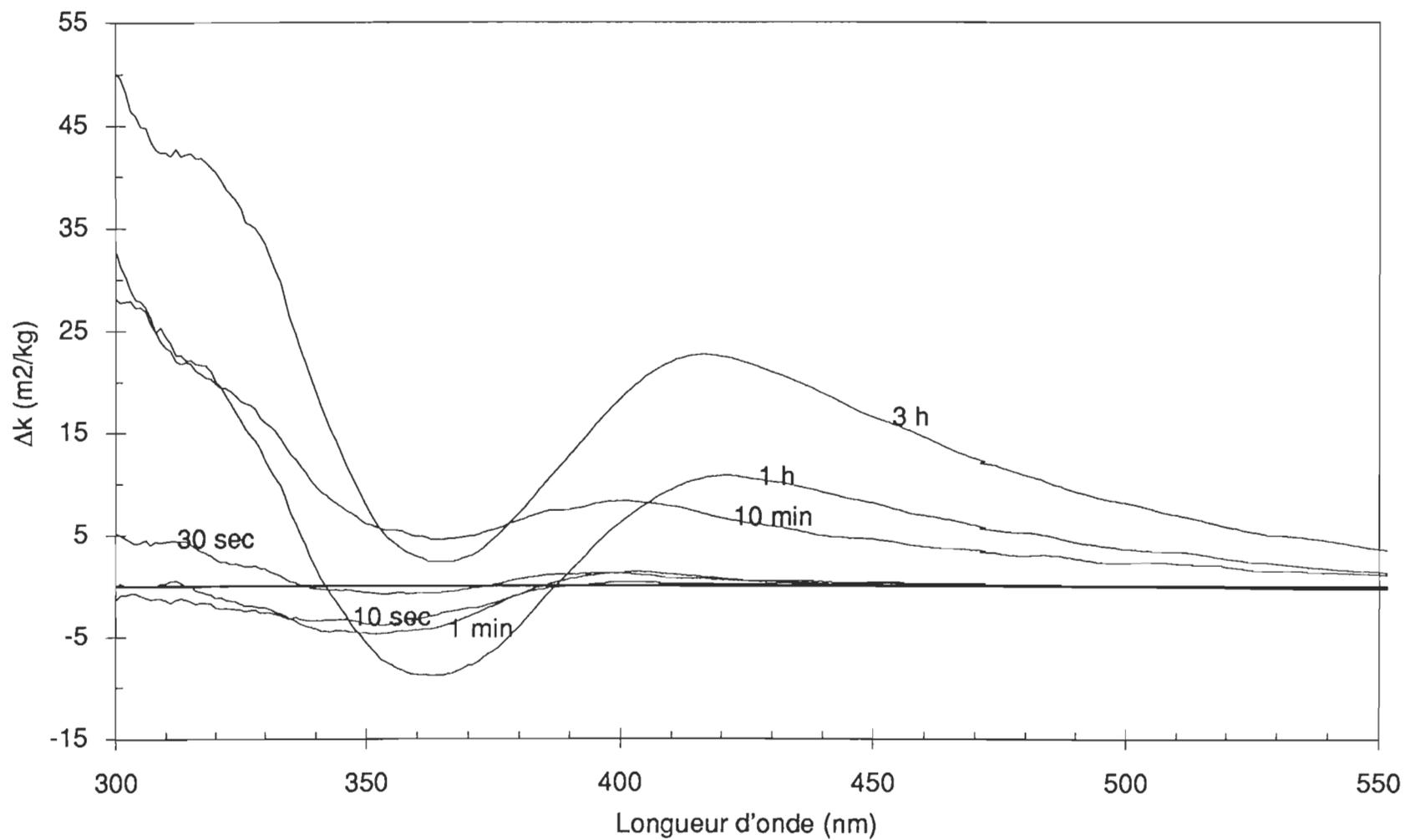
TMP blanchie au FAS



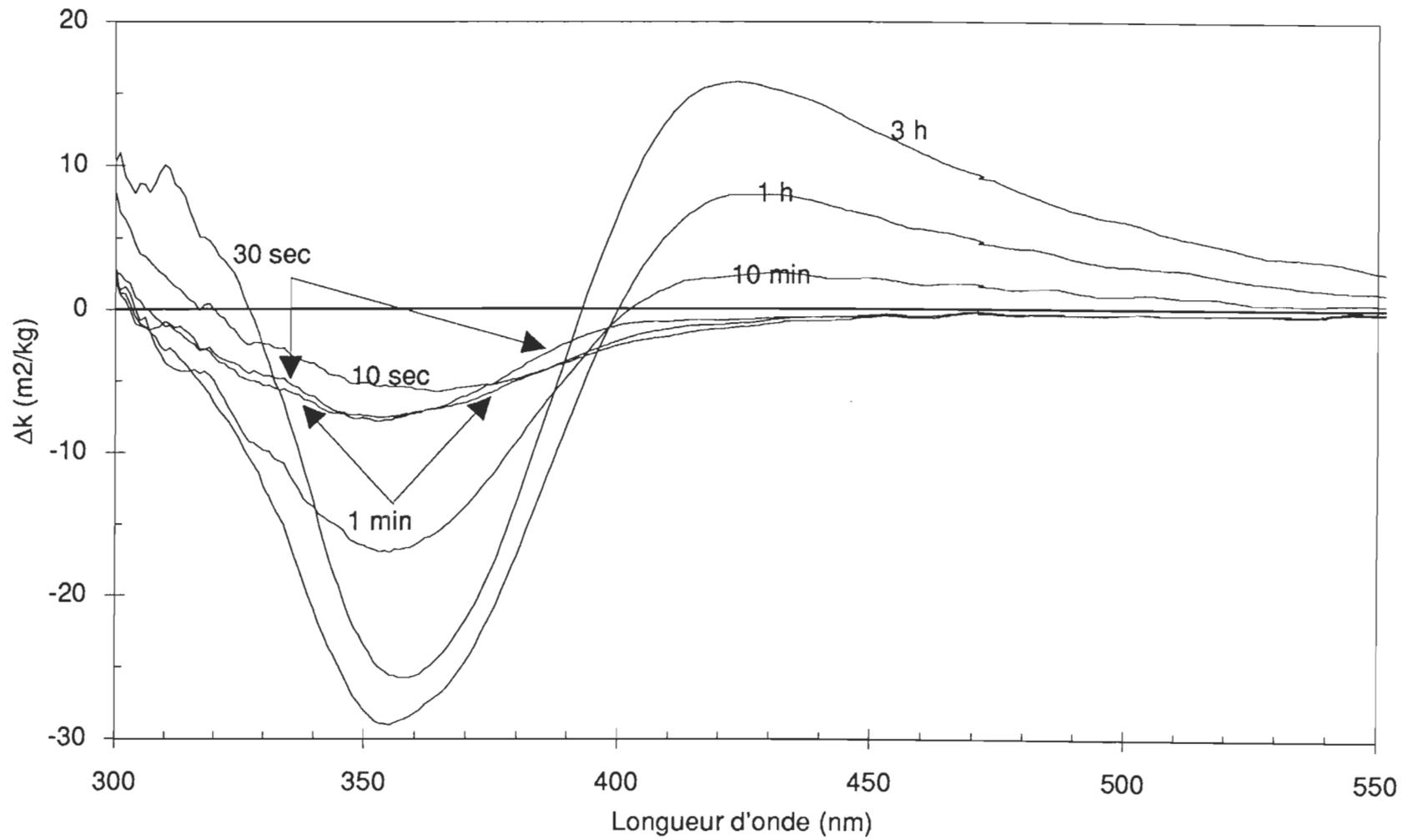
TMP traitée au DMF et blanchie au FAS

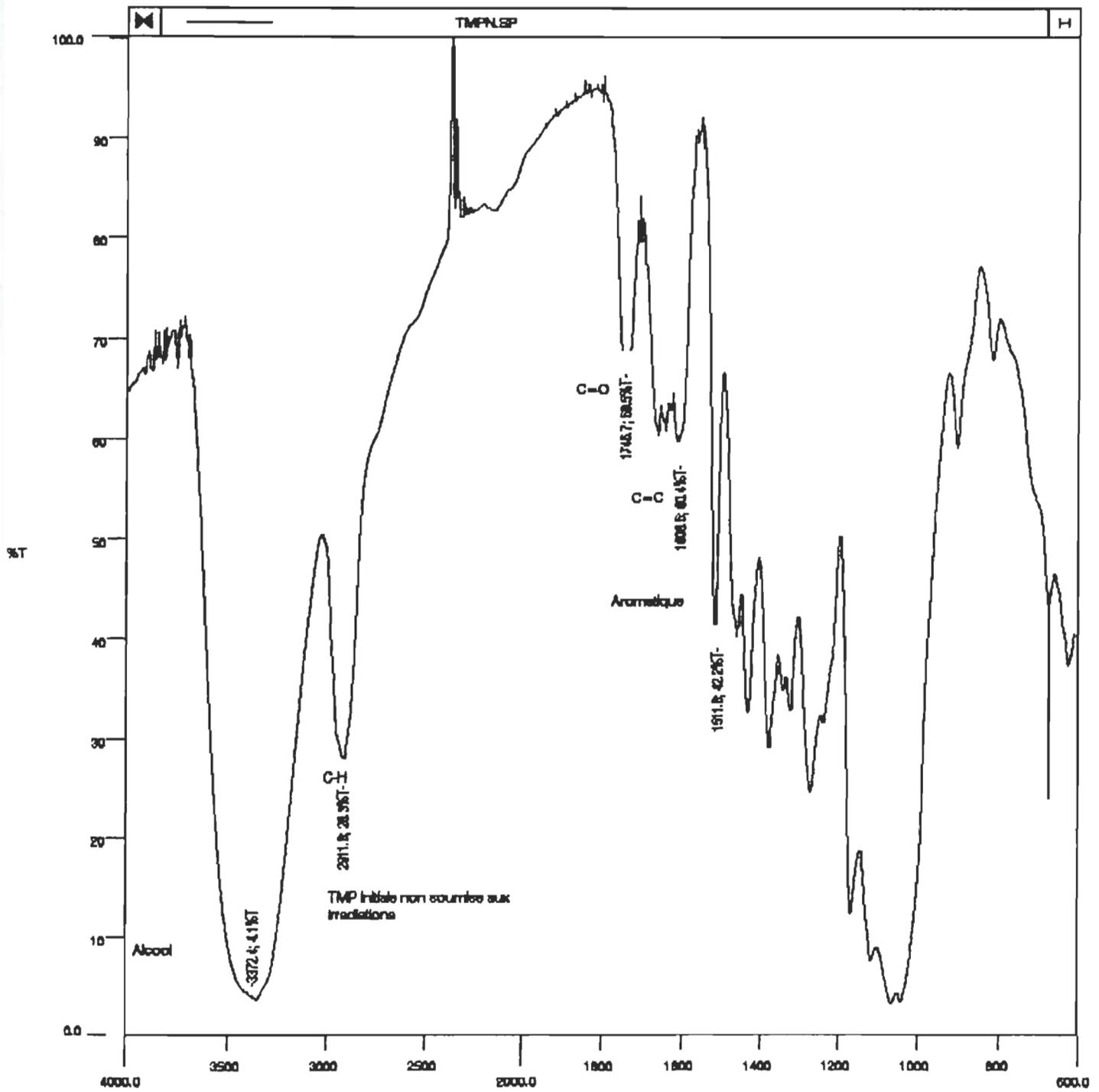


TMP traitée au DMF, au tétroxide de ruthénium et blanchie au FAS

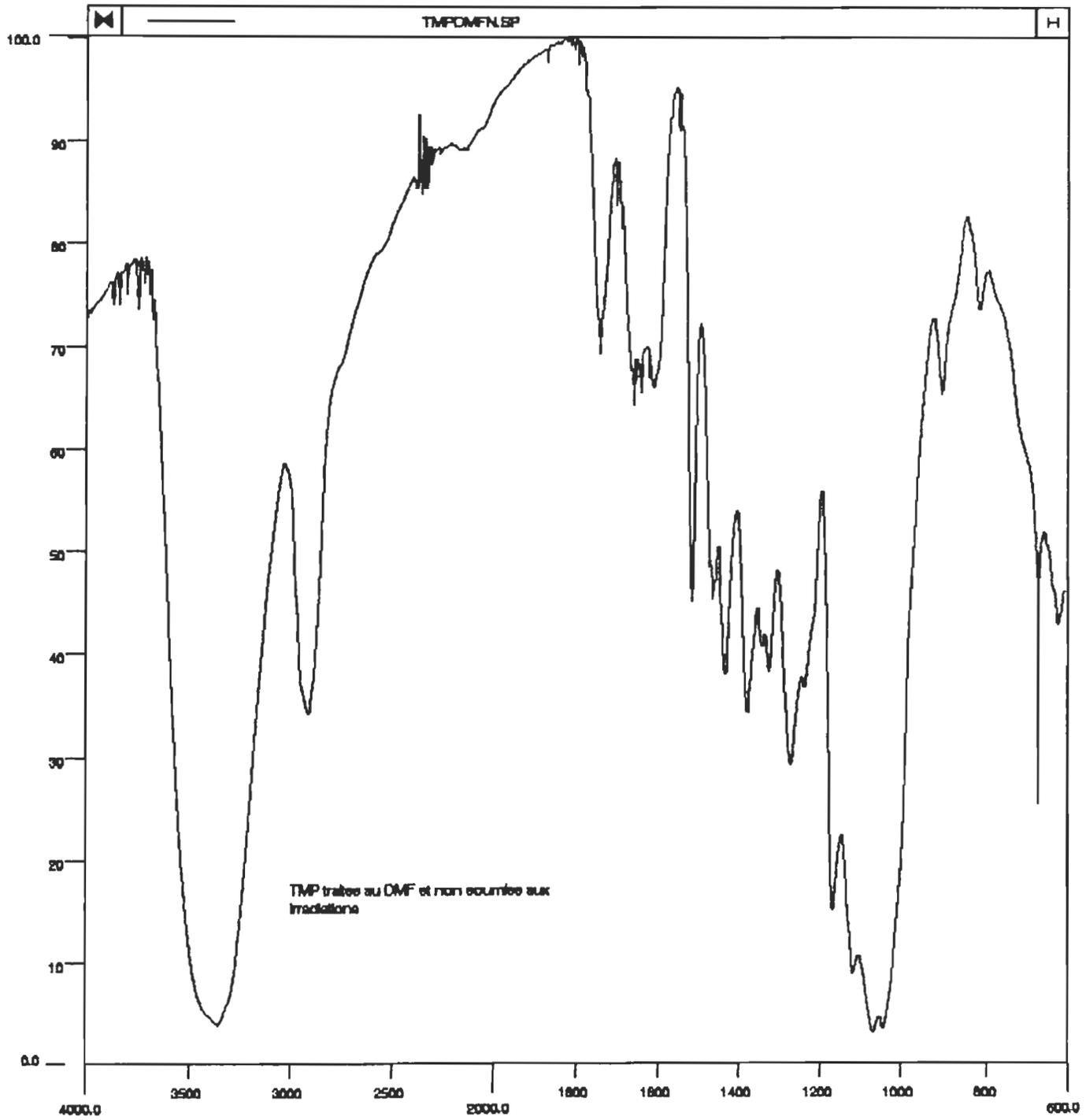


TMP traitée au DMF, au complexe ruthénique et blanchie au FAS

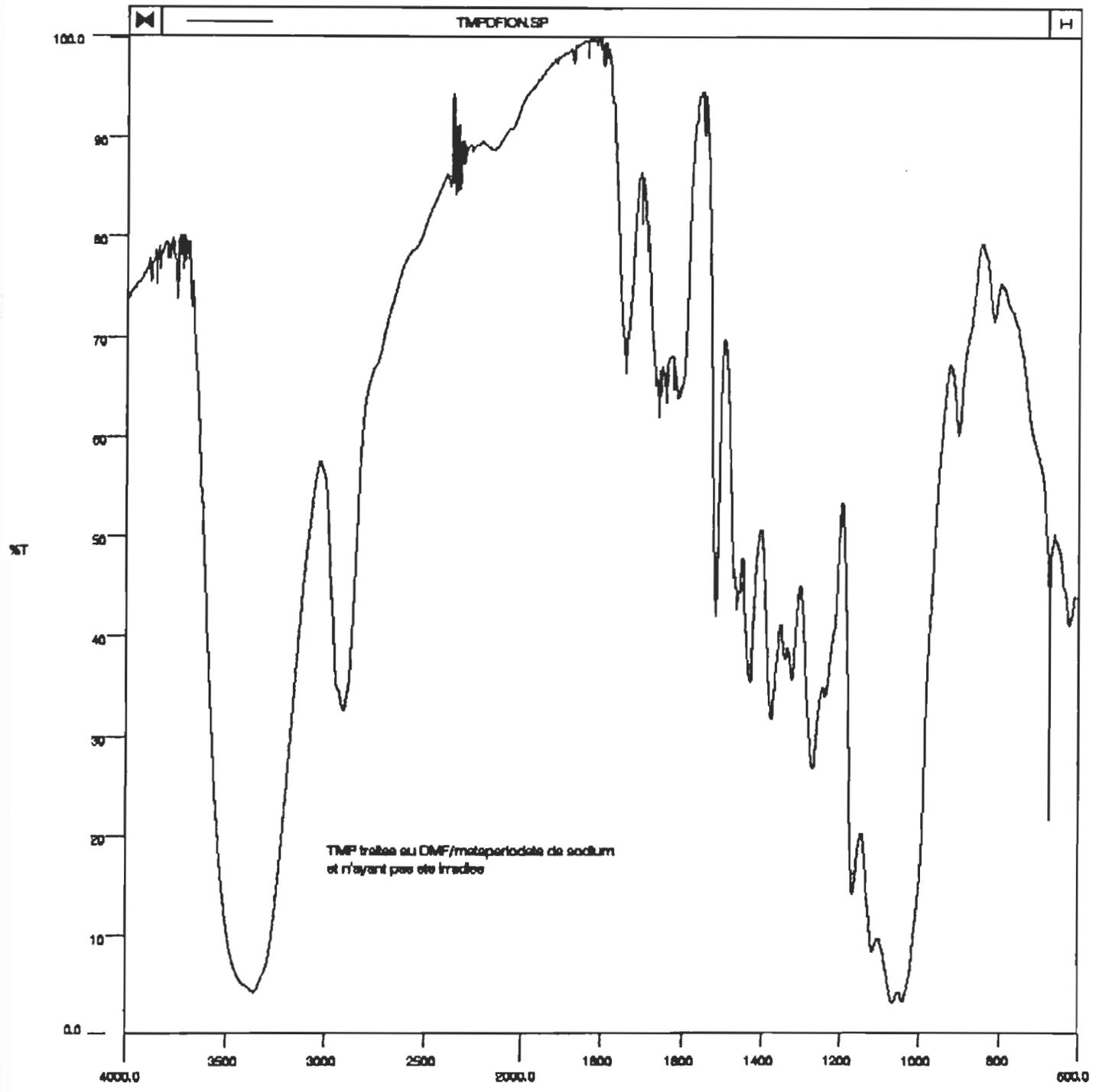




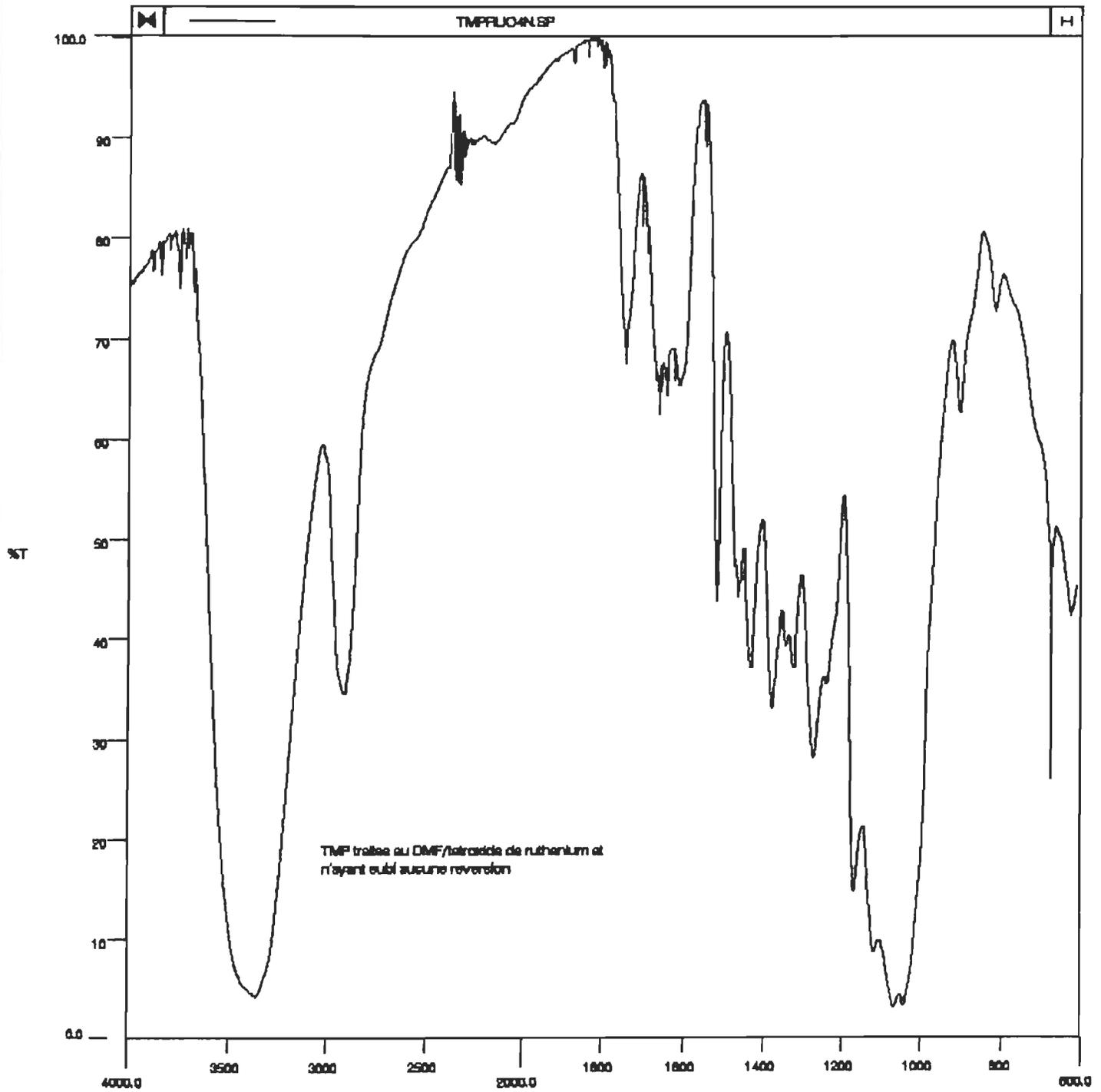
CM-1



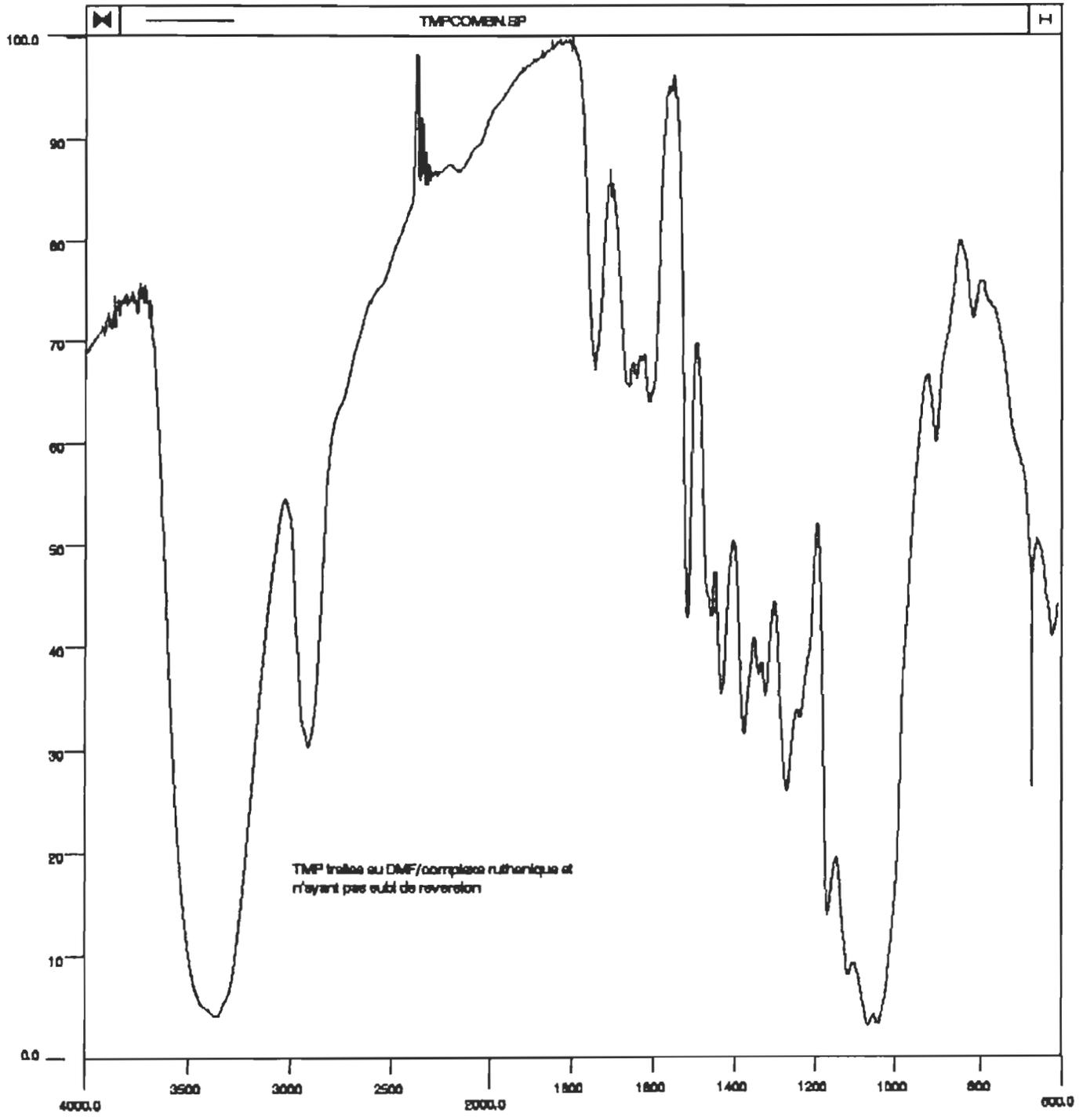
CM-1



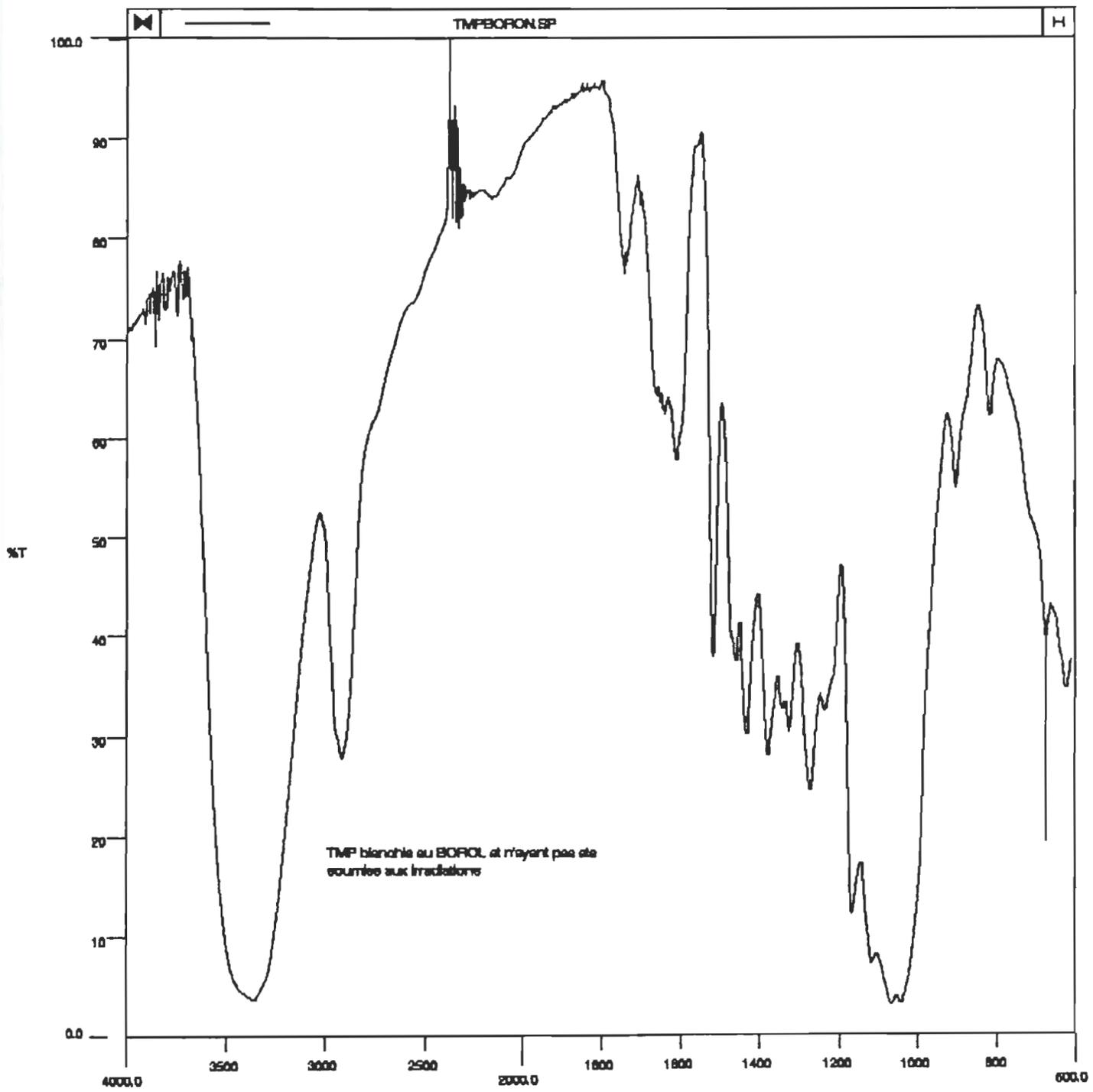
CM-1



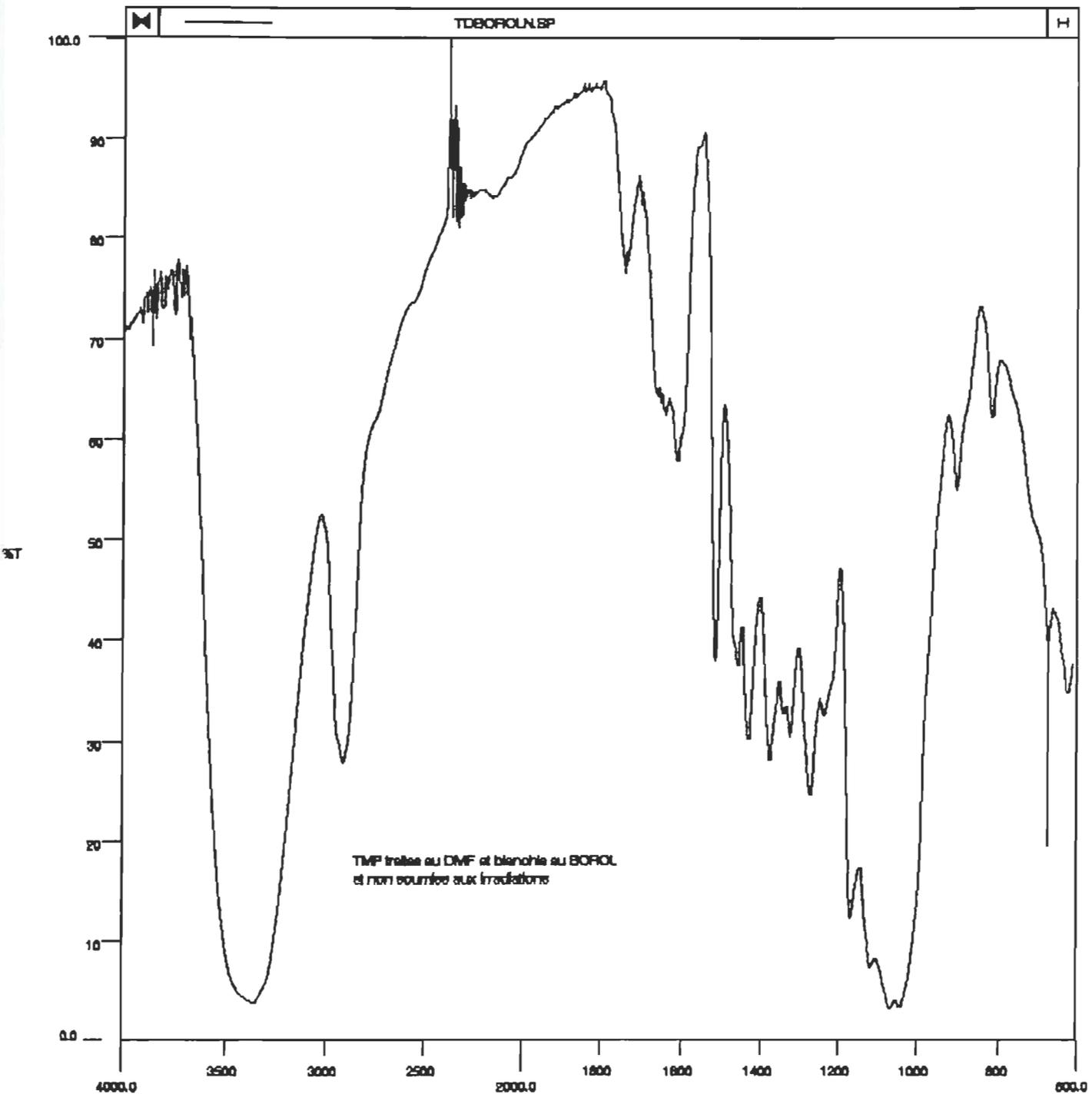
CM-1

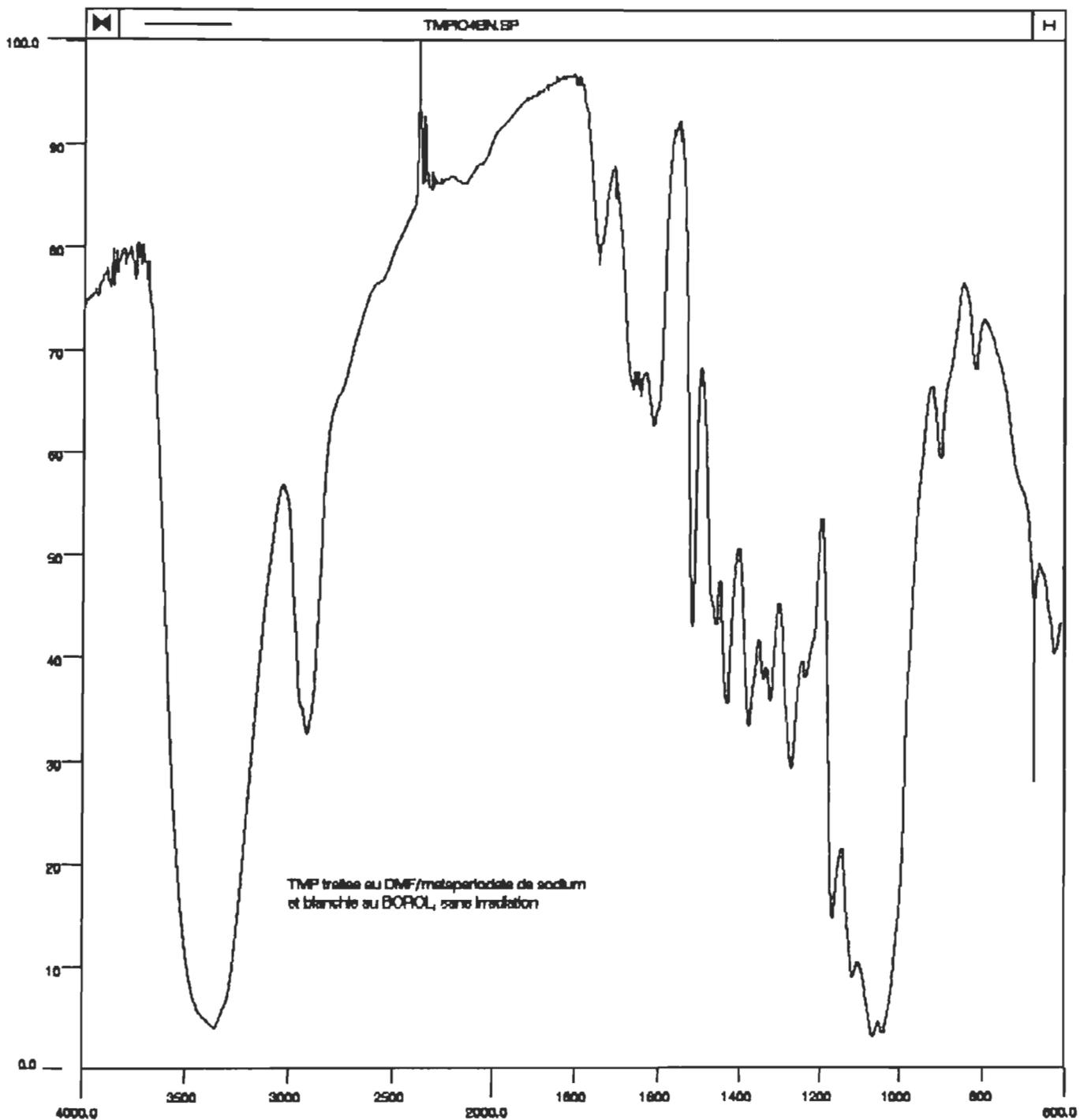


CM-1

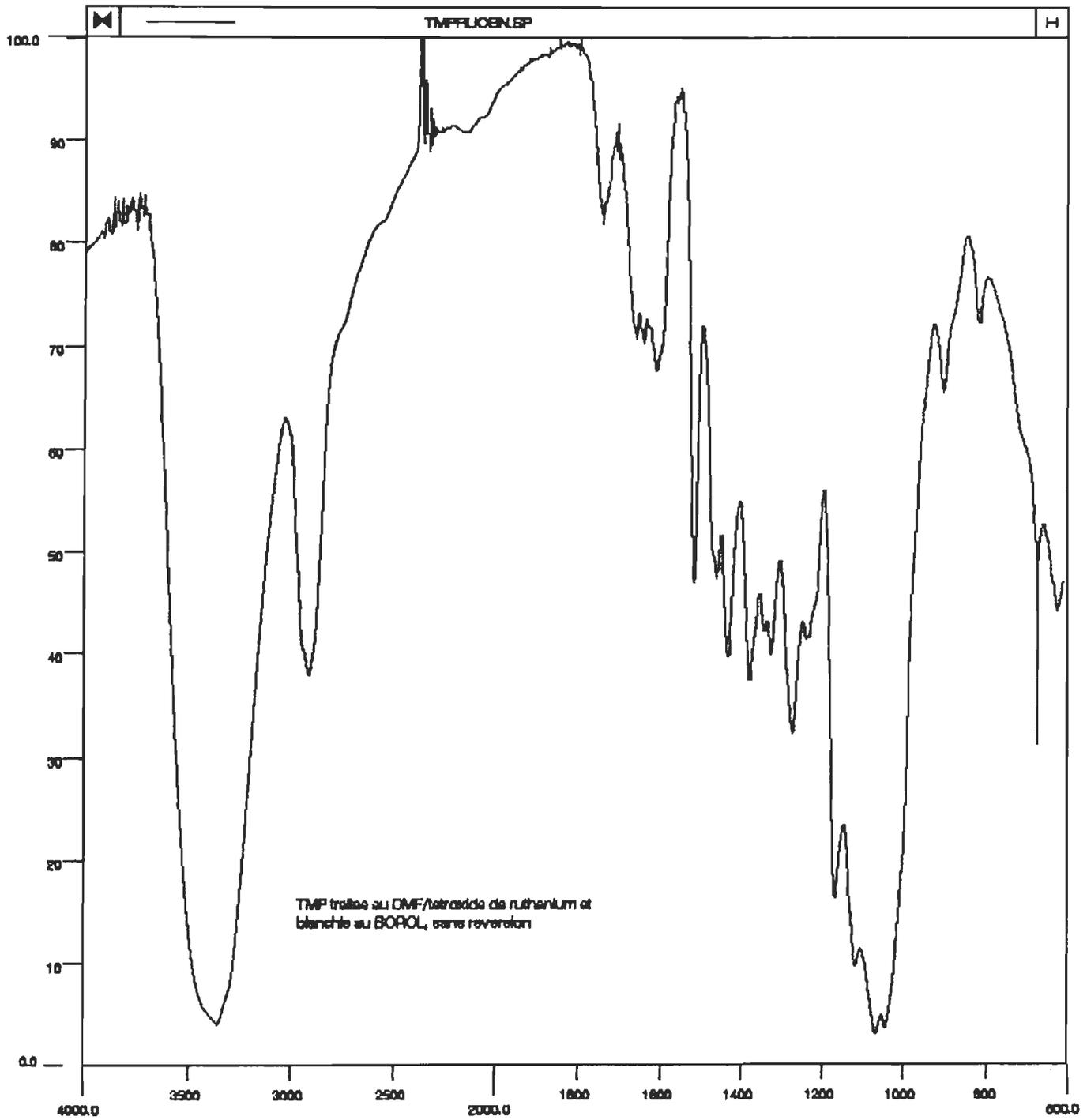


CM-1

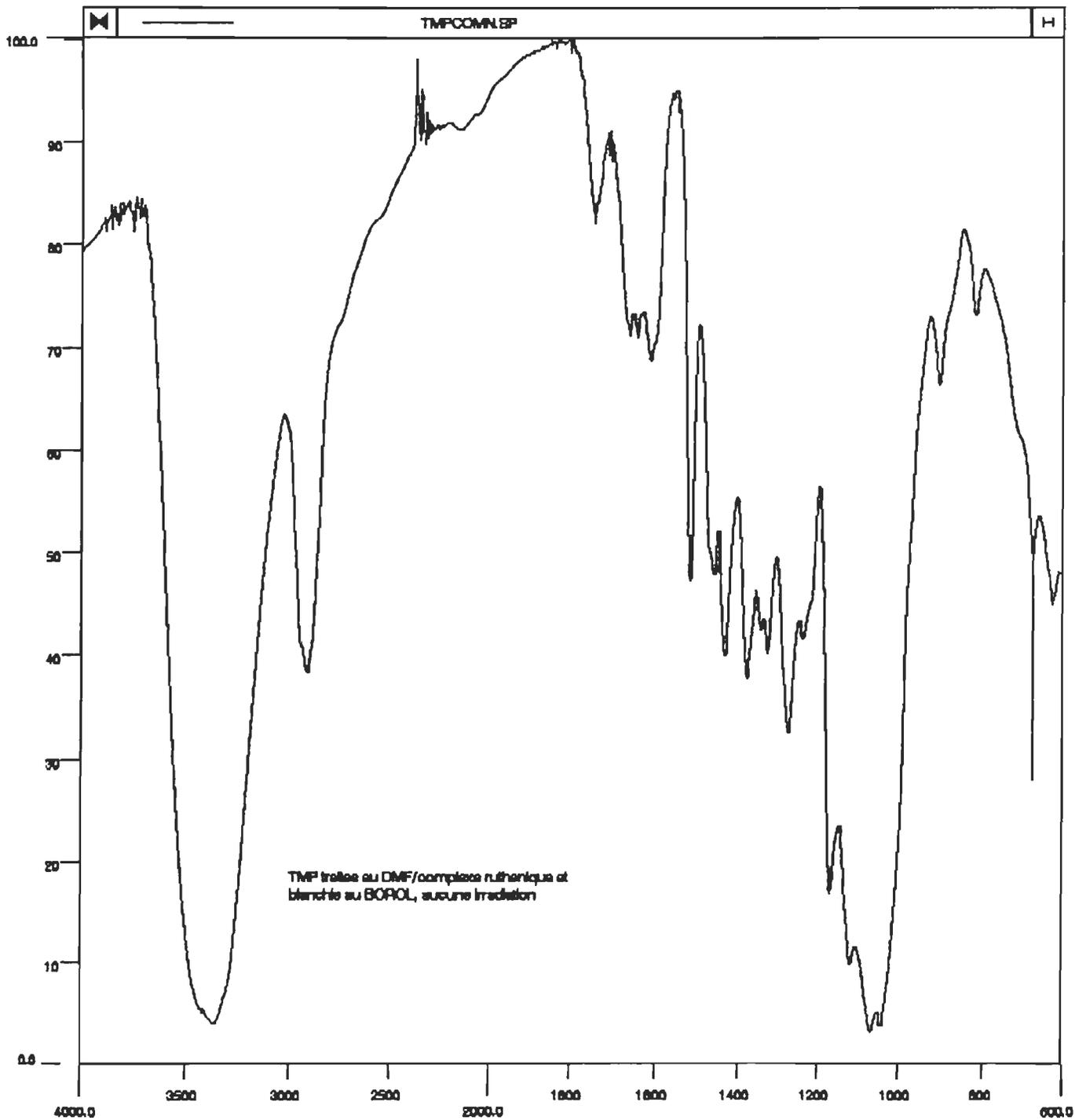




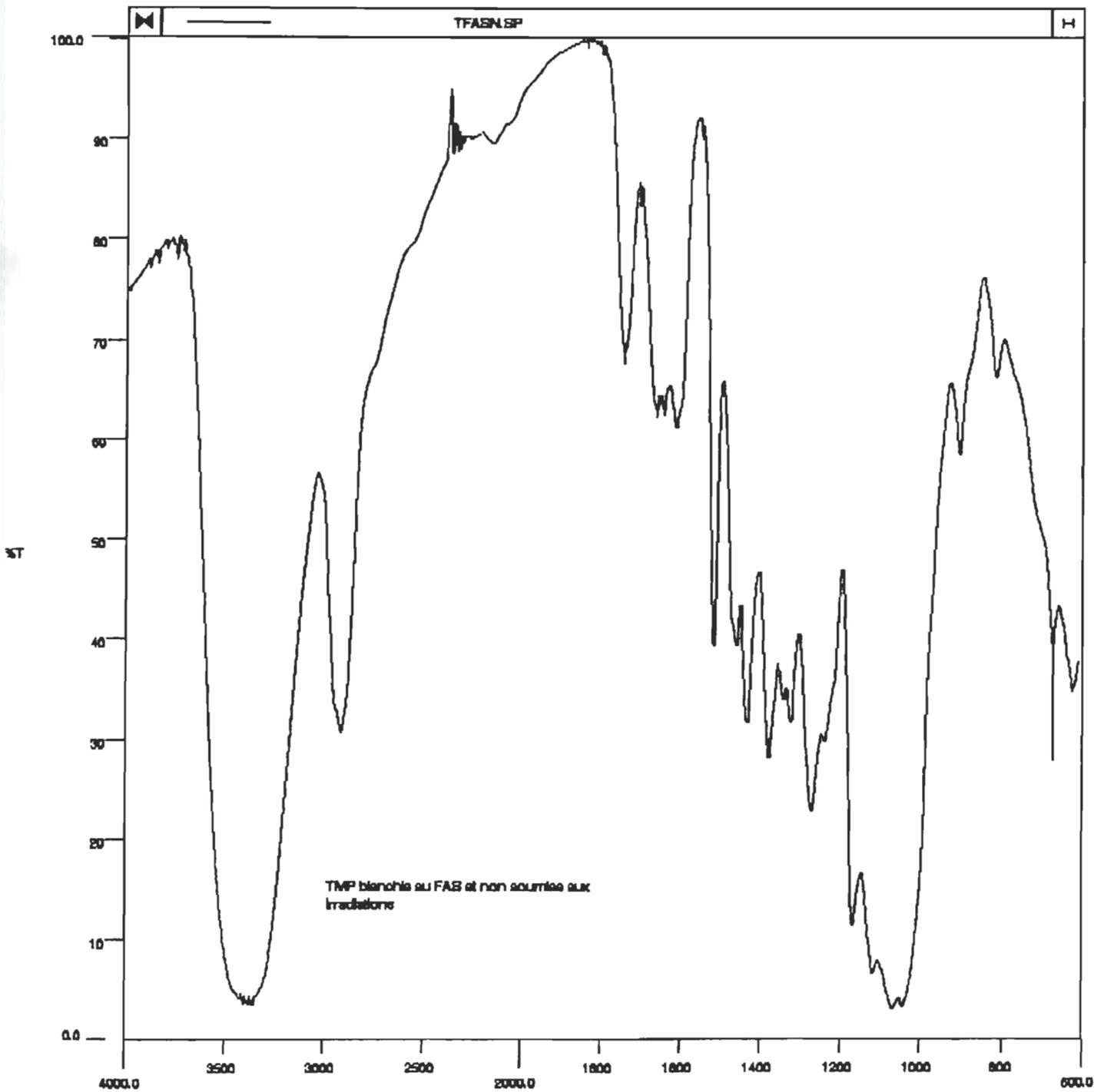
CM-1

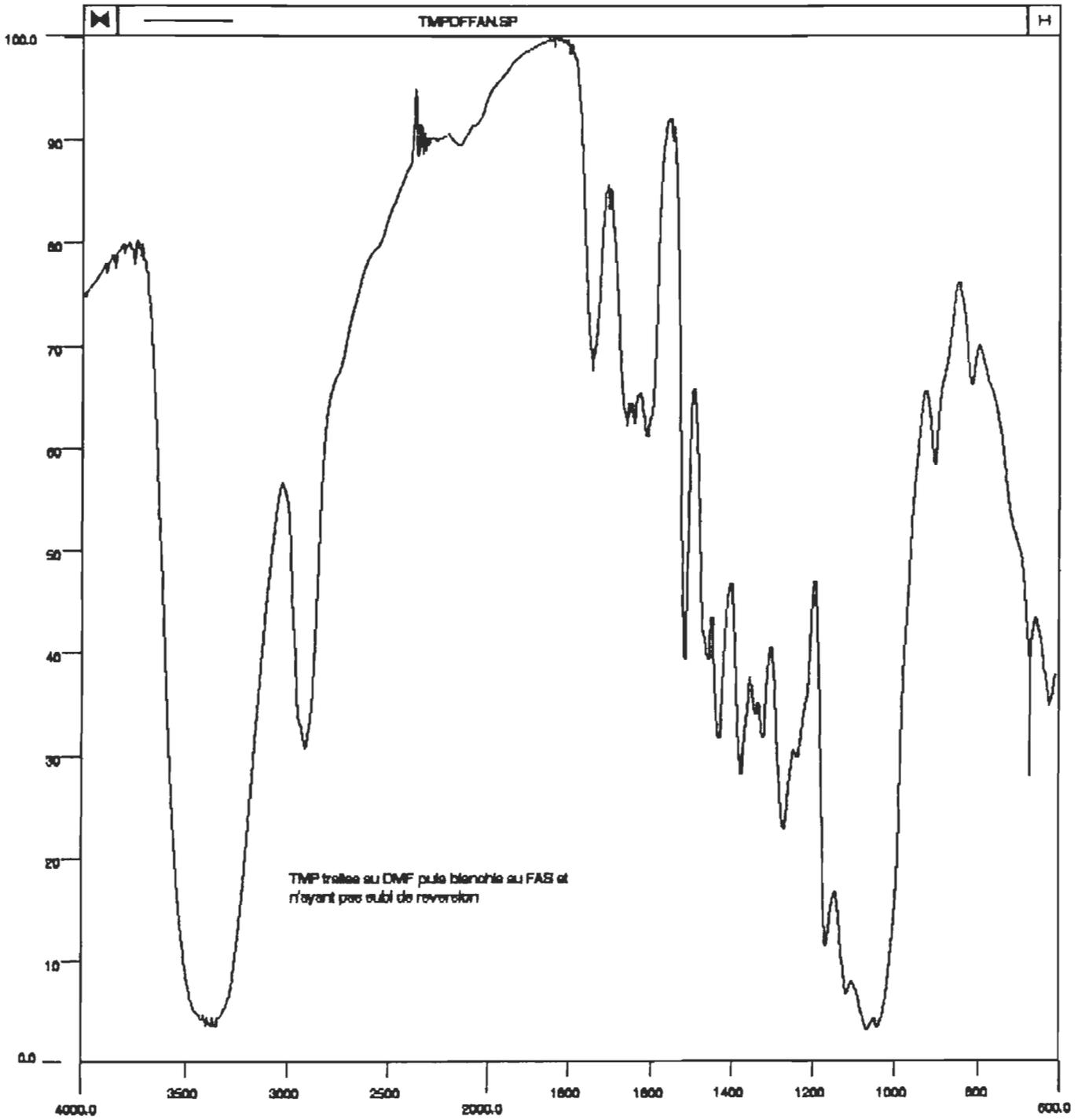


CM-1

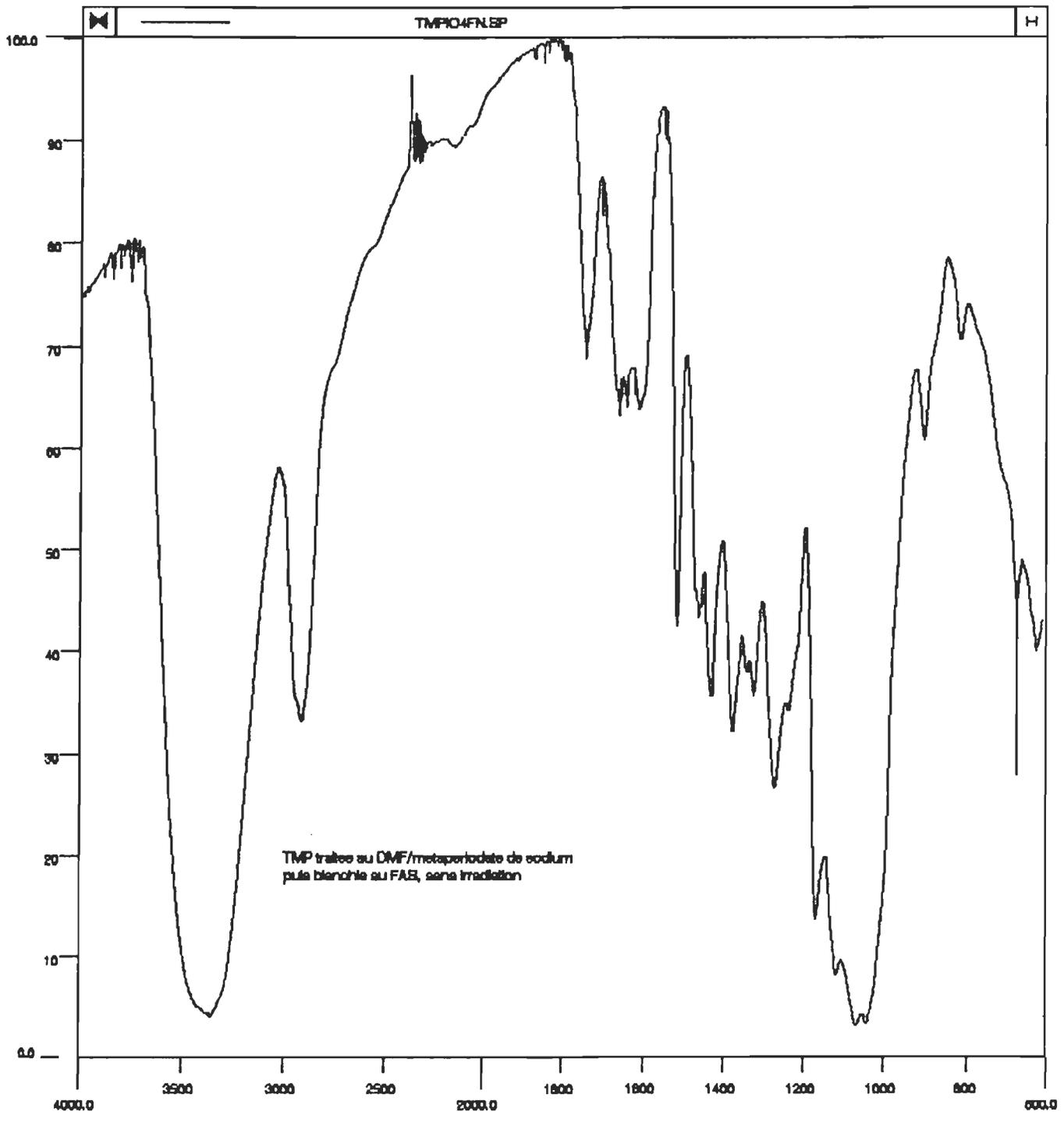


CM-1

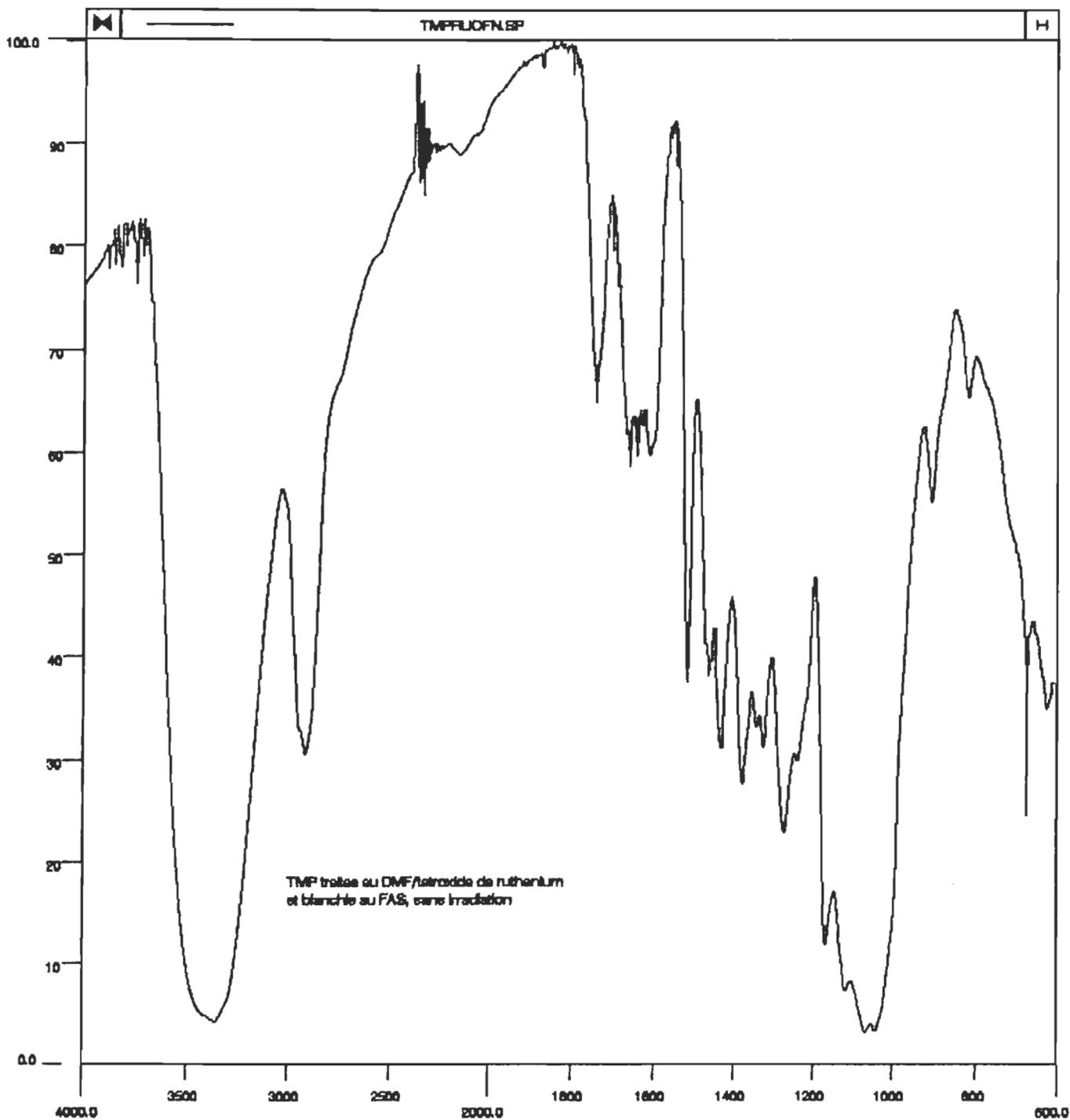




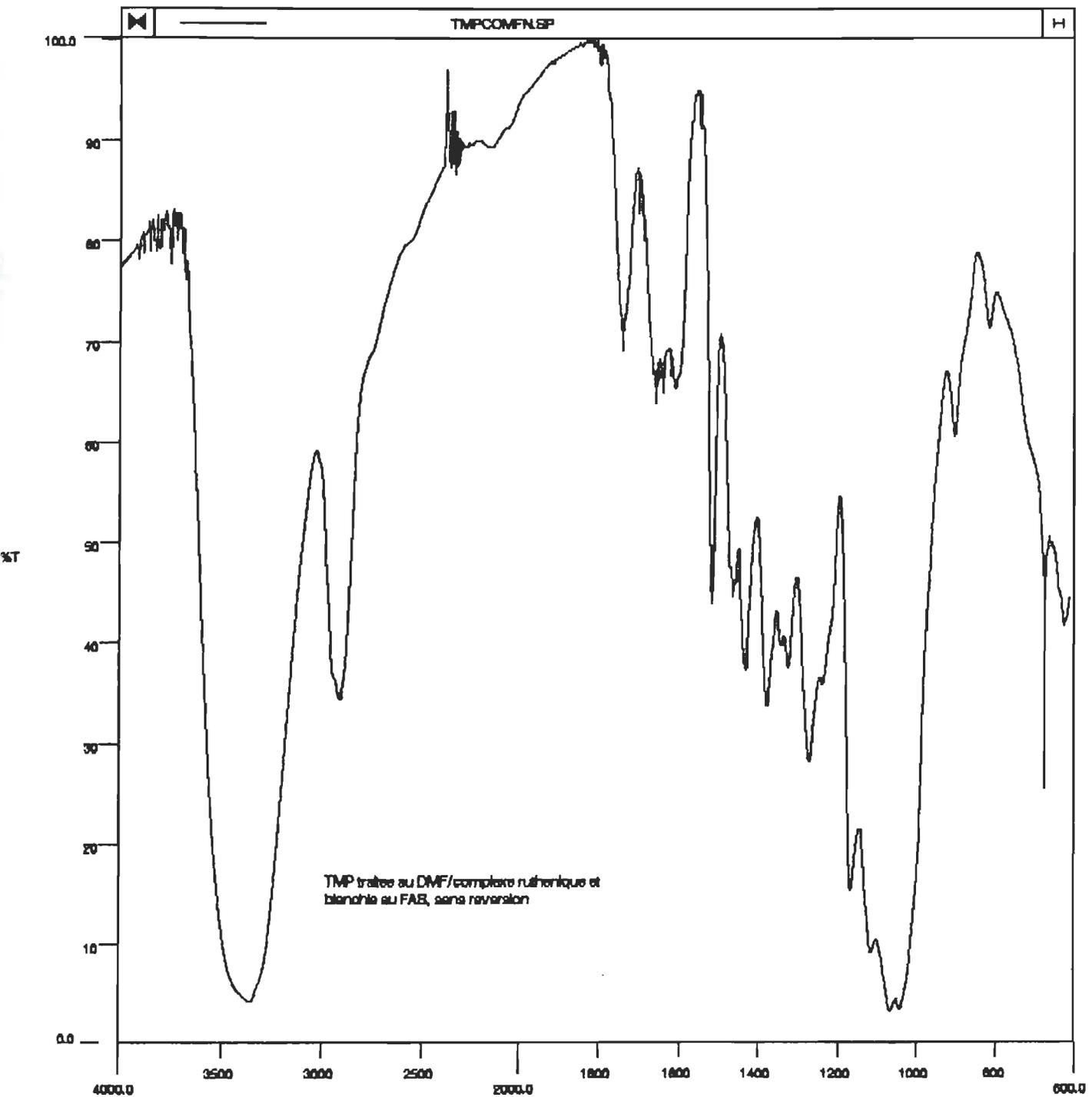
CM-1



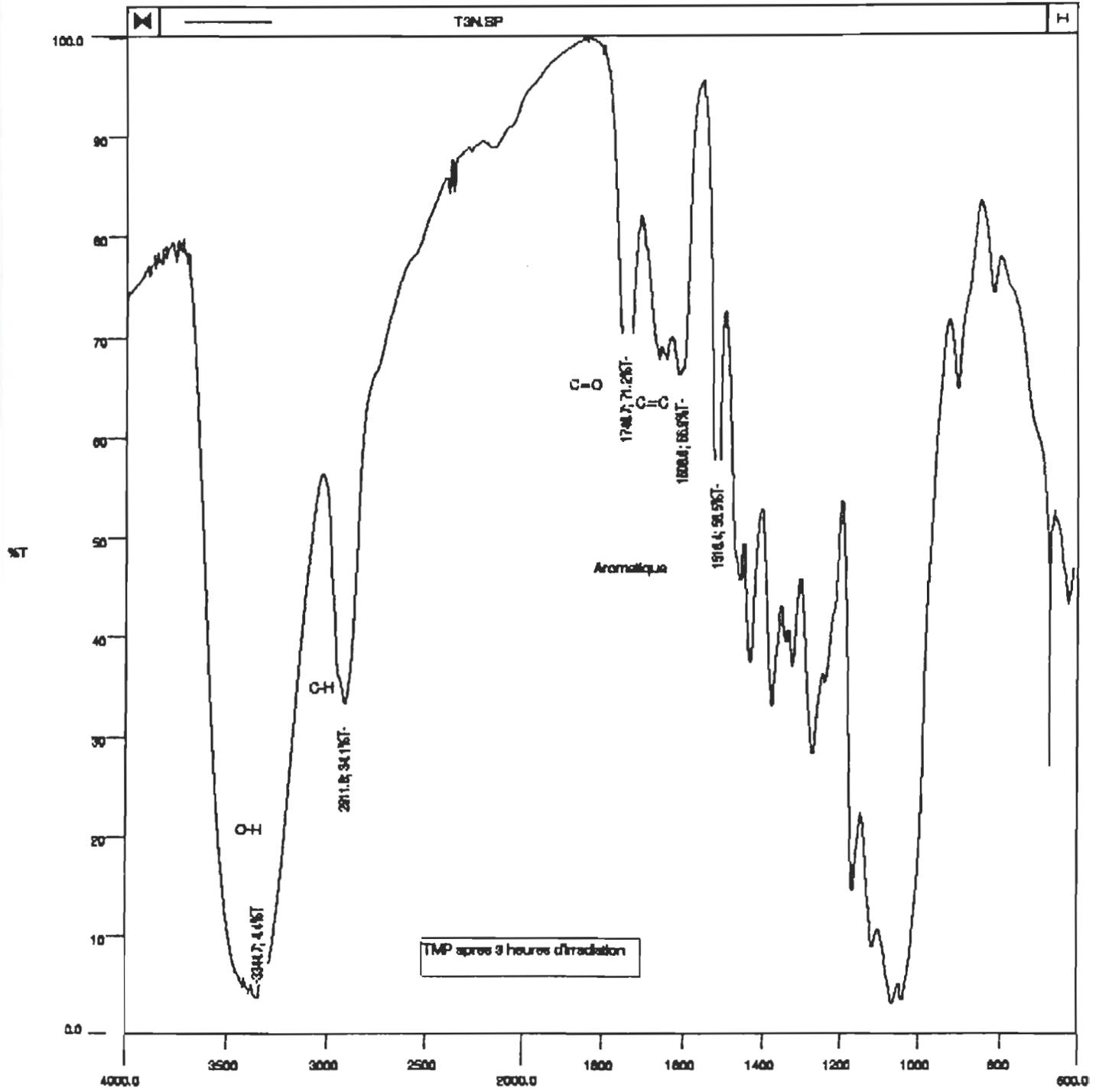
CM-1

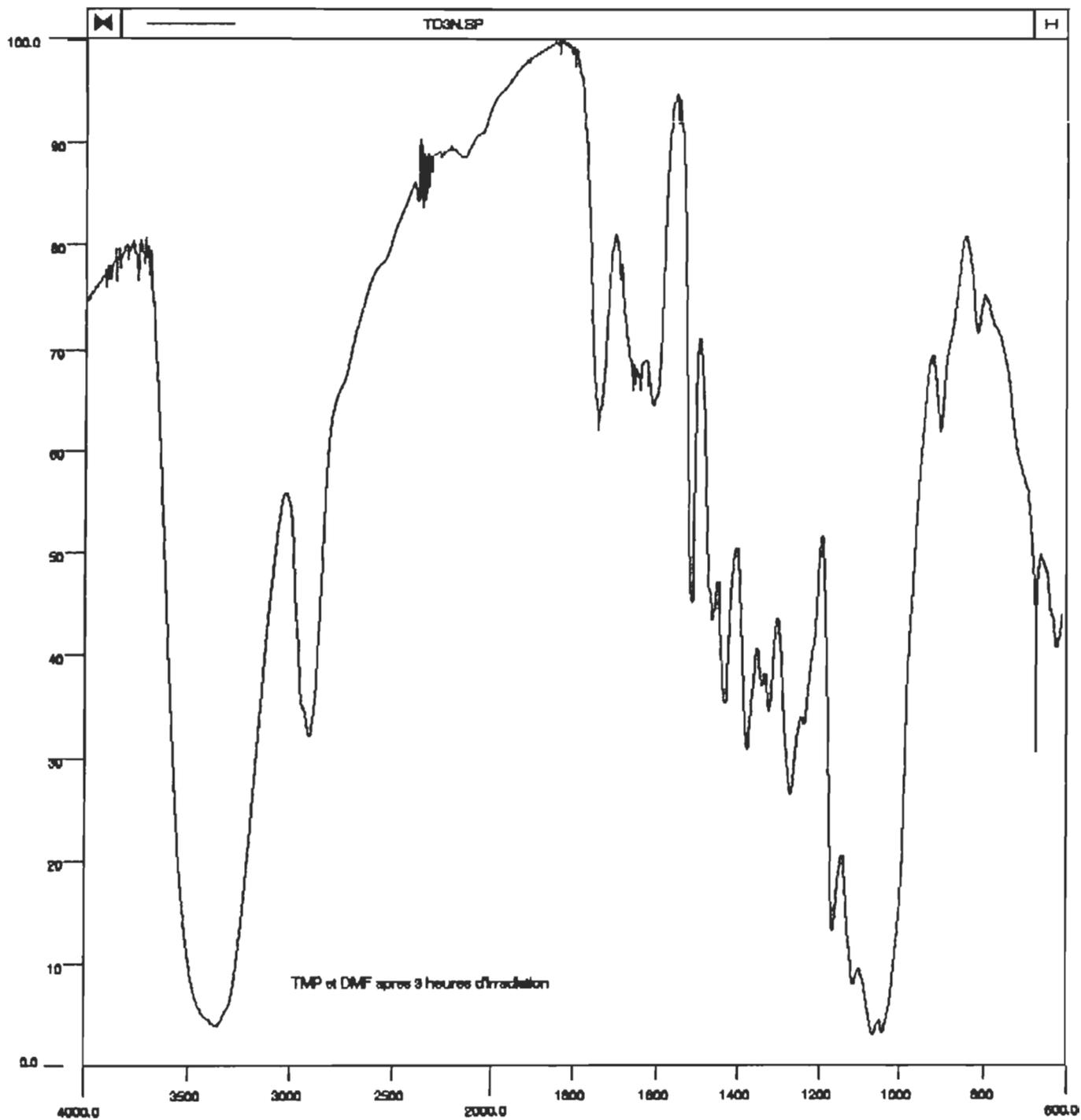


CM-1

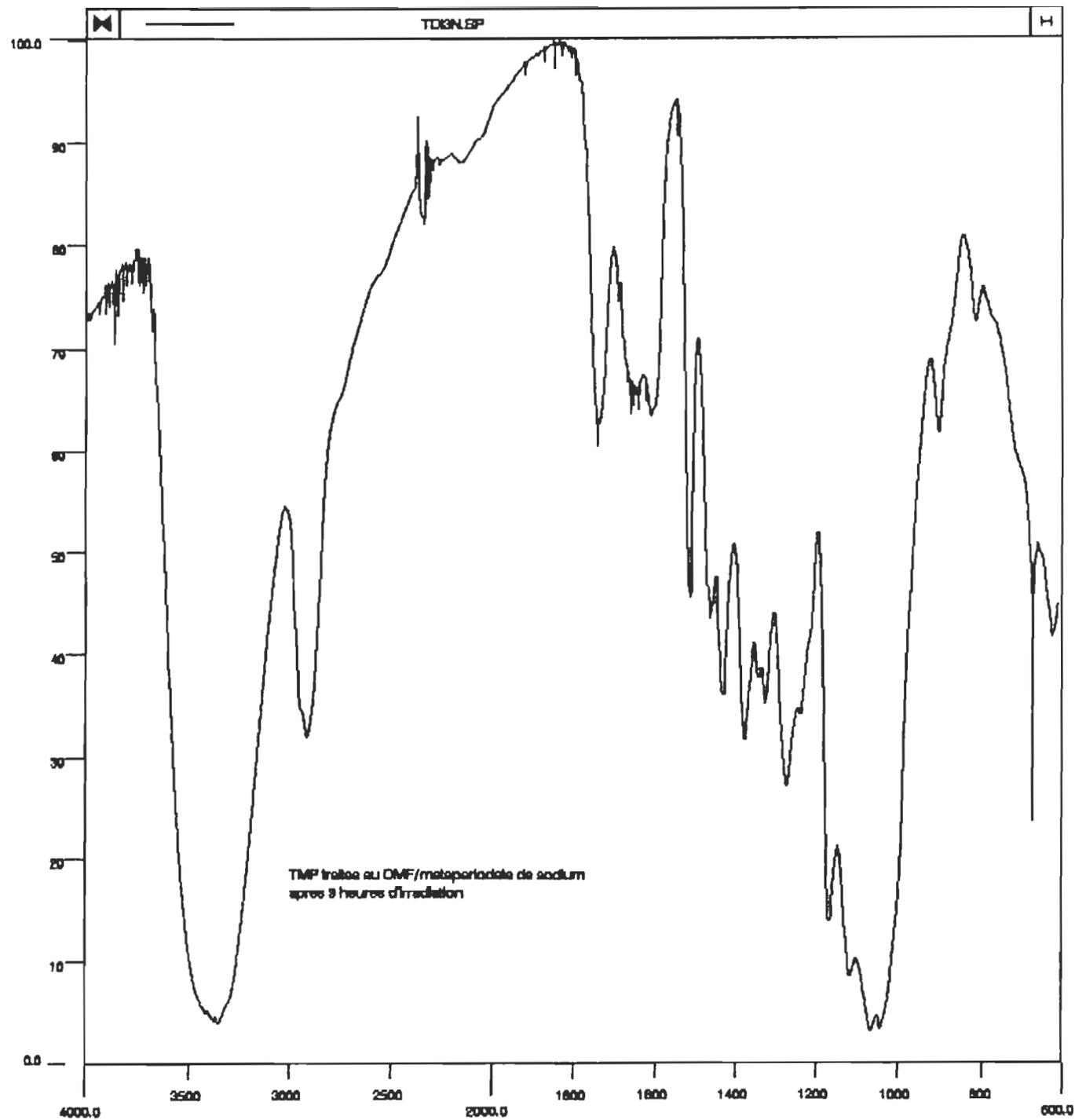


CM-1

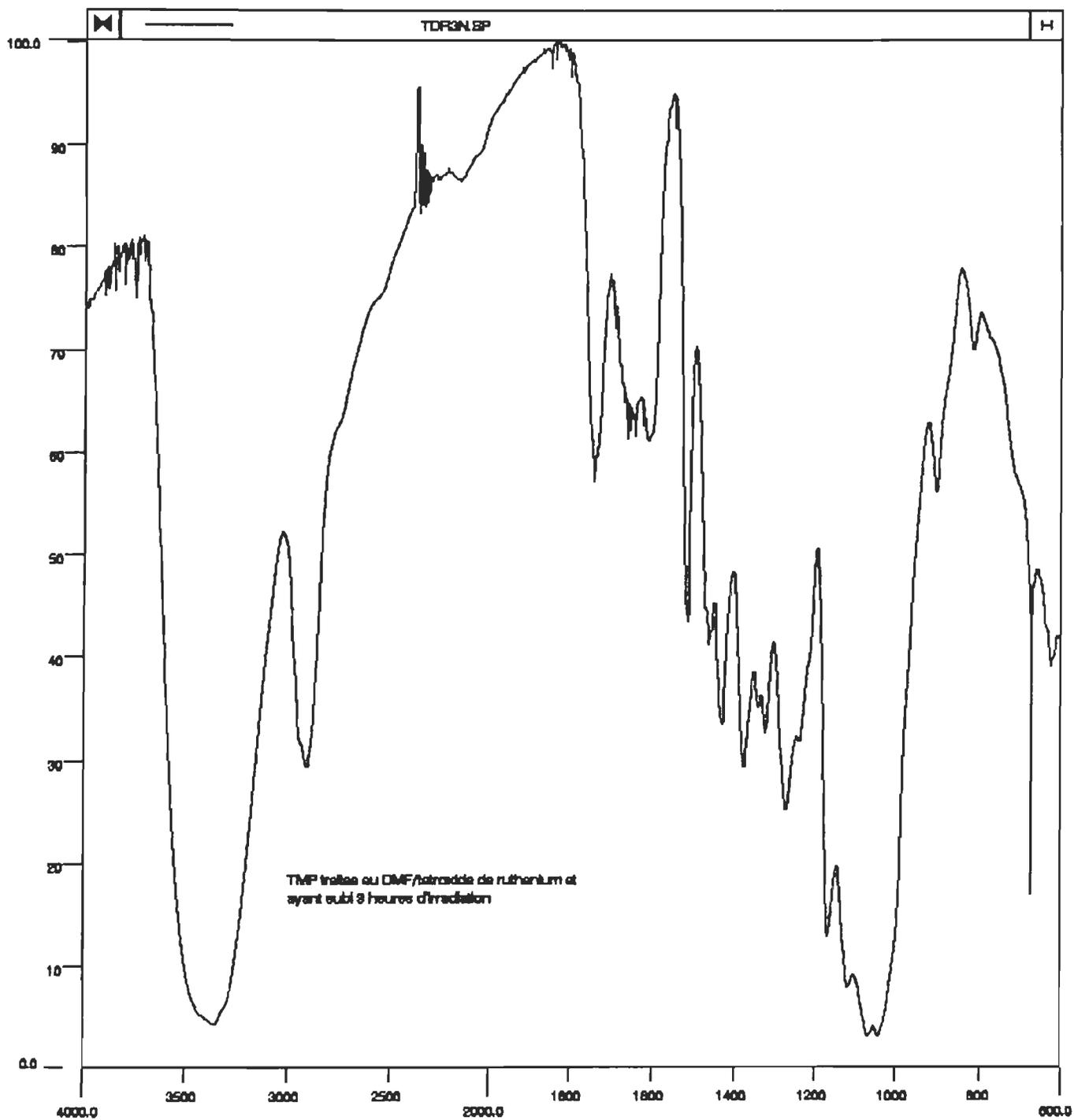




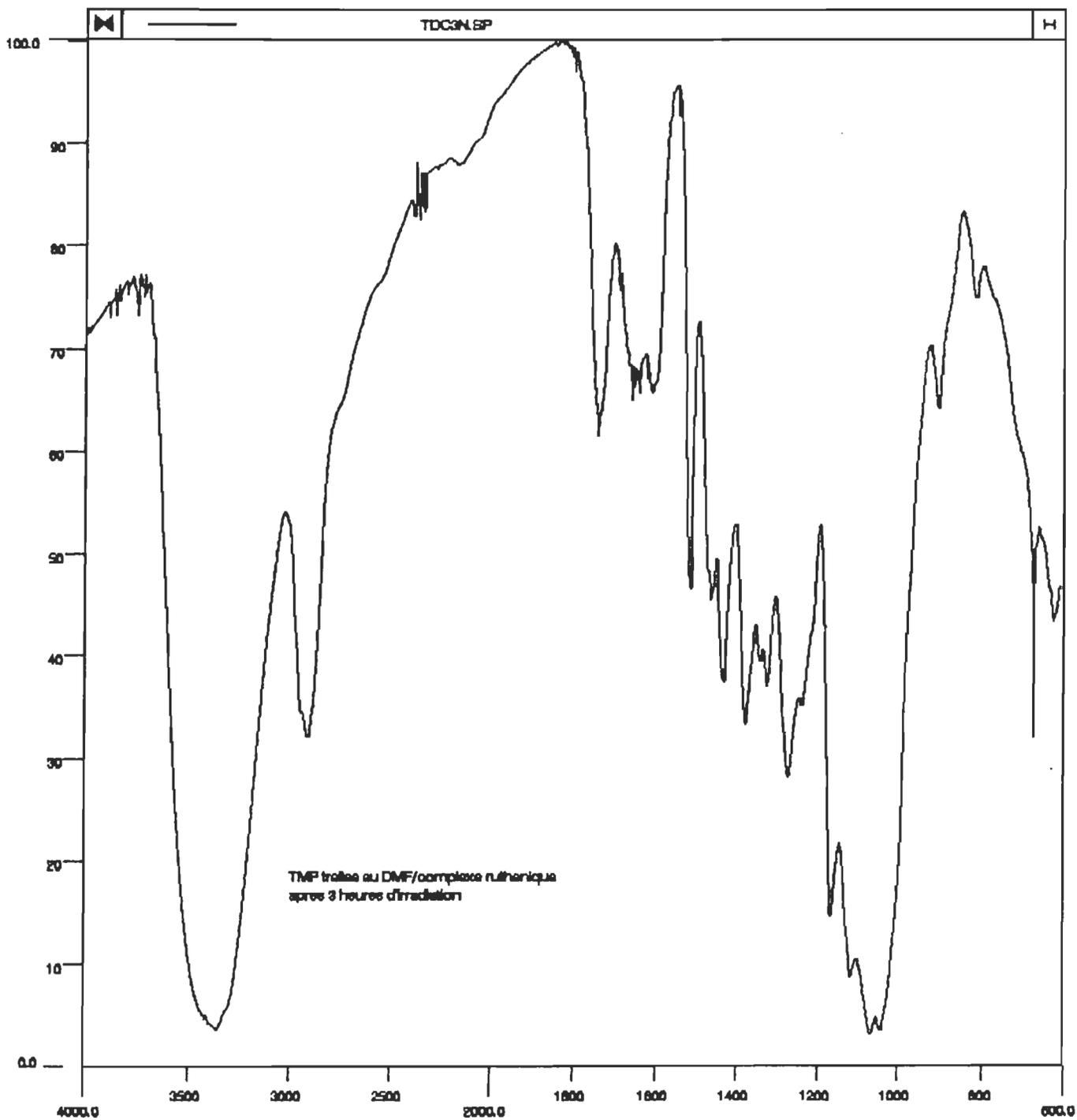
CM-1



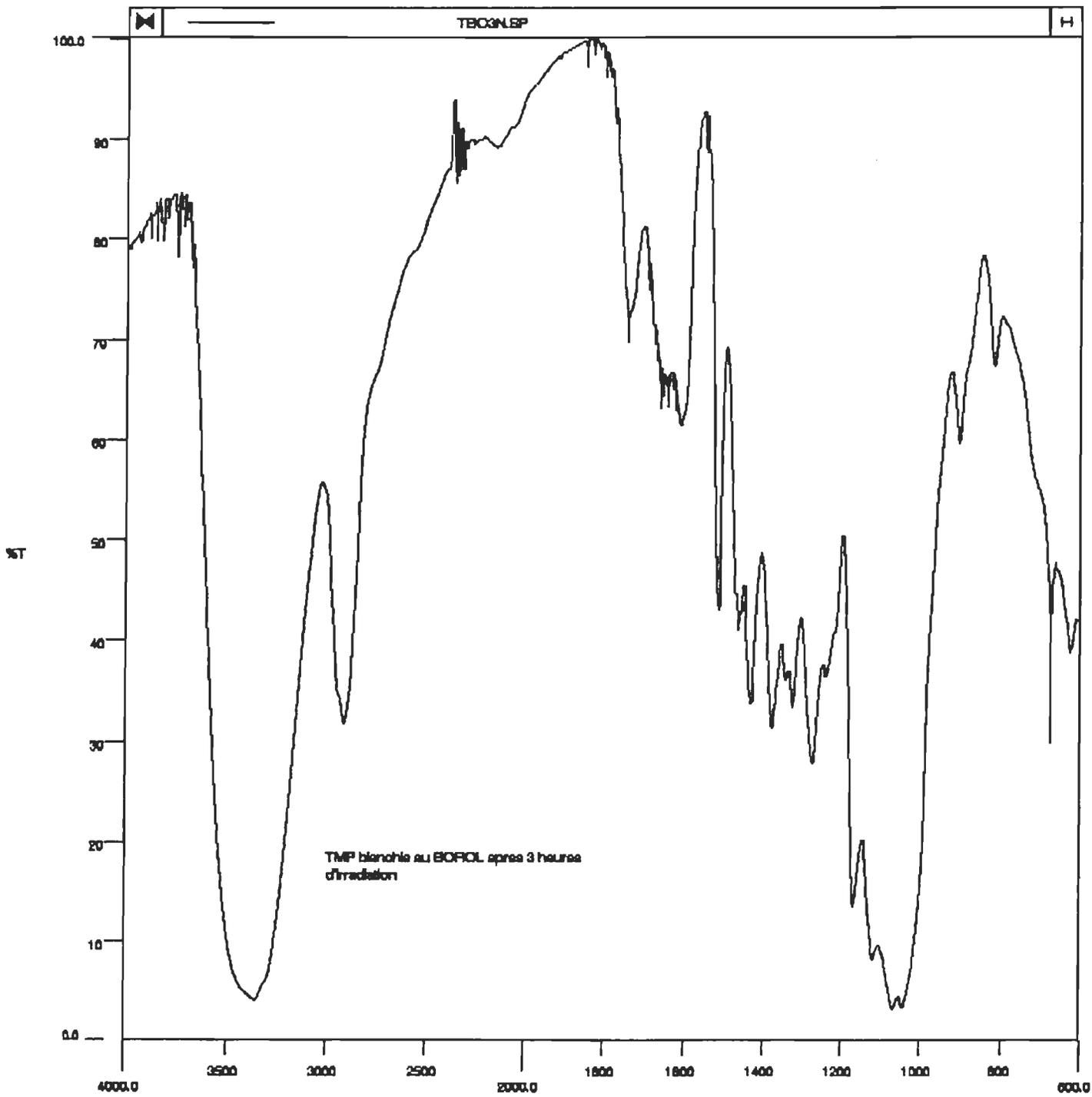
CM-1



CM-1

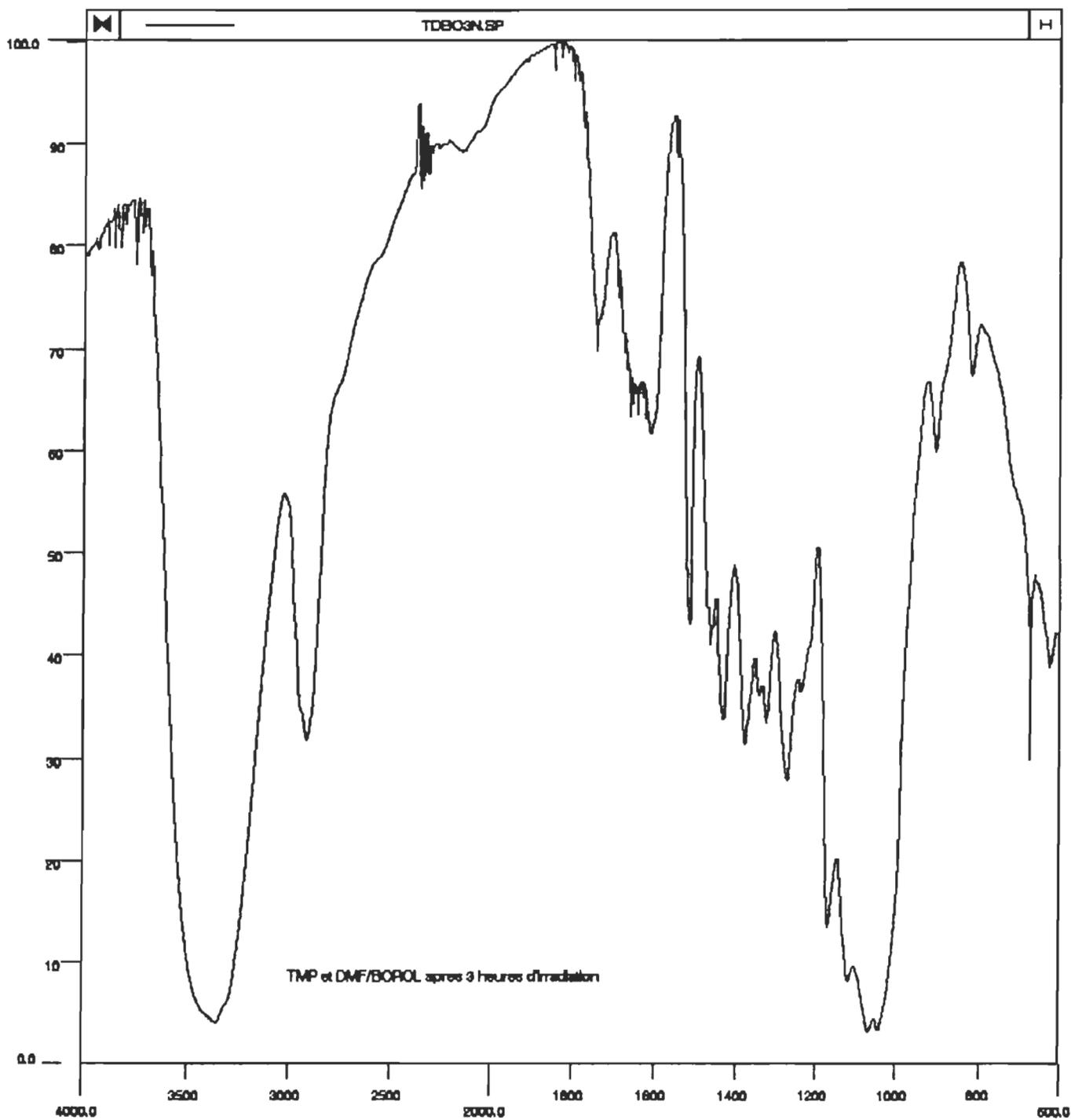


CM-1

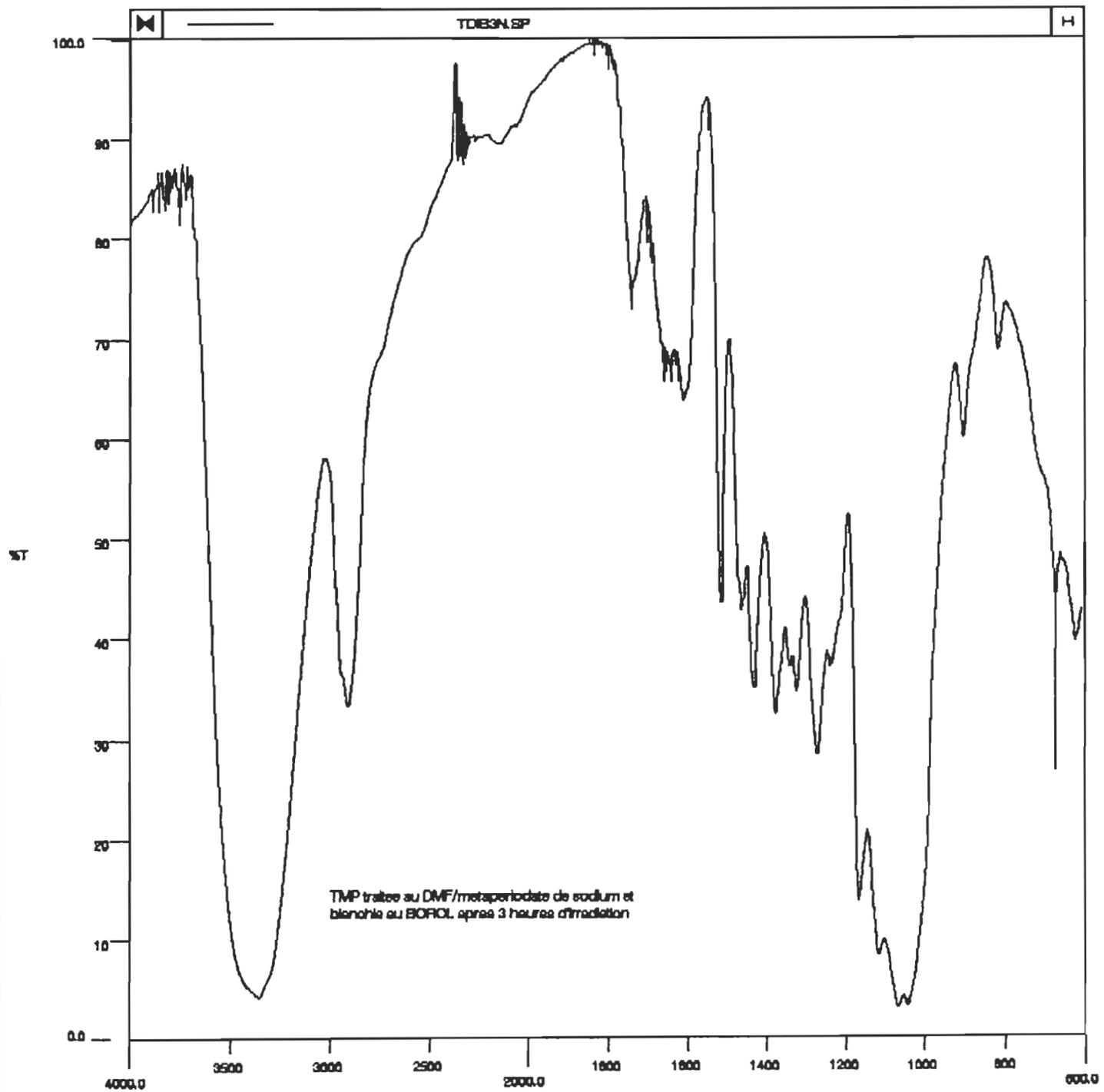


CM-1

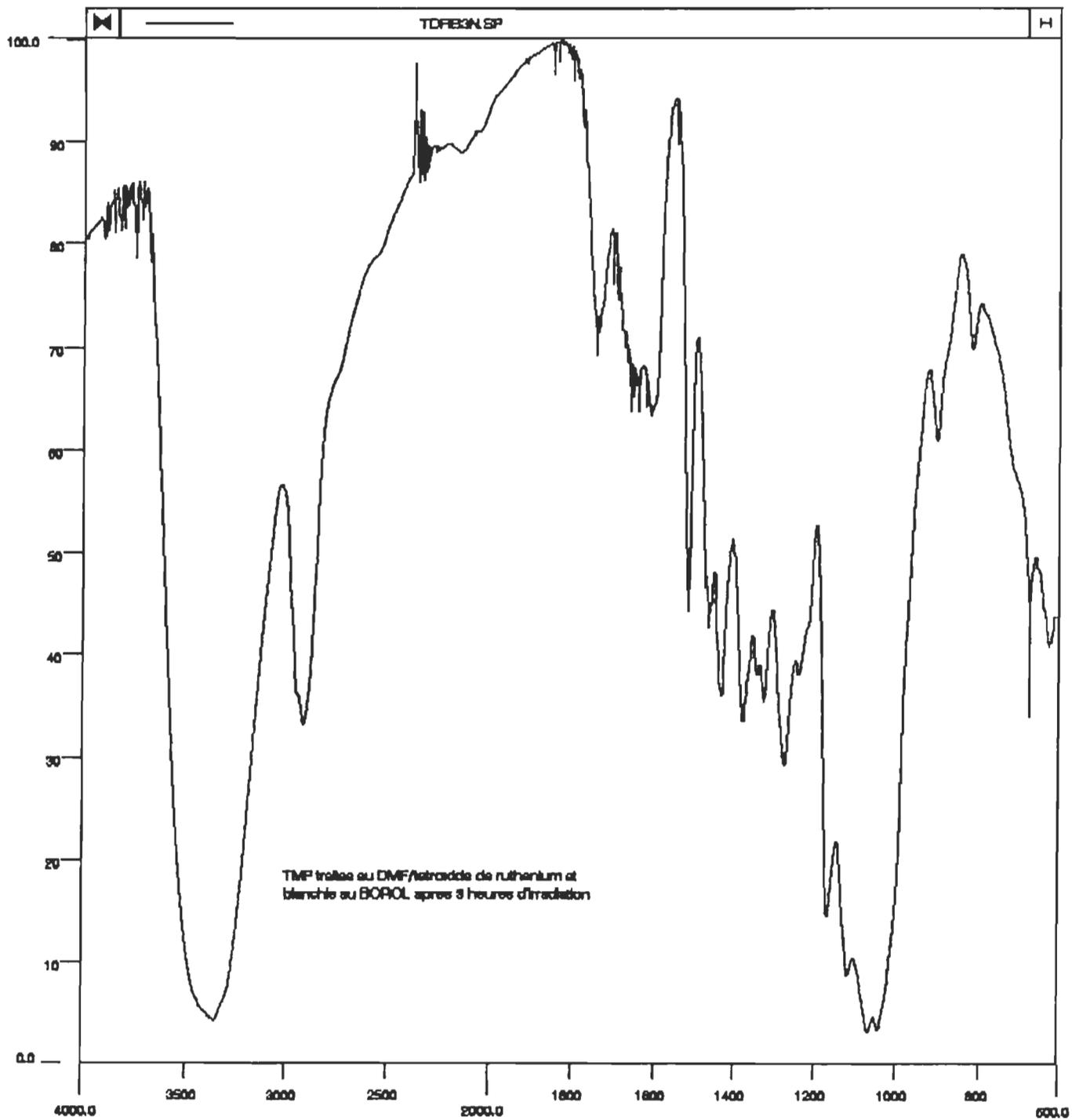
TDBO3N.SP



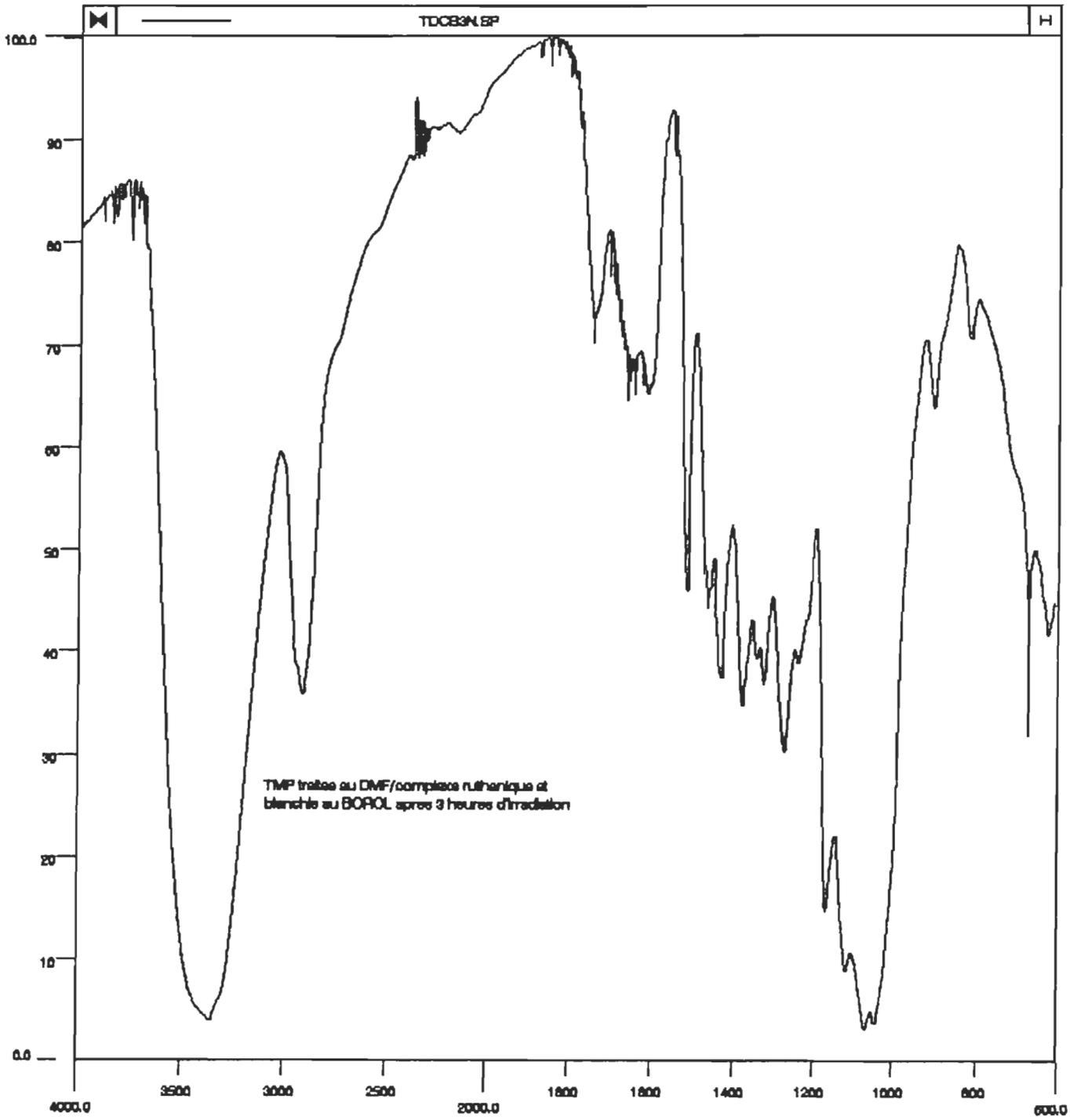
CM-1



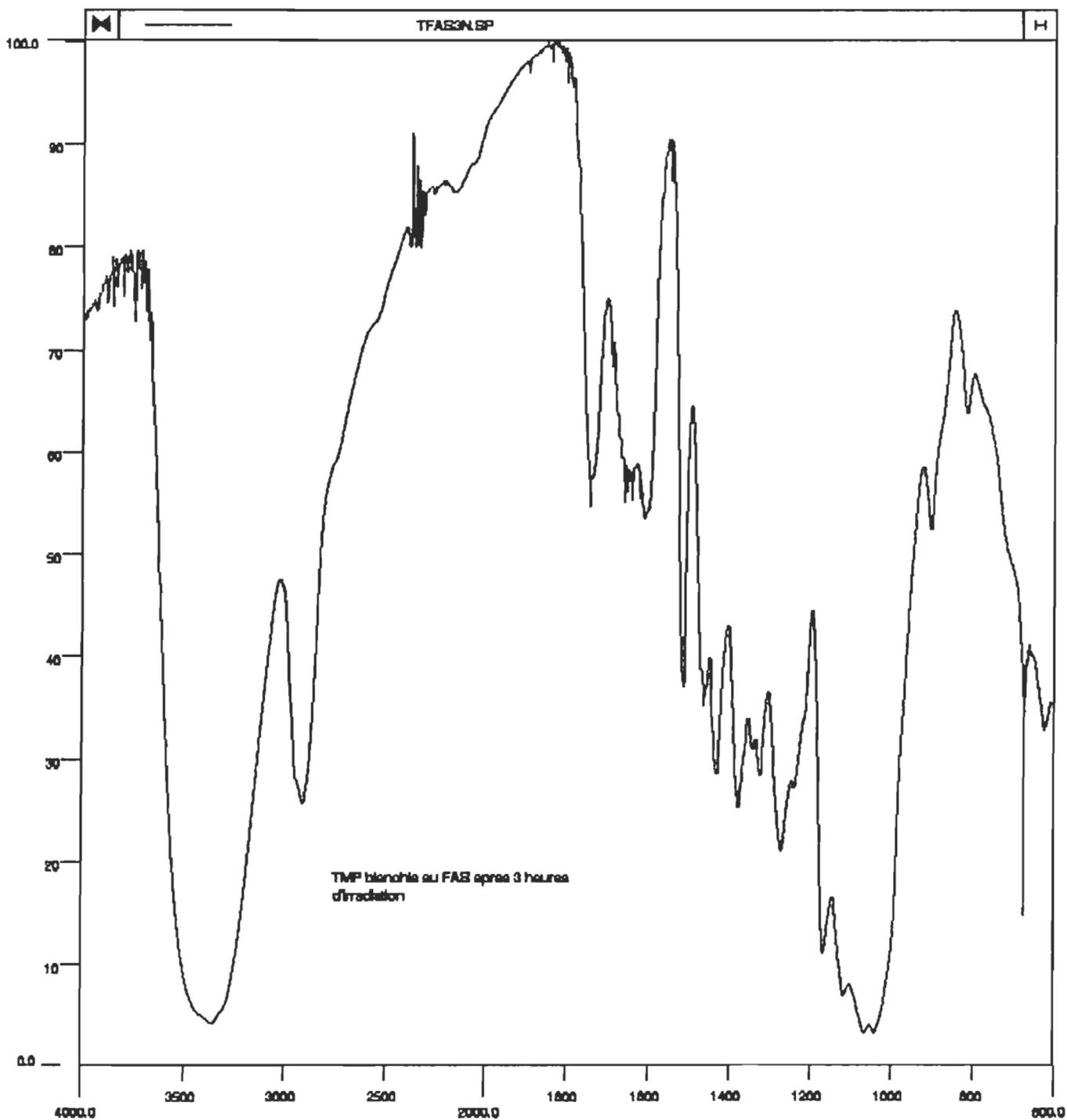
CM-1



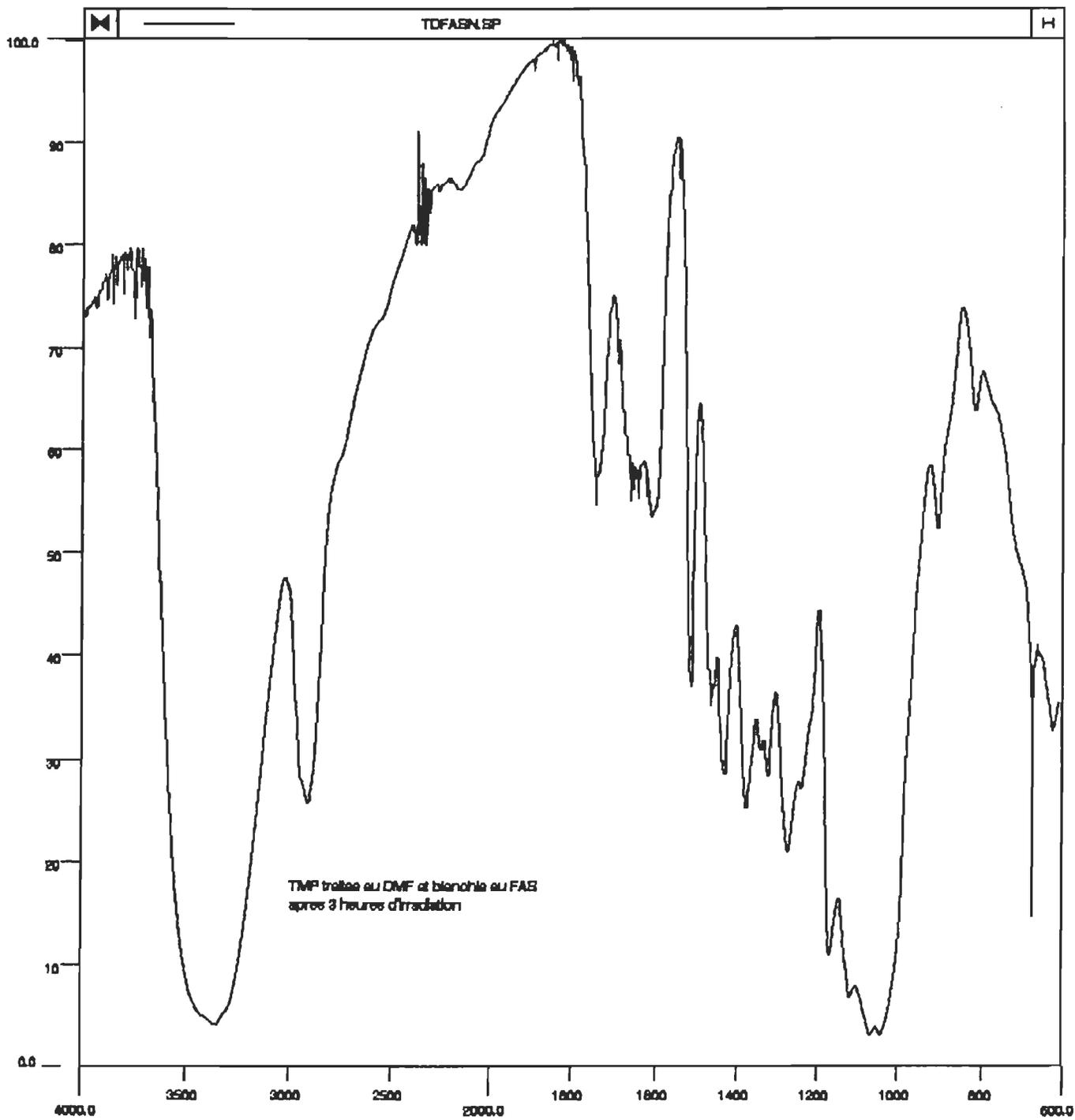
CM-1



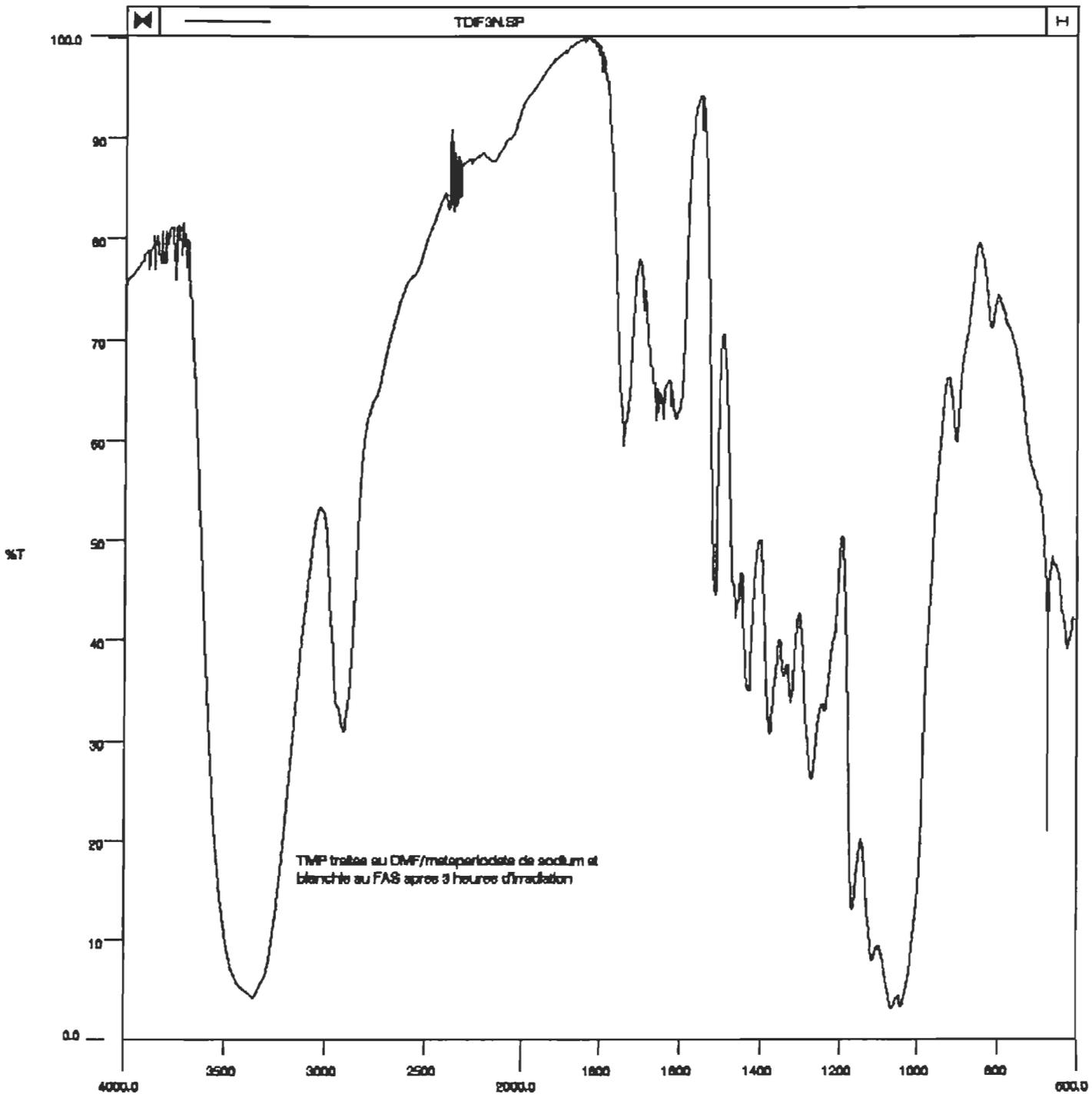
CM-1



CM-1



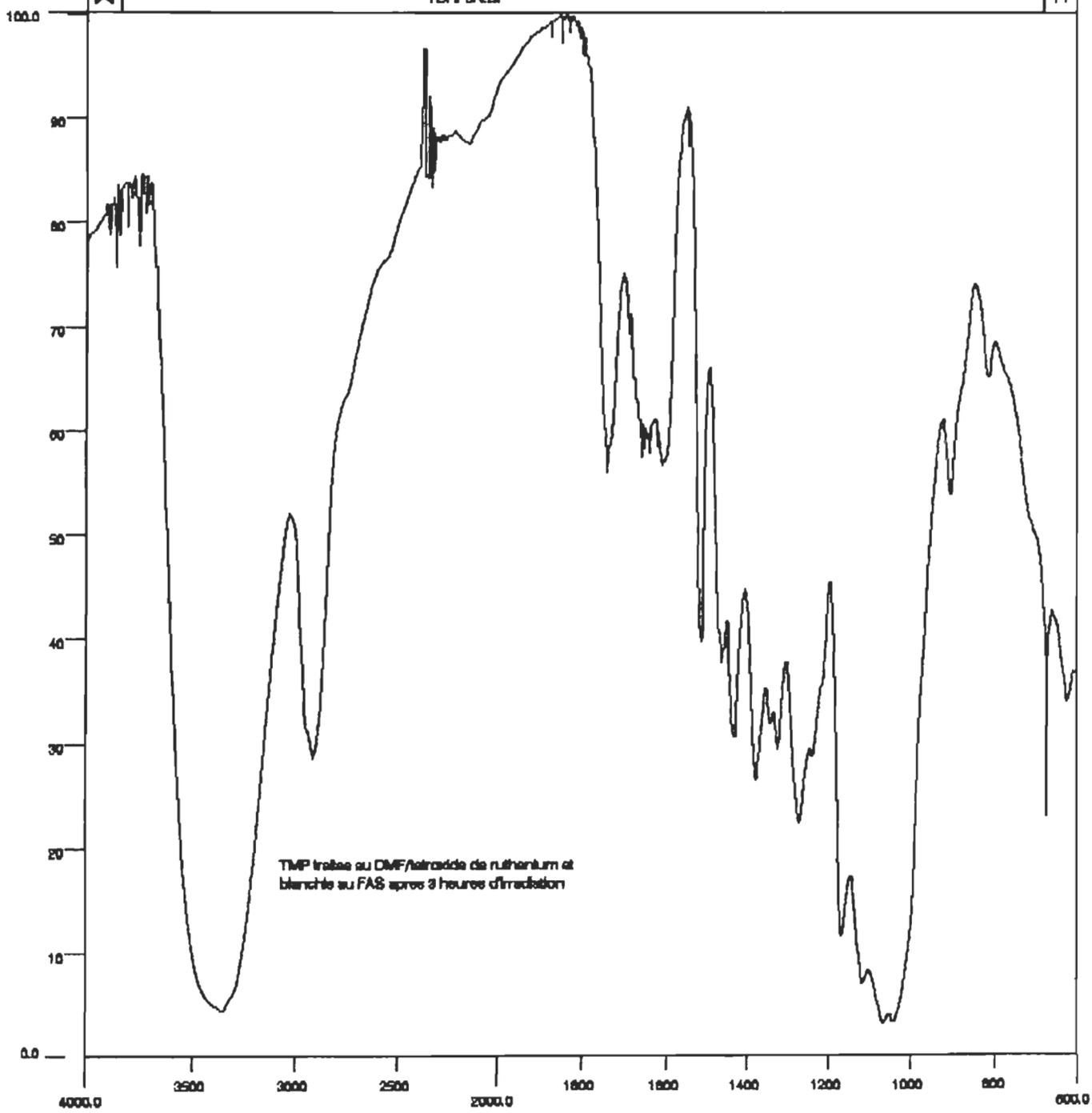
CM-1



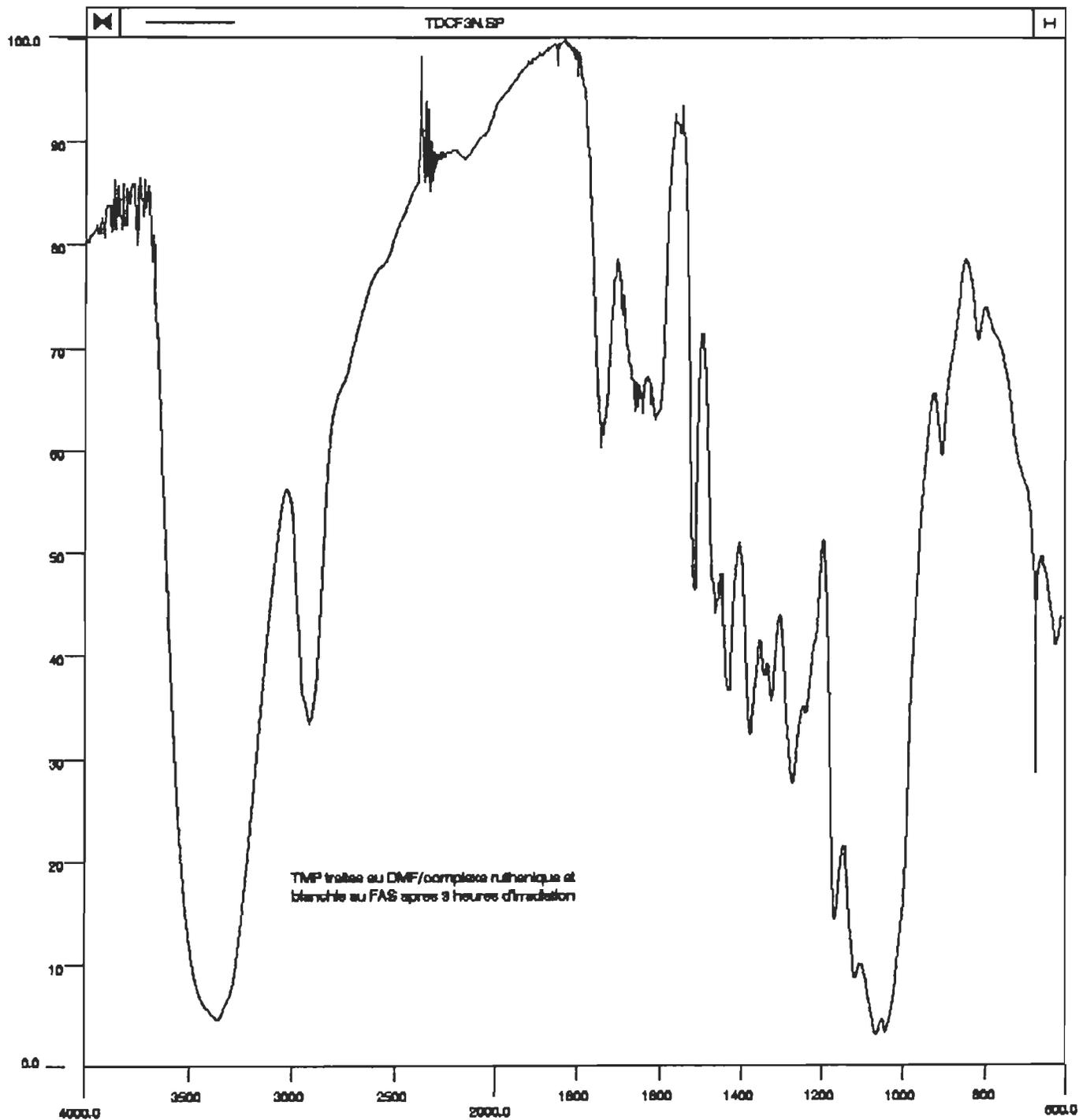
CM-1

TDRF3N.SP

H



CM-1



CM-1