

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

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

PAR

MICHEL LÉVESQUE

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA RÉVERSION DE LA BLANCHEUR
À L'AIDE DES MERCAPTANS ET LEURS DÉRIVÉS

MAI 1990

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.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié l'effet de l'inhibition de la réversion de la couleur, sur de la pâte thermomécanique (PTM) et chimico-thermomécanique (PCTM) fabriquée avec du sapin beaumier (*Abies balsamea*) et de l'épinette noire (*Picea mariana*), dans des proportions approximatives de 1:3.

Nous avons débuté par l'optimisation des conditions de réactions de la pâte PTM non-blanchie, avec les mercaptans suivants: le 3-mercaptopropanediol ($C_3H_8O_2S$), le 1-dodécane-thiol ($C_{12}H_{26}S$), l'acide thiola-cétique (CH_3COSH) et l'acide thiosalicylique ($C_7H_6O_2S$). Nous avons trouvé que le $C_{12}H_{26}S$ était le mercaptan le plus efficace pour ce qui a trait à la diminution de la réversion puis le blanchiment avant vieillissement de la pâte. Il a été employé dans les conditions initiales qui furent: un temps de réaction de 15 min., une température de 70 °C et une consistance de la pâte fixée à 4 %. De plus, l'emploi de diglyme nous a permis de favoriser la solubilisation des mercaptans avant de les mettre dans le milieu réactionnel aqueux. Le DTPA fut ajouté pour éliminer les ions métalliques nuisible à la blancheur de la pâte. Enfin nous avons opté pour l'utilisation d'une quantité minimale de mercaptan correspondant à 2 % du poids sec de pâte. Retenant le $C_{12}H_{26}S$ pour les expériences ultérieures d'optimisation, nous avons trouvé qu'il n'y avait qu'un effet négligeable du temps de réaction et de la température de réaction sur le blanchiment et l'inhibition de la réversion. Nous avons donc conservé un temps de réaction de 15 min. et opté pour la température de la pièce pour effectuer nos expériences. Le pH n'influence pas la valeur finale du degré de blancheur ISO après vieillissement. Cependant nous avons des gains de blancheur ISO croissant avec l'augmentation du pH. Le % *Perte de blancheur* est presque constant peu importe le pH employé. En dernier lieu, nous avons optimisé la charge (%) des mercaptans. Nous obtenons un gain de blancheur croissant avec l'augmentation du taux d'addition alors que le % *Perte de blancheur* décroît avec ce dernier. Nous avons opté pour un taux d'addition de 12% étant donné le bas % *Perte de blancheur* obtenu.

La seconde étape fut de vérifier l'effet de la filtration et du lavage de la pâte après le traitement chimique, avec le $C_{12}H_{26}S$. Étant donné les résultats obtenus, nous avons toujours filtré et lavé la pâte dans les expériences ultérieures.

La troisième étape fut de vérifier l'efficacité des mercaptans avec les conditions optimales obtenues pour le 1-dodécane-thiol pour la pâte PTM et PCTM. Dans un premier temps, l'expérimentation effectuée avec la pâte PTM permit de classer les réactifs selon l'ordre croissant du gain de blancheur ISO suivant: $C_7H_6O_2S < C_3H_8O_2S < CH_3COSH < C_{12}H_{26}S$. Nous avons répété cette expérience et cet ordre trouvé fut conservé. Nous avons aussi observé l'ordre décroissant du % *Perte de blancheur* suivant pour les deux séries d'expériences: $C_3H_8O_2S > C_7H_6O_2S > CH_3COSH > C_{12}H_{26}S$. Nous avons trouvé un ordre croissant du gain de blancheur identique à celui de la pâte PTM pour les deux séries d'expériences produites avec la pâte PCTM. Les résultats

des % *Perte de blancheur*, selon l'ordre habituel et décroissant pour la première série d'expériences, nous permis de classer les réactifs comme suit: $C_7H_6O_2S > CH_3COSH > C_3H_8O_2S > C_{12}H_{26}S$ alors que la deuxième série nous donne: $CH_3COSH > C_7H_6O_2S > C_3H_8O_2S > C_{12}H_{26}S$. Nous avons remarquer que le $C_{12}H_{26}S$ demeure le produit le plus efficace pour abaisser le % *Perte de blancheur* et pour l'obtention d'un gain de blancheur maximal, avant le vieillissement. Nous observons que les gains de blancheur sont supérieurs pour la pâte PTM que la pâte PCTM dans tout les cas, sauf dans la première série d'expériences, pour le $C_{12}H_{26}S$. De même, les % *Perte de blancheur* sont supérieurs pour la pâte PTM que PCTM et l'observation du graphique de a^* en fonction de b^* nous montre que le jaune est inférieur pour la pâte PCTM que PTM avant et après vieillissement.

Nous avons par la suite voulu comparer le $C_{12}H_{26}S$ avec quelques-uns de ses dérivés. Ces dérivés sont le 1-dodécanol ($C_{12}H_{26}O$), le dodécylacétate ($C_{14}H_{28}O_2$) et le dodécylamine ($C_{12}H_{27}N$). Nous avons obtenu les gains de blancheur ISO respectifs suivants: 3.21, 1.79 et -8.44 %. Les % *Perte de blancheur* sont respectivement de -23.59, 12.32 et de 399.3. Le $C_{12}H_{27}N$ sera rejeté étant donné le fort noircissement obtenu par ce dernier, et les autres dérivés seront conservés puisqu'ils sont supérieurs au $C_{12}H_{26}S$.

En dernier lieu, nous avons étudié les mercaptans et les dérivés sur la pâte PTM blanchie au peroxyde. Nous avons trouvé la série croissante des gains de blancheur ISO suivante: $CH_3COSH < C_3H_8O_2S < C_7H_6O_2S < C_{12}H_{26}S < C_{14}H_{28}O_2 < C_{12}H_{26}O$. Les % *Perte de blancheur* furent dans l'ordre décroissant : $CH_3COSH > C_3H_8O_2S > C_7H_6O_2S > C_{12}H_{26}S > C_{14}H_{28}O_2 > C_{12}H_{26}O$. Les résultats obtenus pour la pâte PTM blanchie sont meilleurs que ceux de la pâte PTM non-blanchie. Le $C_{14}H_{28}O_2$ et le $C_{12}H_{26}O$ sont les réactifs permettant de conserver le plus la blancheur initiale du contrôle, tout en produisant les gains les plus importants. Le $C_{12}H_{26}S$ est le meilleur des mercaptans utilisés, selon les résultats obtenus à partir de la blancheur ISO, alors que le $C_7H_6O_2S$ est supérieur lorsque nous examinons la coordonnée b^* .

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet nécessita le travail d'une équipe de recherche formée avec des gens de plusieurs disciplines directement ou indirectement reliés au domaine des Pâtes et Papiers.

Je tiens à remercier tout d'abord les personnes responsables de l'Université du Québec à Trois-rivières, qui ont permis le déroulement normale de ce projet dans leurs laboratoires. Je tiens à remercier tout particulièrement Dr. Claude Daneault, mon directeur de recherche, pour sa patience et son dévouement à mon égard. Je remercie aussi mon co-directeur de recherche, Dr. Sylvain Robert, qui me fut d'un secours inestimable, tant par son soutien moral que par ses judicieux conseils dans les domaines de la chimie, de l'informatique et des manipulations en laboratoire.

Je remercie M. Jimmy Prasakis et M. Dany Rousseau pour leur aide technique, ainsi que tous les techniciens du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers.

Enfin, je remercie tendrement ma femme, Maryse Cantin, qui a su m'appuyer dans le cadre de ce projet de maîtrise.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xii
CHAPITRE 1. INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2. THÉORIE.....	3
Section 1. Le phénomène de la réversion de couleur et sa mesure.....	3
1.1. La réversion de la couleur.....	3
1.1.1. La lumière et son effet sur le jaunissement	3
1.1.2. La chaleur et son effet sur le jaunissement.....	4
1.2. Méthode de mesure optique.....	6
1.2.1. Les interactions de la lumière avec le papier.....	6
1.2.2. Les méthodes de mesures acceptées	7
1.2.2.1. La standardisation ISO	8
1.2.2.2. La standardisation CIE	9
1.2.3. Mesure quantitative de la variation de réflexion étendue au spectre visible.....	10
1.2.4. La mesure quantitative de la réversion de la couleur	12
Section 2. Les principaux constituants du bois	14
2.1. La Cellulose	14
2.2. Les hémicelluloses.....	16
2.3. La lignine	17
2.4. Les résines.....	20

Section 3.	Les mécanismes du jaunissement de la pâte à haute teneur en lignine	21
3.1.	Photochimie générale.....	21
3.2.	Identification des chromophores	23
3.3.	Les mécanismes de la photodégradation de la lignine	25
3.4.	La réversion, un effet superficiel.....	28
Section 4.	Les différents paramètres affectant le jaunissement	30
4.1.	Le pH.....	30
4.2.	La température.....	31
4.3.	L'humidité	31
4.4.	La présence d'ions métalliques.....	31
4.5.	Les additifs chimiques.....	32
4.6.	Le traitement du bois	32
Section 5.	La stabilisation de la pâte à haut-rendement.....	33
5.1.	Le blocage des groupements phénoliques libres	33
5.2.	La modification chimique des éléments photosensibles	33
5.2.1.	Les réactions de réduction	33
5.2.2.	La formation d'oximes.....	34
5.2.3.	La formation d'acétals.....	35
5.3.	Les composés entrant en compétition avec la formation des radicaux phénoxyliques	35
5.3.1.	Les antioxydants.....	35
5.3.2.	Les absorbants UV	36
5.3.3.	Les extincteurs	36
Section 6.	La stabilisation des pâtes à haut-rendement par les composés soufrés organiques	37
6.1.	Le rôle des composés soufrés organiques sur le gain de blancheur.....	37
6.1.1.	Les mécanismes du blanchiment proposés par Kutney	37
6.2.	L'inhibition de la réversion par les composés organiques soufrés proposés par Cole	39
6.2.1.	Les mécanismes du blanchiment par les composés organiques soufrés	39

6.2.2.	La stabilisation de la blancheur par les composés organiques soufrés	39
6.2.3.	Les mécanismes de la stabilisation de la blancheur proposé par Cole.....	41
Section 7.	Les mercaptans et leurs utilisations en chimie	42
7.1.	Les propriétés des mercaptans.....	42
7.1.1.	Les propriétés physiques	42
7.1.2.	Les espèces formées lors du clivage de la liaison S-H.....	42
7.2.	Les réactions des mercaptans.....	43
7.2.1.	Les réactions nucléophiques des mercaptans.....	44
7.2.2.	Les réactions radicalaires	44
7.2.3.	La réduction des carbonyles avec les mercaptans.....	45
7.3.	L'utilisation des mercaptans dans la chimie des polymères.....	47
7.3.1.	L'utilisation des mercaptans comme agent anti-oxydant	47
7.3.2.	L'addition des mercaptans sur les oléfines	47
7.3.3.	L'utilisation des mercaptans lors de la décarbonylation des aldéhydes.....	48
CHAPITRE 3.	MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	49
Section 1.	Première partie.....	50
1.1.	Description des traitements chimiques.....	50
Section 2.	Deuxième partie	51
2.1.	La pâte PTM, UQTR	51
2.2.	Les conditions de traitements chimiques	51
Section 3.	Troisième partie	55
3.1.	La pâte PCTM, Donohue	55
3.2.	Description des traitements chimiques.....	56
Section 4.	Les opérations de base.....	58
4.1.	La formation de la feuille.....	58
4.2.	Les mesures optiques.....	58

4.3.	Le vieillissement accéléré	59
CHAPITRE 4.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	60
Section 1.	Critique du calcul du % Stabilisation établit selon Cole	60
Section 2.	Présentation des résultats selon le système des coordonnées L*a*b*	62
Section 3.	Première partie.....	63
3.1.	La recherche du meilleur mercaptan	63
3.2.	L'optimisation du temps de réaction.....	66
3.3.	L'optimisation de la température lors de la réaction chimique	69
3.4.	L'optimisation du pH.....	71
3.5.	L'optimisation du taux d'addition du mercaptan	73
3.6.	La production des spectres UV de la pâte traitée avec les mercaptans.....	74
Section 4.	Deuxième partie	78
4.1.	La comparaison de l'effet du traitement avec les mercaptans, entre la pâte thermomécanique (UQTR) et chimico-thermomé- canique (Donohue, Matane), non-blanchies.....	78
4.1.1.	L'étude de l'influence de la filtration sur les résultats	78
4.1.2.	Comparaison de l'efficacité des mercaptans.....	80
4.2.	L'utilisation de dérivés du 1-dodécane-thiol.....	84
4.3.	Comparaisons de la pâte thermomécanique blanchie au peroxide, employant les mercaptans et leurs dérivés	87
CHAPITRE 5.	CONCLUSIONS	91
BIBLIOGRAPHIE.....	94
ANNEXE.....	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Codes des méthodes standards d'évaluation de la luminosité et de l'opacité.....	8
Tableau 2.	Effet de l'irradiation sur la cellulose et le papier non-ligneux	15
Tableau 3.	Effet de l'irradiation d'une pâte et d'un papier avec une haute teneur en lignine.....	18
Tableau 4.	Effets d'une extraction de la résine sur le <i>PC Number</i> de différentes pâtes.....	20
Tableau 5.	Les conditions expérimentales d'utilisation du TSA.....	51
Tableau 6.	Les conditions du raffinage de la pâte PTM, UQTR.....	52
Tableau 7.	Les conditions initiales de réaction, avec les mercaptans.....	53
Tableau 8.	Les transformations des conditions initiales de réaction.....	54
Tableau 9.	Les caractéristiques de la pâte PCTM, Donohue (Matane).....	55
Tableau 10.	Les conditions de réaction des pâtes PTM et PCTM non-blanchies	57
Tableau 11.	Les conditions de blanchiments de la pâte PTM, UQTR.....	58
Tableau 12.	Absorbances des principales bandes des spectres UV-Visibles, pour la pâte PTM non-blanchie traitée avec les mercaptans.....	75

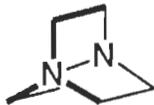
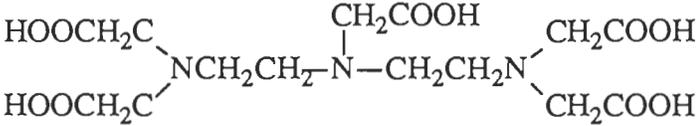
LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Fonctions d'appariement de couleur pour l'observateur standard CIE 1931	7
Figure 2.	Spécification CIE du trajet lumineux dans les appareils de mesure de réflexion	8
Figure 3.	Diagramme de chromaticité	12
Figure 4.	L'unité cellobiose	15
Figure 5.	Les différents monomères des hémicelluloses	17
Figure 6.	La lignine	19
Figure 7.	Le diagramme d'énergie de Jablonski	22
Figure 8.	Les principales unités responsables de l'absorption de la lumière de la lignine	24
Figure 9.	Rôle de l'oxygène dans le mécanisme de jaunissement selon Leary	25
Figure 10.	Mécanisme de la réversion selon Gierer et Lin	27
Figure 11.	Mécanisme d'action de l'oxygène singulet sur les composantes de la lignine, selon Gellerstedt et Lindfors	28
Figure 12.	Variation de la blancheur en fonction de la distance à l'intérieur de papier, après irradiation	29
Figure 13.	Réaction d'oximation par l'hydroxylamine	34
Figure 14.	Réaction d'acétalisation par l'éthylène glycol	35
Figure 15.	Réaction d'acétalisation par le mercaptoéthanol	35
Figure 16.	Mécanisme de blanchiment, selon Kutney	38

Figure 17.	Mécanisme de blanchiment, selon Cole	40
Figure 18.	Mécanisme de donation d'hydrogène des thioéthers,selon Cole.....	42
Figure 19.	Réactions diverses des mercaptans	43
Figure 20.	Réaction de transfert d'hydrogène d'un groupement mercaptan, selon Cohen	45
Figure 21.	Les mercaptans utilisés lors des expériences	55
Figure 22.	Schéma accompagnant la critique du % Stabilisation.....	61
Figure 23.	Le diagramme illustrant le système de coordonnées L*, a* et b*	63
Figure 24.	Graphique de la blancheur ISO en fonction du mercaptan utilisé	65
Figure 25.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction de la coordonnée L*, pour l'optimisation du temps de réaction.....	67
Figure 26.	Le graphique de la coordonnée a* en fonction de la coordonnée b*, pour l'optimisation du temps de réaction.....	68
Figure 27.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction de la température de réaction.....	70
Figure 28.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction du pH de réaction.....	72
Figure 29.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction du taux d'addition du 1-dodécane-thiol	74
Figure 30.	Le graphique illustrant les spectres UV de la pâte traitée aux mercaptans et vieillie	76
Figure 31.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction de L*, pour l'étude de l'effet de la filtration sur les résultats	79
Figure 32.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction du traitement aux mercaptans pour la pâte PTM et PCTM	81

Figure 33.	Le graphique de a^* en fonction de b^* , pour la pâte PTM et PCTM traitée aux mercaptans.....	82
Figure 34.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction du dérivé utilisé sur de la pâte PTM non-blanchie.....	85
Figure 35.	Le graphique de la coordonnée a^* en fonction de la coordonnée b^* , pour la pâte PTM non-blanchie traitée avec les dérivés.....	86
Figure 36.	Le graphique de la blancheur ISO en fonction des produits employés avec la pâte PTM blanchie au peroxyde	88
Figure 37.	Le graphique de la coordonnée a^* en fonction de la coordonnée b^* , pour la pâte PTM blanchie traitée avec les mercaptans et dérivés.....	89

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

<u>Symbole et abréviations</u>	<u>Définition</u>
A	3-mercapto-1,2-propanediol (Thioglycérol, HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ SH)
A λ	A suivi d'un nombre indicé, représente l'absorption (terme de spectroscopie) à une longueur d'onde λ
B	1-dodécane-thiol (CH ₇ (CH ₂) ₁₁ SH ou C ₁₂ H ₂₆ S)
ACPPP	Association Canadienne des Producteurs de Pâtes et Papiers
D	Acide thiolacétique (A. éthanethioïque, CH ₃ COSH)
F	Acide thiosalicylique (o-C ₆ H ₄ (COOH)SH ou C ₇ H ₆ O ₂ S)
Dabco	TED; Triéthylènediamine; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
	
DTPA	N,N-Bis[2-[(carboxyméthyl)-amino]éthyl]glycine ou C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀
	
G	1-dodécanol (Dodécyl alcool, CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH) ou C ₁₂ H ₂₆ O
H	Dodécylacétate (CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₁₁ CH ₃ ou C ₁₄ H ₂₈ O ₂)
λ	longueur d'onde
LiOH	Hydroxyde de lithium
NA	Non-ajusté
PSIa	Livre par pouce carré absolue
PTM	Pâte thermomécanique
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
S ₀ ou S ₁	États singulets
T ₁	État triplet
TMSA	Tonne métrique sèche absolue
TSA	Voir F
Δ	Différence

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le phénomène du jaunissement du papier par la lumière solaire n'est pas nouveau. Tout papier jauni avec le temps, mais certains types sont plus résistants que d'autres face à ce phénomène. Par exemple, le papier fabriqué à partir de pâte chimique blanchie sera beaucoup plus résistant au rayonnement ultraviolet que le papier de pâte thermomécanique (PTM) ou chimico-thermomécanique (PCTM) blanchie.

De nos jours, l'utilisation de fibres à haute teneur en lignine s'accroît de plus en plus en raison des économies substantielles projetées. Les pâtes développées à partir de celle-ci, comme les pâtes thermomécaniques et chimico-thermomécaniques, nécessitent en réalité un investissement inférieur en capitaux, que les pâtes chimiques contenant moins de lignine.

Il est cependant facile d'entrevoir certaines limitations du marché des pâtes PTM et PCTM, dû à leur propension au jaunissement. Il devient donc nécessaire d'étudier la possibilité d'inhiber la réversion de la couleur produite par l'exposition du papier au rayonnement ultraviolet du soleil.

Certaines études furent effectuées, en vue d'éliminer la réversion. Mais, elles eurent un succès mitigé, tant du point de vue scientifique qu'économique. Cependant, celles poursuivies par Kutney sur le blanchiment de divers pâtes à l'aide des mercaptans, et par Cole, sur l'inhibition de la réversion de couleur par ces mêmes types de composés, retiendront plus particulièrement notre attention.

En effet, nous avons reconnu un potentiel suffisamment élevé de ces produits pour décider d'étudier l'effet de l'inhibition de la réversion de couleur à l'aide des mercaptans. Quelques uns de leurs dérivés seront aussi utilisés pour fin de comparaison.

Nous avons tenté d'intégrer le traitement de pâtes PTM et PCTM de sapin beaumier (*Abies balsamea*) et d'épinette noire (*Picea mariana*) avec les mercaptans, dans une procédure de blanchiment. C'est-à-dire que nous avons utilisé ces produits comme s'ils s'agissaient d'agents de blanchiment. Il s'agit là d'une modification majeure de la procédure utilisée par Cole, qui trempait des feuilles fabriquées à partir de pâte chimicomécanique, blanchie et non-blanchie, de peuplier du sud des États-Unis, dans une solution de 5 à 8 % de mercaptan.

Il nous semblait important dans un premier temps, de centrer nos efforts sur l'utilisation de pâte non-blanchie, afin de ne pas multiplier indûment les innombrables facteurs pouvant interférer durant les expériences. Cependant, quelques essais seront consacrés à de la pâte PTM blanchie de sapin et d'épinette, afin d'évaluer la nécessité de poursuivre ultérieurement cette étude, avec ce type de pâte. Car en fait, l'industrie papetière n'utilise pratiquement que les produits blanchis pour faire un papier de qualité.

CHAPITRE 2. THÉORIE

Section 1. Le phénomène de la réversion de couleur et sa mesure

1.1. La réversion de la couleur

Déjà vers l'an 100 av. J.-C., les hommes s'intéressèrent à la préservation du papier papyrus (1). Mais depuis l'utilisation accrue des presses à imprimer avec l'avènement de l'ère industrielle, la demande en papier dépassa largement la production. Des méthodes de fabrication de masse furent développées, la fibre de bois remplaçant graduellement les fibres du coton, du lin et du chanvre. Ces premiers papiers de fibres de bois ne possédèrent pas toute la permanence des types anciens de papier "chiffon" (2-5). En effet, les premiers fabricants de papier "modernes" se rendirent compte d'un haut degré de décoloration du papier de fibres de bois et des pertes dans les propriétés mécaniques, par rapport aux anciens papiers (6-8).

La venue des papiers de qualité supérieure fut accompagnée par une plus grande connaissance sur le jaunissement de ceux-ci (8). Au même moment, le développement de nouvelles méthodes de fabrication du papier contribua à modifier les structures des fibres en général, de façon à ce que les anciens types de papiers commencèrent à jaunir eux aussi lors de leurs fabrications industrielles (9).

1.1.1. La lumière et son effet sur le jaunissement

Witz (10) fut l'un des premiers en 1883, à observer l'effet dégradant de la lumière solaire sur le coton. En 1925, Herzberg (11) nota un effet blanchissant de la lumière solaire filtrée sur les feuilles de papier, tandis que Edge et Mackenzie (12) trouvèrent que l'effet du jaunissement peut-être conjugué à celui du blanchiment vers 1937. Richter (13), pour sa part, nota un jaunissement prononcé suite à l'exposition de feuilles de papier aux rayons solaires. Il trouva que le verre peut protéger la pâte de fibres de chiffon, mais non le papier journal. Ceci est probablement dû au fait que le verre empêche la majeure partie du rayonnement ultraviolet d'atteindre les sites sensibles des fibres de chiffon, ceux-ci étant peu nombreux comparativement à la pâte de bois. Köhler (14), vers 1943, démontra lui-aussi le jaunissement du papier exposé aux rayons solaires alors que Lewis et coll. (15) trouvèrent à peu près au même moment, que les pâtes sulfiteuses blanchies et sulfiteuses non-blanchies, jaunissaient à la lumière solaire.

En effet, lorsque le bois est exposé à la lumière de longueurs d'ondes suffisamment basses, i.e. 290-400 nm (16), le premier effet observable est habituellement un changement dans la couleur. Ceci se visualise par le jaunissement ou une teinte devenant plus foncée. À un degré plus sévère d'exposition, les dommages sur la structure du bois deviennent observables (17). Par exemple, nous pourrions voir au microscope, un élargissement de l'ouverture des pores de surface des fibres, accompagné d'une dégradation partielle et progressive de la paroi cellulaire adjacente. Malgré quelques résultats contradictoires, tous s'entendent pour dire que le jaunissement par la lumière solaire s'accompagne d'une élévation de l'indice du cuivre et d'une diminution en α -cellulose. L'indice du cuivre est une mesure de la quantité de sulfate de cuivre (en solution) réduite par les groupements réducteurs de la cellulose. Dans le cas du jaunissement par la lumière, nous sommes donc en présence d'une dégradation de la chaîne cellulosique, avec une formation de groupements réducteurs, résultant de l'action des ultraviolets.

Il est connu que la pâte de meule (18) et la lignine (19) démontrent une brusque augmentation de l'absorption juste au-dessous de 400 nm, qui s'accroît vers 280 nm. La lumière solaire possède donc un effet marqué sur le jaunissement d'une pâte ou d'un papier de teneur élevée en lignine puisque son spectre d'émission contient des ondes se situant entre 280 et 400 nm qui seront absorbées par la lignine (13, 15, 20, 21). Car, comme nous le verrons dans la section 3, la lignine est responsable, par ses groupements chromophoriques, de l'absorption du rayonnement ultraviolet et, par conséquent, du jaunissement résultant des réactions photochimiques subséquentes. Cependant, l'addition de résines (ex.: collophane, acides résiniques) provoque une augmentation de l'absorption vers 330-400 nm (22) accompagné d'un jaunissement accru. Ce jaunissement accru est partiellement expliqué par le fait que ces résines possèdent des groupements organiques acides (-COOH) pouvant, sous leur forme saline, posséder un contre-ion du type Fe^{+3} participant aux réactions d'oxydo-réductions présentes dans le phénomène de réversion, ou encore à une absorption de la lumière par un groupement carbonyle quelconque. Le vieillissement du papier encollé par de la résine fut démontré par Klemm (7), Klason (23), Zschokke (24), Aribert (25), Sindall (26) et Richter (13).

1.1.2. La chaleur et son effet sur le jaunissement

Les premiers chercheurs voulant étudier le phénomène du jaunissement, utilisèrent des lampes au mercure à basse pression émettant des rayons UV pour vieillir rapidement le papier. Ceux-ci découvrirent qu'une corrélation entre les méthodes artificielles et naturelles n'était pas possible. En 1928, Marini (27) trouva des résultats équivoques sur le jaunissement en comparant une source lumineuse UV artificielle et la lumière solaire. Richter (13) ne trouva, quant à

lui, aucune relation entre la dégradation et la force du papier pour une série de feuilles exposées au soleil et une autre exposées à une lampe au mercure. Ces résultats ne sont pas surprenant si l'on considère les différences dans la qualité des spectres lumineux des sources utilisées, selon les deux méthodes. En effet, une lampe à mercure émet un spectre discontinu, alors que le soleil émet un spectre continu. De plus, de telles lampes possèdent une fraction appréciable de leur énergie sous les 290 nm (28). Il est connu qu'une source de longueurs d'ondes données produira des effets autres qu'une source de longueurs d'ondes différentes, ce qui implique que les groupements chromophores et/ou précurseurs possèdent des spectres ayant un maximum à une longueur d'onde déterminée.

Launer et Wilson (22) trouvèrent qu'une source dans le proche ultraviolet blanchit le papier et la cellulose, alors qu'une source dans l'UV-lointain les jaunit (29). De même, Nolan *et coll.* (18) démontrèrent qu'une lumière de longueurs d'ondes supérieures à 385 nm blanchissait le papier provenant d'une pâte blanchie, dont les fibres furent préparées par une meule et qu'un jaunissement se produisait lors de l'utilisation d'une longueur d'onde inférieure à 350 nm. De plus il est connu qu'autant le proche UV que l'UV lointain dégrade la cellulose (29).

Plus tard, malgré l'avènement de sources lumineuses s'approchant plus de la qualité spectrale du soleil (lampe au mercure à haute pression avec filtre), les résultats continuèrent d'être contradictoires. Mais Launer (30) contribua à mettre de l'ordre dans tout cela en démontrant que le papier pouvait atteindre de hautes températures lorsqu'irradié avec de telles lampes. Dans d'autres séries d'expériences, Launer et Wilson (22) étudièrent l'influence de la température. Ils montrèrent le jaunissement du papier fabriqué à partir de fibres de coton et de bois (ne possédant pratiquement pas de lignine), en absence de contrôle de la température. Cependant avec le contrôle de la température à 30°C, le blanchiment du papier se produisit, avec l'utilisation de lumière dont les longueurs d'ondes variaient de 330 à 440 nm. Ce blanchiment fut aussi observé sur du papier déjà vieilli. Notons cependant que le papier journal peut tout aussi bien jaunir en absence ou en présence de contrôle de température avec une irradiation en présence d'air et d'humidité. Ils ne trouvèrent pas non plus de coefficient de température de jaunissement lors d'irradiation de pâtes à différentes températures (29) pouvant conduire à une relation empirique. Il s'ensuit donc que le jaunissement peut se produire par la chaleur, mais ne peut être évalué à partir d'une telle relation. Il devient donc compréhensible d'avoir eu des résultats équivoques par les auteurs précédents. Nous pouvons résumer en affirmant que le vieillissement peut aussi bien se faire par la chaleur que par la lumière (selon les longueurs

d'ondes utilisées) et que l'un semble indépendant de l'autre. Leurs effets seraient-ils cummulatifs?

1.2. Méthode de mesure optique

Cette section vise à nous initier aux théories reliées à la mesure des variations de la couleur du papier soumis à un traitement quelconque. Notons que ces théories sont applicables sur toutes les surfaces uniformes autres que le papier.

1.2.1. Les interactions de la lumière avec le papier

La lumière visible est constituée d'ondes électromagnétiques dans la région spectrale située entre 400 et 700 nm. L'oeil humain capte la lumière à ses différentes longueurs d'ondes, λ , selon leur luminosité respective. La partie de l'oeil recevant la lumière est la rétine. Celle-ci est constituée de cellules excitables communément appelées "cônes et bâtonnets". Les bâtonnets favorisent la vision nocturne, ne procurant qu'une vision des teintes blanches ou noires. Ceux-ci couvrent aussi la région allant du vert au jaune du spectre visible. Les cônes permettent une vision chromatique et couvrent les régions allant du violet au bleu et du jaune au rouge du spectre visible.

L'énergie lumineuse captée par l'oeil, sera transformée en trois stimuli. La figure 1 illustre l'intensité de la lumière perçue par l'oeil en fonction de la longueur d'onde.

Tout comme l'ensemble du spectre électromagnétique, la lumière interagit avec la matière de diverses façons. Pour le papier, cette matière est constituée de fibres cellulosiques, de particules pigmentaires et de poches emprisonnant l'air. La matière de dimension supérieure à une longueur d'onde spécifique produira la réflexion et la réfraction de cette dernière selon la loi de Fresnel (31, 32, 33). Ceci s'applique donc aussi aux fibres cellulosiques. La matière de dimension identique ou inférieure à une longueur d'onde spécifique produira la diffusion de cette dernière selon la loi de Rayleigh (31, 32, 33).

Au niveau moléculaire, la lumière peut-être absorbée par le médium, produisant l'excitation de certaines molécules dites "chromophores". Une surface parfaitement blanche n'absorbe pas la lumière, mais par contre la réfléchit parfaitement. La réflexion est une propriété qui est utilisée pour mesurer la blancheur du papier ainsi que ses "*coordonnées de couleur*". Lors de la mesure, la lumière réfléchie sera spatialement uniforme et comparable à la lumière réfléchie par des standards comme l'oxide de magnésium et le sulfate de barium. Advenant le cas où nous aurions une anisotropie de la réflexion, nous pouvons remédier à la déformation des

résultats obtenus en fonction de l'angle utilisé, en recueillant tout le rayonnement réfléchi, dans tout les angle, par le biais d'une sphère collectrice.

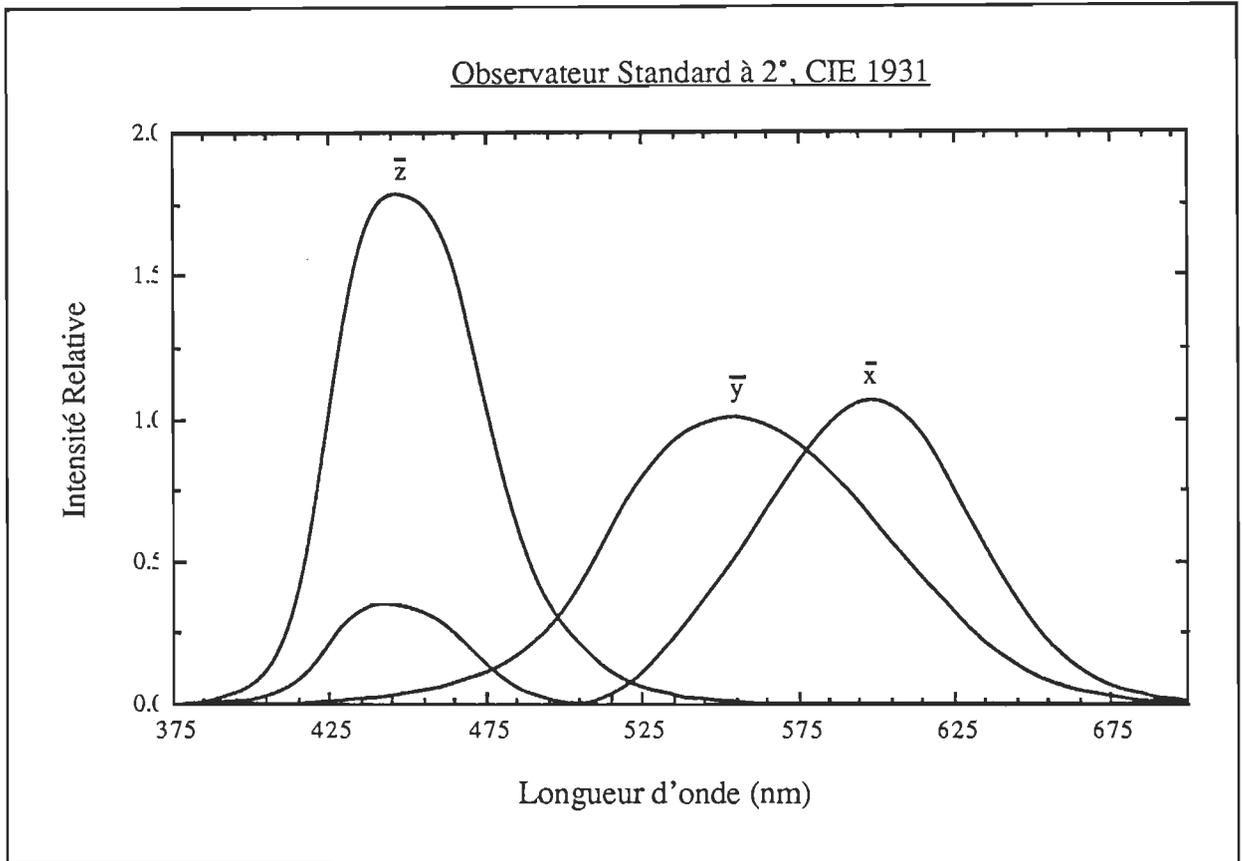


Figure 1. Fonctions d'appariement de couleur pour l'observateur standard CIE 1931

1.2.2. Les méthodes de mesures acceptées

La dépendance de la mesure est fonction des méthodes et appareillages utilisés (31, 34 @ 44), mais nous pouvons relier l'opacité et la luminosité d'une feuille avec les caractéristiques spectrales et géométriques de la lumière utilisée. La Commission International de l'Éclairage (CIE) reconnaît quatre géométries pour le trajet lumineux (fig. 2). L'International Organisation for Standardisation (ISO) accepte le standard diffus 0° alors que Tappi accepte le standard $45^\circ-0^\circ$. L'avantage de ce dernier est de rendre possible une certaine directionnalité de la lumière. Cependant, le standard $45^\circ-0^\circ$ possède le grand désavantage d'être sensible à l'anisotropie de la feuille de papier. Le tableau 1 montre les codes des standards utilisés dans divers pays.

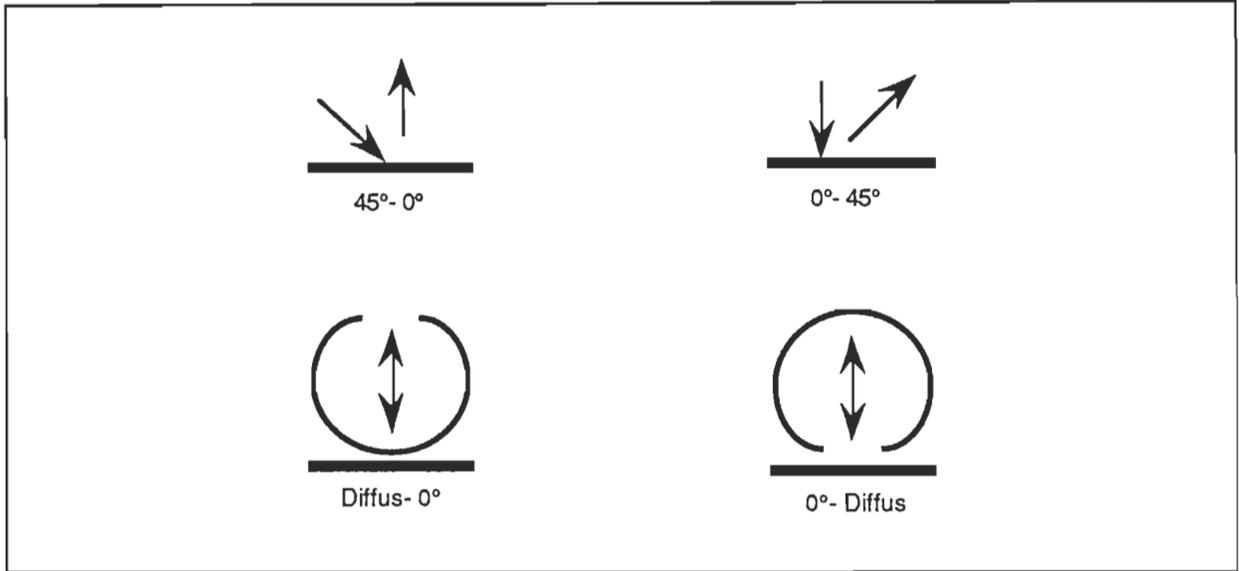


Figure 2. Spécification CIE du trajet lumineux dans les appareils de mesure de réflexion

Tableau 1 Codes des méthodes standards d'évaluation de la luminosité et de l'opacité.

	<u>Opacité</u>	<u>Luminosité</u>
Organisation Internationale pour la Standardisation	ISO 2471	ISO 2470
États-Unis	TAPPI T 425 T-519	TAPPI T 452
	ASTM D 589	ASTM D 985
Japon	JIS P-8138	JIS P-8123
Scandinavie	SCAN P8	SCAN P3
Canada	CPPA E.2	CPPA E.1

1.2.2.1. La standardisation ISO

La standardisation ISO utilise la lumière incidente diffuse. Les calculs reliés au rapport de l'intensité de la lumière incidente sur celle réfléchiée sont régis par la théorie de Kubelka-Munk (45) et appliqués au papier par Stenius (46), Van den Akker (47, 48) et Casey (49). Nous retrouvons les concepts suivants:

-Opacité d'impression ($\frac{R_0}{R_\infty}$):

C'est le rapport entre l'intensité de lumière réfléchie d'une feuille sur fond noir (R_0 , facteur de luminosité) sur l'intensité de lumière réfléchie d'une pile opaque de feuilles de même provenance que la précédente (R_∞ , facteur de luminosité intrinsèque).

-Opacité de contraste ($\frac{R_0}{R_\omega}$):

C'est le rapport entre l'intensité lumineuse réfléchie d'une feuille sur fond noir (R_0) sur l'intensité réfléchie de la même feuille sur fond blanc (R_ω , le standard est d'une réflexion absolue ω).

-Le facteur de réflexion de la lumière bleue diffusée (R_∞ , blancheur ISO):

C'est la mesure de la réflexion causée par une pile opaque de feuilles par rapport à un diffuseur idéal, à une longueur d'onde de 457 nm. Le résultat est donné en %. Cette valeur est souvent reliée à la blancheur. Nous ne devons pas oublier cependant, que la véritable blancheur, telle que perçue par l'oeil, résulte de la combinaison des réflexions obtenues sur toute la largeur du spectre visible.

1.2.2.2. La standardisation CIE

La mesure de la blancheur est effectuée selon le standard CIE 45-20-195 et est déterminé par le facteur de réflexion de la lumière bleue directionnelle (R_∞). Elle se compare à la blancheur ISO tout en se singularisant par l'utilisation d'un appareil avec une source lumineuse 45°-0° (fig. 2). Cette mesure donne un résultat inférieur à l'ISO Brightness (50). Il est possible de ramener cette dernière mesure au standard CIE par une mesure effectuée par rapport à de l'oxide de magnésium au lieu du diffuseur idéal (51).

Notons cependant la sensibilité de cette mesure face à l'anisotropie de la feuille de papier.

1.2.3. Mesure quantitative de la variation de réflexion étendue au spectre visible

La mesure quantitative de la variation de la réflexion sur toute l'étendue du spectre visible, se nomme la colorimétrie et est basée sur le système standard du CIE. Les opérations de base sont déterminées par les valeurs tristimuli X, Y et Z, valeurs correspondant à l'excitation des cellules en forme de cône (Y et Z) ou de bâtonnet (X) de l'oeil humain, et qui sont calculées par les équations suivantes:

$$[\text{Éq. 1}] \quad X = k \int_{\lambda} P_{\lambda} x(\lambda) d\lambda$$

$$[\text{Éq. 2}] \quad Y = k \int_{\lambda} P_{\lambda} y(\lambda) d\lambda$$

$$[\text{Éq. 3}] \quad Z = k \int_{\lambda} P_{\lambda} z(\lambda) d\lambda$$

$P_{\lambda} d\lambda$ correspond à la fonction du pouvoir spectrale, k au facteur de normalisation et $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ et $z(\lambda)$ aux fonctions d'appariements des couleurs pour un observateur standard CIE 1931 comme l'illustre la figure 1 (52, 53, 54, 55).

La fonction $y(\lambda)$ représente la luminosité et définit l'intensité de la couleur (fig.1). Les fonctions $x(\lambda)$ et $z(\lambda)$ sont utilisés pour établir l'intensité lumineuse nécessaire par les couleurs primaires supplémentaires conduisant à l'obtention d'un stimulus spectral de l'objet analysé. De ces trois coordonnées sont déduits les trois stimuli de l'oeil. Les concepts de couleurs primaires, de stimuli de couleur et leurs effets sur l'oeil humain ont été décrit par Judd et Wyszecki (53).

L'observateur standard CIE 1931 se définit par une série de mesure par des observateurs humains sous un champ de vision de 2° . Le standard CIE 1964 s'effectue sous un champ de vision supérieur ou égale à 4° (53, 55). La couleur d'un objet est dérivée en remplaçant $P_{\lambda} d\lambda$ par $R_{\lambda} H_{\lambda} d\lambda$ où R_{λ} se définit comme la réflexion spectrale de l'objet et $H_{\lambda} d\lambda$ la distribution spectrale de la lumière irradiante. Cette lumière irradiante, permettant de voir l'objet, est appelée "illumination". A cette illumination correspond une température établie selon les lois sur les corps noirs. Habituellement nous employons l'illumination du type "C", qui est en outre la spécification pour le système de mesure ISO. Notons qu'il n'y a pas d'illumination permettant de remplacer toutes les situations se rapportant à la lumière solaire.

Le système d'équation est normalisé par,

$$[\text{Éq. 4}] \quad k = \frac{100}{H\lambda \int y(\lambda) d\lambda}$$

et défini par $R\lambda$ et $H\lambda$.

Les valeurs tristimuli X, Y et Z sont obtenues par manipulations mathématiques des résultats affichés par l'appareil et définissent les valeurs des coefficients trichromatiques selon les relations suivantes,

$$[\text{Éq. 5}] \quad x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$[\text{Éq. 6}] \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$[\text{Éq. 7}] \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

La longueur d'onde dominante (la nuance) et sa pureté de saturation sont calculées (56, 57) ou encore, déterminées par un diagramme de chromaticité (53, TAPPI T527) en portant x et y en coordonnées graphiques. Un exemple est illustré à la figure 3.

L'appariement d'une couleur définie, à celle d'un objet s'effectue grâce aux coordonnées de couleurs. Ces coordonnées correspondent à un espace de couleurs de variables L^* , a^* et b^* établit par la norme CIE 1976 (TAPPI T524om-86 et T257su72). Le calcul de ces paramètres, à partir de la lecture prise sur le spectrophotomètre, est démontré en annexe.

$$[\text{Éq. 8}] \quad L^* = 116\sqrt[3]{Y} - 16$$

$$[\text{Éq. 9}] \quad a^* = 500 \left[\sqrt[3]{1.02 X} - \sqrt[3]{Y} \right]$$

$$[\text{Éq. 10}] \quad b^* = 200 \left[\sqrt[3]{Y} - \sqrt[3]{0.847 Z} \right]$$

Nous pouvons comparer deux couleurs par la différence de couleur totale ΔE^* ,

$$[\text{Éq. 11}] \quad \Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

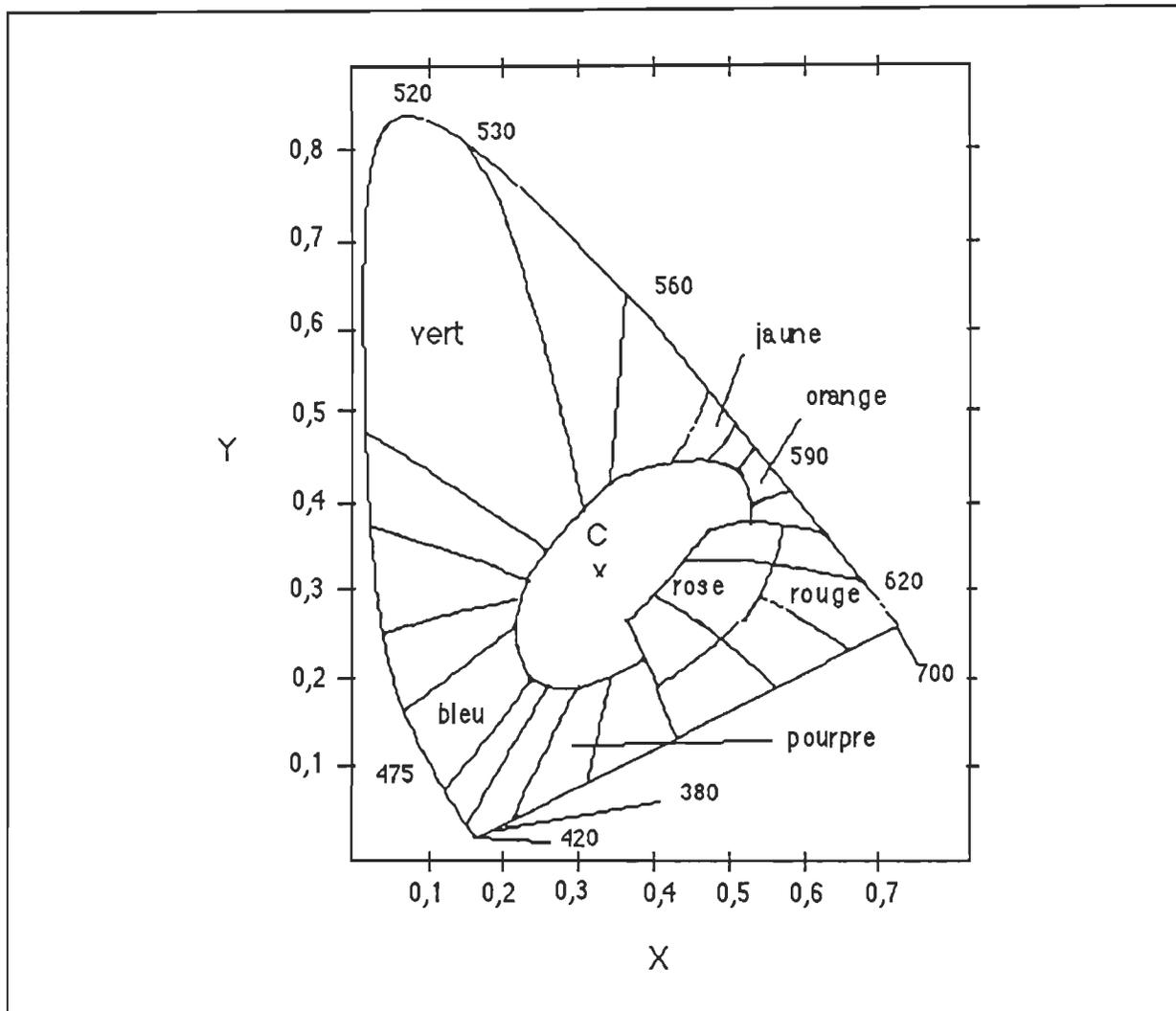


Figure 3. Diagramme de chromaticité

Si la variable L^* tend vers 100 %, la teinte blanche augmente tandis que si la variable L^* tend vers la valeur de 0 %, elle devient noire. Si a^* est positif, la couleur tend vers le rouge alors qu'elle tend vers le vert si la valeur est négative. La variable b^* positive indique une tendance au jaune alors qu'une valeur négative tend au bleu. Le point triple (0,0,0) correspond à une zone neutre de couleur grise.

1.2.4. La mesure quantitative de la réversion de la couleur

La majorité des résultats sont présentés sous forme graphique. Par exemple, Abadie-Maumert et Loras (58, 59) ainsi que Leary (60) représentent la réversion de la couleur en portant sur un graphique la blancheur en fonction du temps d'irradiation conduisant au jaunisse-

ment. Par contre, Lin et Kringstad (61) ainsi que Gellerstedt et Petterson (62, 63) présentent des graphiques du coefficient d'absorption molaire des chromophores, en fonction du temps d'irradiation de ces derniers. Giertz (64), développa la notion de "*Post Color Number*" à partir de la théorie de Kubelka-Munk (65),

$$[\text{Éq. 12}] \quad \frac{k}{s} = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2 R_{\infty}}$$

et

$$[\text{Éq. 13}] pc = 100 \left[\left(\frac{k}{s} \right) \text{ après le traitement} - \left(\frac{k}{s} \right) \text{ avant le traitement} \right]$$

où

k = le coefficient d'absorption de la lumière.

s = le coefficient de diffusion de la lumière.

R_{∞} = la réflectivité d'une pile infinie de feuille.

Plus tard, Petterson et coll. (66) définirent la couleur relative de formation $\left(\frac{\Delta k}{k_0} \right)$,

$$[\text{Éq. 14}] \quad \frac{\Delta k}{k_0} = \left[\frac{(k_a - k_0)}{k_0} \right]$$

où

k_0 = le coefficient d'absorption à 457 nm avant le traitement du papier.

k_a = le coefficient d'absorption à 457 nm après le traitement du papier.

En général, k est proportionnel à la concentration en chromophores. Allison et Graham (67) ainsi que Lebo et coll. (68) présentèrent quant à eux leurs résultats en portant sur un graphique la valeur de k en fonction du temps du traitement.

Dernièrement, Cole et coll. (69) ont développé le concept du % de stabilisation de la couleur du papier.

$$[\text{Éq. 15}] \% \text{ Stabilisation} = 100\% - \left[\frac{(\text{blancheur perdue par l'échantillon})}{(\text{blancheur perdue par le contrôle})} \times 100 \right]$$

Cette dernière approche sera adoptée et critiquée dans le cadre de cette étude.

Section 2. Les principaux constituants du bois

Bien qu'il soit reconnu que la lignine constitue la partie du bois causant le plus de jaunissement (13, 15, 20, 21), d'autres composantes peuvent contribuer aux modifications chimiques introduites par le rayonnement UV ou IR.

2.1. La Cellulose

En général, la lumière diminue la force des fibres de cellulose et décroît son degré de polymérisation. De plus, nous remarquons une augmentation de la solubilité en milieu alcalin ainsi qu'une augmentation de l'indice du cuivre de la cellulose (15, 70). Stillings, Van-Nosstrand et Chamberlain (71, 72) démontrèrent que la dépolymérisation de la cellulose a lieu dans un milieu oxygéné, tout comme en présence d'atmosphère d'azote ou d'hélium pur. Cependant, la présence d'O₂ augmente la dégradation en attaquant les liens glycosidiques affaiblis par la lumière. Cette dégradation est accompagnée de la formation de CO et CO₂. Lewis *et coll.* (15, 70) établirent à leur tour l'augmentation de l'indice du cuivre après irradiation de pâtes de meule, supposément causée par la dépolymérisation et/ou l'oxydation des polysaccharides. A cela s'ajouterait une réduction des pentosanes et de la cellulose suivi d'une augmentation de la solubilité dans l'éthanol-benzène ainsi que dans 1% NaOH. Il fut par la suite proposé (73 @ 77) que les groupements acétals de la cellulose agissent comme chromophores responsables de l'absorption de la lumière provoquant la photolyse des liaisons situées entre les carbones C₁ et C₂ des unités d-glucose. Afin de mieux visualiser les sites réactionnels impliqués dans les transformations de la cellulose, nous vous présentons à l'aide de la figure 4, l'unité fondamentale la constituant. Cette unité est composée de deux unités anhydroglucoses ayant une rotation de 180° l'une par rapport à l'autre. Le tableau 2 résume les effets que subit la cellulose lors d'une exposition à la lumière, telle que relevé dans la littérature (16).

Plusieurs auteurs ont attribué la grande permanence des papiers chiffons à la pureté des fibres le constituant (contenu en α -cellulose) ainsi qu'à son bas pouvoir réducteur (78, 79, 80-84). Richter (85) indiqua que la cellulose peut-être hydrolysée avec de l'acide à chaud sans causer de changement de couleur appréciable lorsque cette dernière est vieillie par la chaleur. Virkola (86) rapporta des résultats similaires démontrant l'indépendance du degré de polymérisation d'une série d'hydrocelluloses sur le vieillissement. De même, l'indépendance du pouvoir réducteur sur le vieillissement fut-il démontré.

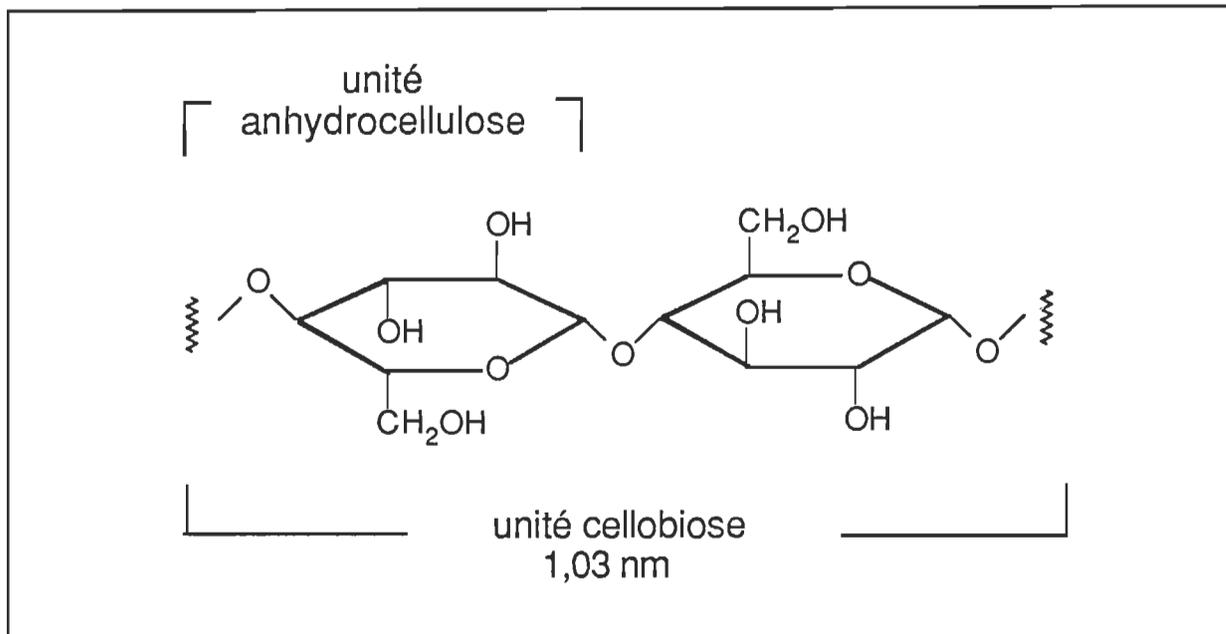


Figure 4. L'unité cellobiose

Tableau 2 Effet de l'irradiation sur la cellulose et le papier non-ligneux.

	Longueur d'onde d'irradiation en nm →	
	200	300 400
Effets de l'O ₂ et H ₂ O	L'oxygène n'a que peu d'effet sur le taux de changement des propriétés chimiques. L'eau inhibe ces changements.	Blanchiment en présence d'air et d'eau, sans chaleur. Les feuilles vieilles subissent un blanchiment. En absence d'air et d'eau, le blanchiment diminue.
Effets de la chaleur	Vieillissement avec ou sans contrôle de la température	Vieillissement lorsque la température n'est pas contrôlée. Les feuilles irradiées vieillissent plus rapidement à la chaleur.
Effets post-irradiation	Vieillissement se poursuit durant le remisage. Les effets sont atténués par l'usage de l'azote.	Vieillissement obtenu en présence ou non de l'oxygène.

Spinner (16) a en outre établi les conclusions suivantes, relativement à la réversion et qui résultent des données obtenues par divers auteurs sur une oxycellulose:

- 1- Les groupements aldéhydiques en C₂ et en C₃ de l'anhydroglucose causent de la réversion de couleur.
- 2- Les groupements carbonyliques en C₂ et en C₃ de l'anhydroglucose causent de la réversion. Dans leurs formes acides et soumis à un vieillissement à 105 ° C, les groupements carboxyliques contribuent moins à la réversion par un facteur de 1/10, qu'un nombre équivalent de groupements carbonyliques. Leurs sels sodés augmentent la réversion de la couleur et leurs sels de calcium la diminuent.
- 3- Les groupements hydroxyliques primaires en C₂ et en C₃ de l'unité anhydroglucose ne causent pas la réversion même si, sous sa forme oxycellulosique, celle-ci est hydrolysé avec HCl.
- 4- Les groupements aldéhyques ou hémicétaliques en C₁ de la chaîne cellulosique ne causent pas la réversion.
- 5- Le degré de polymérisation n'a pas d'influence directe sur l'étendue de la réversion.
- 6- Les groupements cétoniques en C₂ et/ou C₃ de l'unité anhydroglucose produisent la réversion.

2.2. Les hémicelluloses

Rollinson (87) trouva que 50% de la substance colorée formée durant le vieillissement accéléré de pâtes Kraft blanchies était soluble dans l'eau. Ces matières colorées sont acides et contiennent 23% d'oligosaccharides composés de sucres simples typiques des hémicelluloses. Un examen de la couleur avec de la lumière visible et ultra-violette démontre que la couleur ressemble à celle obtenue par chauffage des solutions alcalines des composés hémicellulosiques comme le xylane, l'acide pectique et l'arabogalactane. Giertz et McPherson (88) trouvèrent que presque toute la matière colorée formée par le vieillissement accéléré d'une pâte au sulfate peut-être extraite avec du LiOH 10%. Ils observèrent que la matière colorée se trouve dans la fraction γ et qu'une réduction avec NaBH₄ de leur pâte après vieillissement, produit une diminution de la réversion. Marum (89) trouva quant à lui, que la meilleur corrélation entre une pâte traitée à l'hypochlorite, avant et après traitement conduisant à une réversion, était obtenue avec le contenu en fraction β et γ de la cellulose, soit la partie comportant le plus d'hémicellulose. La fraction γ est une chaîne polymérique courte (Degré de Polymérisation \cong 10) presque exclusivement composée d'hémicelluloses. La chaîne β (Degré de Polymérisation \cong 10 à 150) est

quant à elle constituée de cellulose de transition et d'hémicelluloses. L'appellation α est réservée à la cellulose pure contenue dans la fibre de bois. Nous illustrons à la figure 5 les principaux monomères participant à la formation des hémicelluloses.

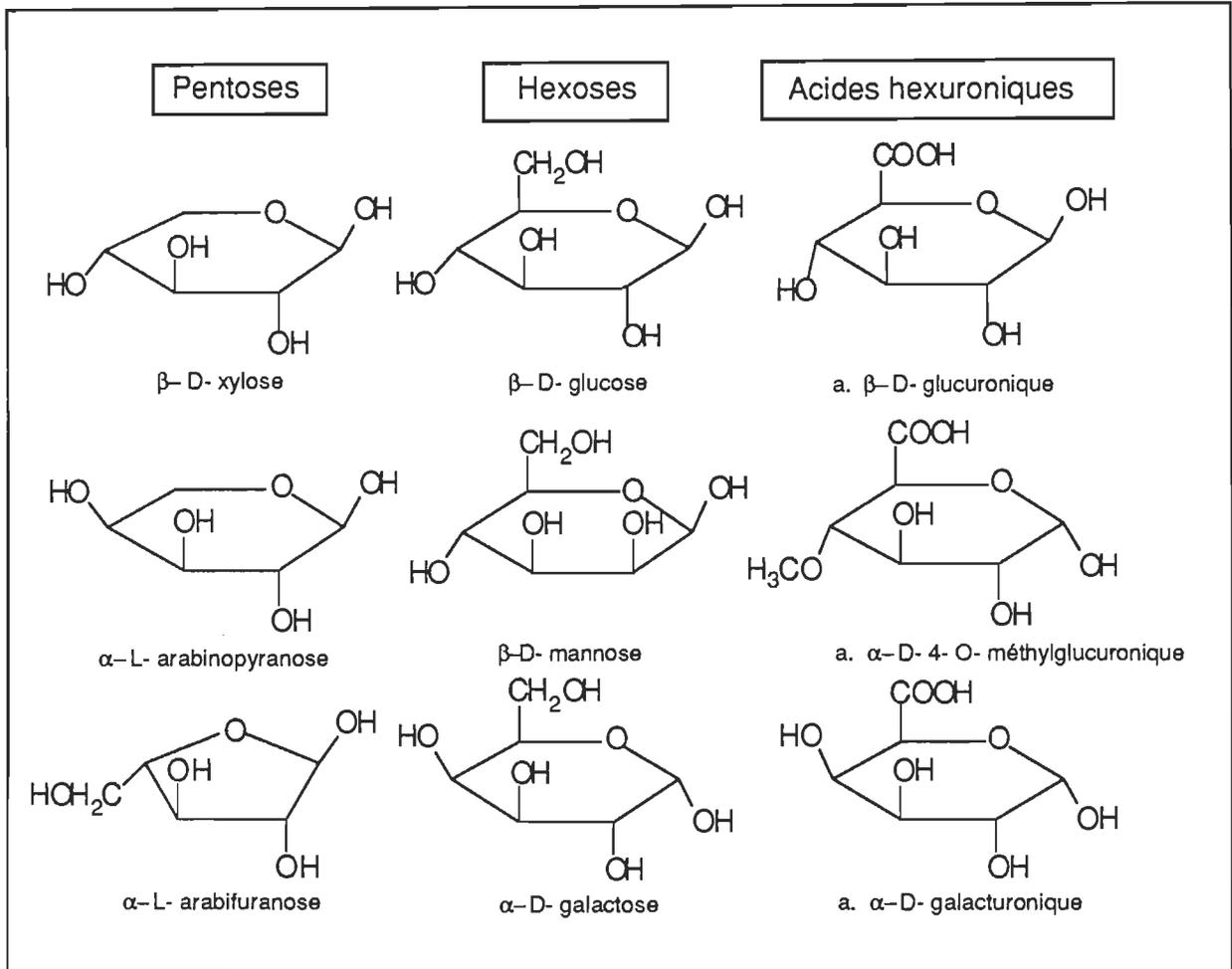


Figure 5. Les différents monomères des hémicelluloses

2.3. La lignine

La lignine est le constituant majeur conduisant à la réversion de la couleur dans les pâtes à haute teneur en lignine. Rollinson (87) ne trouva pas de trace de lignine après le vieillissement de pâtes au sulfate. Giertz et McPherson rapportèrent le même résultat pour une pâte sulfiteuse blanchie. Pour une pâte en haute teneur en lignine, Giertz (64) démontra que la réversion décroît avec l'augmentation de la durée de cuisson sulfiteuse, pour alors donner un indice de Roe inférieur. Cet indice est relié proportionnellement à la quantité de chlore consommée par une pâte pour la blanchir. Il est possible, par extension, de relier ce paramètre à la quantité de lignine résiduelle dans la pâte. Loras (90) affirma que le jaunissement augmente l'indice de

chlore (ou de Roe) d'une pâte non-blanchie. De plus, il démontra une corrélation entre le jaunissement et la teneur en lignine résiduelle. L'enlèvement de la lignine par la chloration est aussi un facteur important pour diminuer la réversion (91), car nous enlevons, pour ainsi dire, une source appréciable causant le jaunissement. Le tableau 3 résume quelques observations données dans la littérature (16).

Tableau 3 Effet de l'irradiation d'une pâte et d'un papier avec une haute teneur en lignine.

Longueur d'onde d'irradiation en nm	
200	300
Effets de l'O ₂ et H ₂ O	L'oxygène et l'eau ont peu d'effet sur le taux de changement des propriétés chimiques.
Effets de la chaleur	Vieillissement en présence de l'eau et l'oxygène. Un blanchiment a lieu en leur absence.
Effets du temps d'exposition au rayonnement	Vieillissement avec en présence d'eau et d'oxygène, avec ou sans contrôle de la température. Une augmentation de la température accroît le jaunissement.
	Blanchiment initial suivi d'un jaunissement.

Il semble que la lignine (fig. 6) soit plus sensible à la lumière qu'à la chaleur dans le phénomène de la réversion (Lewis et coll. 15). Cependant une température suffisamment élevée contribuera à une réversion appréciable due à la lignine (18). Cela veut donc dire qu'il existe des sites causant la réversion qui sont plus sensibles à la lumière et que les réactions conduisant au jaunissement thermique sont différentes de celles du type photochimique. Une autre façon d'apprécier le rôle de la lignine dans la réversion est de mesurer le taux de déméthoxylation. Forman (92), après 170 hres de traitement à une température donnée, trouva que la teneur en lignine décroît de 27.5% à 18% telle que déterminée par la méthode de dosage à l'acide sulfurique. Une explication possible, selon lui, est la disparition de la lignine causée par l'acide lui-même. Par contre il observa une diminution du taux de méthoxylation, passant de 4.97% à 3.04%. Après irradiation de la lignine isolée, le contenu en méthoxyles chuta, passant de 15.6% à 10.45%. De sévères diminutions en groupements méthoxyles fut aussi démontrées par d'autres auteurs (60, 70, 93, 94, 95). Leary (94) suggéra que cette déméthoxylation est fondamentale lors du jaunissement du bois et donc en relation direct avec ce phénomène.

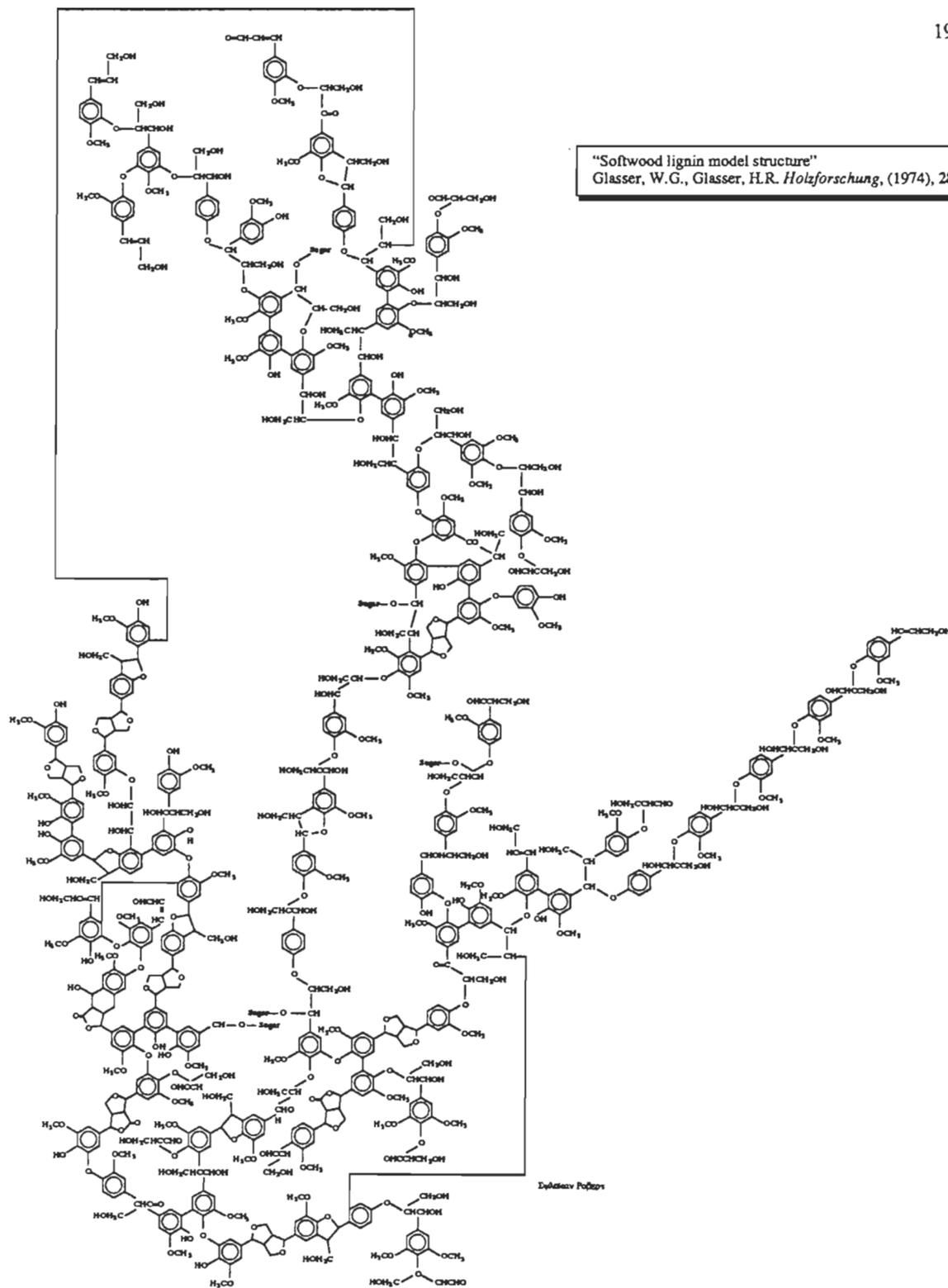


Figure 6. La lignine

Il faut aussi noter que la lignine isolée est moins réactive que la lignine du bois (92). Cela présuppose peut-être l'existence d'une synergie entre la lignine et les polysaccharides lors du jaunissement.

2.4 Les résines

Aribert et Bouvier (96) proposèrent que le jaunissement du papier de pâtes de meule est causé par l'oxydation des graisses, cires, résines et de la lignine. Leur hypothèse se base sur des travaux qu'ils ont effectués, il s'agit en l'occurrence de la dégradation de la cellulose et de certaines impuretés du papier, catalysée par la lumière.

Les résines peuvent provoquer la réversion (16), mais leurs effets sur les pâtes en haute teneur de lignine ou des pâtes blanchies à un degré élevé, peuvent-être masqués. Cependant la pâte au sulfite blanchie ainsi que la pâte au sulfate blanchie de haut degré de blancheur, contiennent souvent des résines pouvant contribuer à la réversion. L'élimination de ces résines contribue à la diminution de la réversion. Tongren (77), suite à l'extraction d'une pâte au sulfite blanchie avec de l'alcool, remarqua une diminution de la réversion. Giertz (64) par une extraction à l'alcool-benzène, nota le même résultat, mais à un degré moindre pour les pâtes au sulfate. Aalto (97) trouva lui-aussi, que la réversion peut-être diminuée suite à une extraction à l'éther. Jullander et Brune (98) trouvèrent que la réversion diminue de l'ordre de 15% en éliminant la résine de la pâte sulfite blanchie, d'un taux initiale de 0.73% au taux final de 0.08%. La différence obtenue entre la pâte sulfite et au sulfate peut-être attribuable au fait que la cuisson sulfite élimine déjà une bonne partie de la résine.

Le tableau 4 résume les résultats obtenus par divers auteurs, pour différentes pâtes. Dans les cas où la résine cause de la réversion, une corrélation linéaire peut-être obtenue entre le taux de résine et le degré de réversion (99).

Tableau 4 Effets d'une extraction de la résine sur le *PC Number* de différentes pâtes.

Pâtes	% résine extraites	<i>PC Number</i>	
		avant extraction	après extraction
Cotton	0.12	0.22	0.09
Sulfate blanchie	0.16	0.54	0.45
Viscose au sulfite	0.23	0.22	0.22
Acétate au sulfite	0.16	0.21	0.12
Sulfite 1	0.62	1.00	0.75
Sulfite 2	1.00	1.36	0.64
Sulfite 3	1.03	1.76	1.51

Section 3. Les mécanismes du jaunissement de la pâte à haute teneur en lignine

Nous l'avons déjà mentionnée, dans les pâtes à haut rendement, la lignine est la cause principale de la réversion de la couleur. Nous nous attarderons donc aux différents mécanismes impliqués lors du vieillissement dû à la dégradation photochimique de la lignine.

3.1. Photochimie générale

Les notions suivantes sont principalement extraites du travail de Cole (100). Nous pouvons ainsi remarquer que le premier phénomène relié à la photochimie est l'absorption de la lumière. Un photon est absorbé par une molécule qui devient excitée. Selon l'énergie impliquée dans cette excitation, il se produira une augmentation du niveau d'énergie rotationnelle, vibrationnelle ou électronique de la molécule.

Les transitions électroniques proviennent d'un mouvement d'électrons d'une orbitale liante ou anti-liante, à une orbitale anti-liante de niveau énergétique supérieur. Ces transitions se produisent et se définissent selon les groupements réactionnels mis en jeu, selon les type suivant:

- 1- ($n-\pi^*$) pour le groupement carbonyle.
- 2- ($\pi-\pi^*$) pour les groupements carbonyles et les doubles liaisons éthyléniques.

Le dernier type de transition ($\pi-\pi^*$) est le plus énergétiques (λ petit) et possède un coefficient d'absorption molaire élevé de 1000 à 100,000. Par comparaison, la transition $n-\pi^*$ possède un coefficient d'absorption molaire plus bas, se situant autour de 100 à 1000 et est aussi le moins énergétique (λ élevé).

Comme les longueurs d'ondes inférieures à 293 nm (102) sont très faibles sur la surface de la terre et qu'elles impliquent des transitions d'énergie élevée, les transitions du type ($n-\pi^*$) seront les plus fréquentes dans la lignine. Par contre, un système hautement conjugué abaissera la quantité d'énergie nécessaire pour rendre possible les transitions ($\pi-\pi^*$). L'énergie absorbée peut-être dissipée de plusieurs façons:

- 1- Par émission
- 2- Par conversion interne sans radiation émise.
- 3- Par réactions chimiques.

La désactivation peut être représentée par un diagramme de Jablonski tel que présenté à la figure 7.

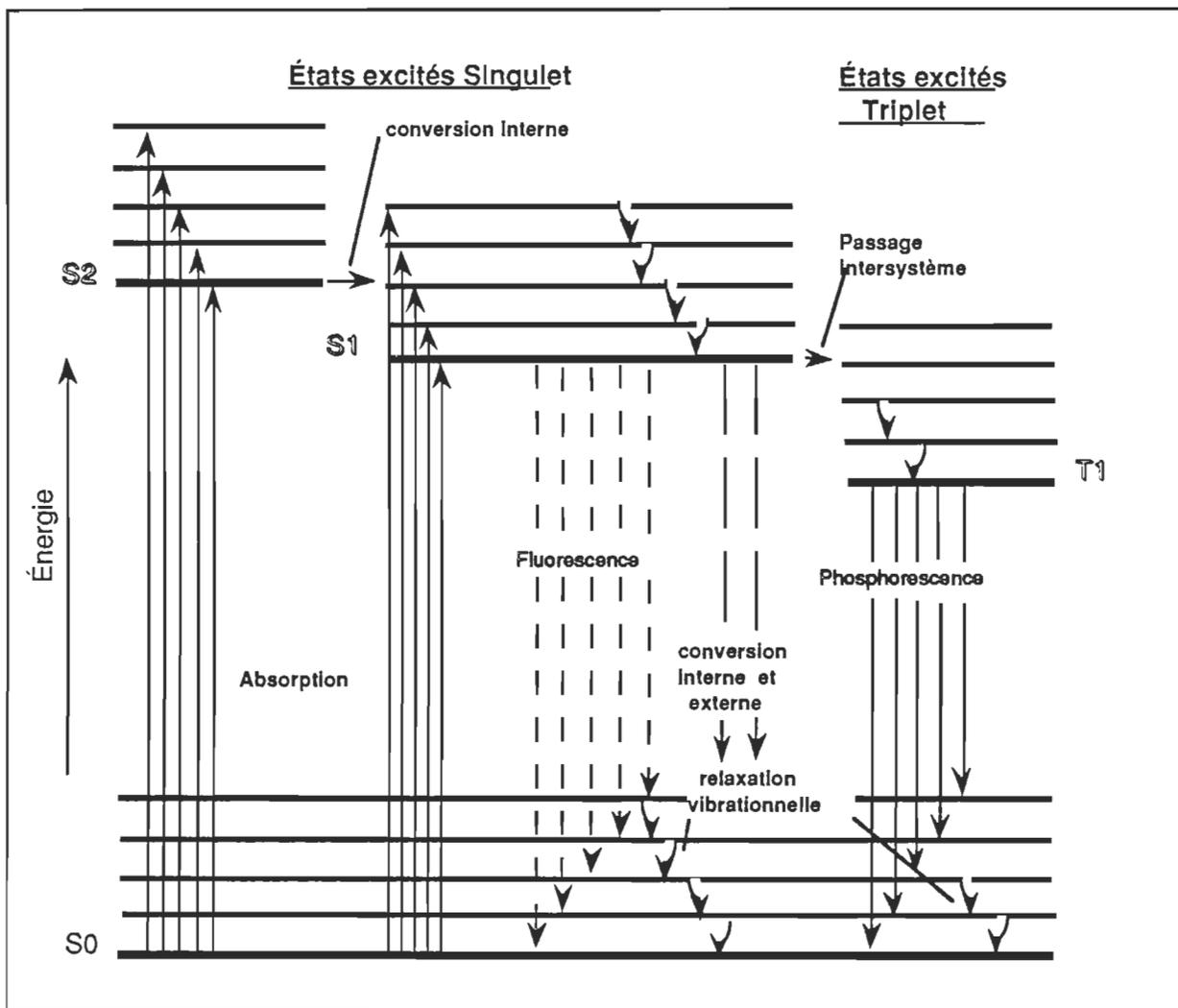


Figure 7. Le diagramme d'énergie de Jablonski

Lorsqu'une molécule subit une transition de l'état fondamental (S_0) à l'état excité (S_1 , S_2 ...), le niveau le plus élevé sera peuplé. Mais, par la suite, il survient une rapide conversion interne (10^{-13} - 10^{-14} s.) au niveau S_1 , qui est le niveau excité le plus bas. La conversion interne de S_1 à S_0 est plus lente (10^{-5} - 10^{-6} s.). La molécule dans l'état S_1 peut être désactivée par un procédé radiatif, soit par fluorescence, ou par un procédé non-radiatif comme la conversion interne ou le passage intersystème. La vitesse du passage intersystème de l'état singulet à l'état triplet (S_1 - T_1) est plus rapide que la fluorescence et la phosphorescence ou encore du passage

intersystème de l'état T_1-S_0 . L'état triplet peut devenir très rapidement peuplé et se désactiver lentement pour passer à l'état fondamentale. L'état triplet, permet des réactions unimoléculaires comme la dissociation et bimoléculaire, comme le transfert d'énergie et l'abstraction d'hydrogène dans le cas des carbonyles excités.

Nous appellerons les molécules absorbant à une longueur d'onde λ , des chromophores et les molécules absorbant à une longueur d'onde donnée, mais se désactivant par transfert d'énergie, des sensibilisateurs. Un sensibilisateur est un chromophore mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

3.2. Identification des chromophores

Nolan et coll. vers les années 1945 (18, 103), trouvèrent par spectroscopie une analogie entre le spectre de la pâte de meule vieilli et la lignine, concluant donc à la grande importance de la lignine dans l'absorption de la lumière UV. La lignine serait responsable de la réversion, sinon comme cause direct, à tout le moins comme catalyseur.

Allison et Graham (67) rapportèrent dans une récente publication, que les structures carbohydratees et la plupart des unités structurales guaïacyl-propanes de la lignine de bois résineux, n'absorbent pas la lumière visible de 400-700 nm. Cependant des chromophores existent dans la lignine de pâte à haut rendement et leurs propriétés d'absorptions proviennent des groupements fonctionnels suivants:

- 1- Les doubles liaisons éthyléniques (C=C) et carbonyles (C=O), conjuguées entre elles ou à un noyau aromatique.
- 2- Les structures du type quinone.

Lebo et coll. (68) proposèrent que les substances o-quinonoïdes de l'épinette blanche sont responsables de 75% de la couleur produite par le jaunissement. Allison et Graham (67) rapportèrent la présence de produits dérivés des quinones provenant de la condensation de radicaux phénoxyles. Ils notèrent aussi que deux types de chromophores, un sans groupement carbonyle et l'autre le possédant, sont obtenus par traitement alcalin du bois.

Lin et Kringstad (101) arrivèrent à la conclusion que les structures de la lignine ayant des chaînes de propane saturées, ne contribuent pas à la réversion. La même conclusion s'impose dans le cas des structures du type pinorésinol et phénylcoumaran. Ils établirent à l'aide de modèles que les composés avec des groupements α -carbonyles, biphényles et des doubles liaisons carbonées conjuguées aromatiques, conduisent à la réversion par l'absorption de rayon-

nement UV et par la formation subséquente de chromophores colorés. Cependant, d'après leurs résultats, les deux derniers types de groupements fonctionnels possèderaient des coefficients d'extinctions molaires plus petits que le groupement carbonyle, qui est déjà faible par rapport aux groupements éthyléniques.

Cole rapporta dans sa thèse de doctorat (100) des résultats de Forsskåhl (104) confirmant ceux de Lin et Kringstad. De plus, Forsskåhl rajouta que les groupements α -carbonyles sont effectifs dans leurs absorptions, s'il n'y a pas de fonction hydroxyle en position para par rapport à ceux-ci.

Gellerstedt et coll. (66) indiquèrent la possibilité d'un rôle important des hydroquinones et des catéchols comme leucochromophore. La figure 8 illustre les unités chromophores les plus courants de la lignine (113).

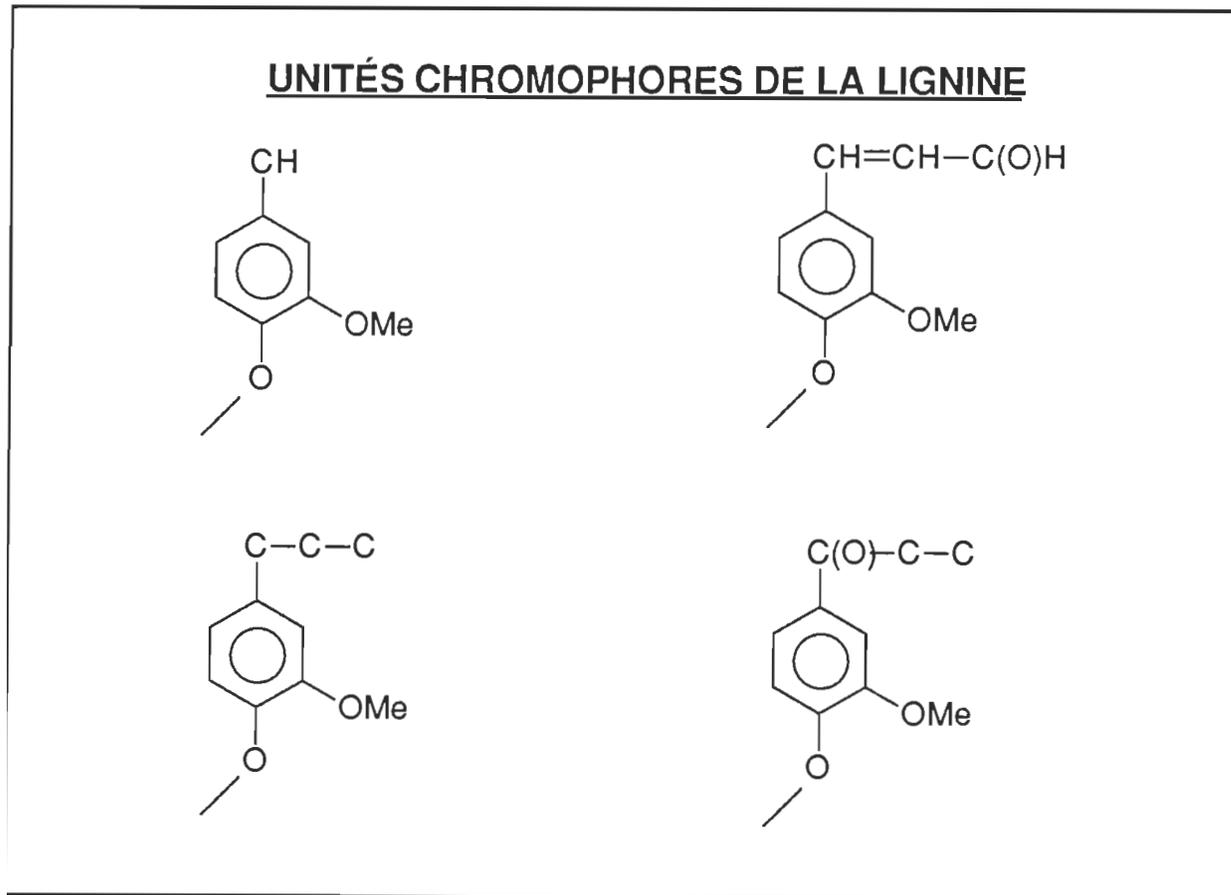


Figure 8. Les principales unités responsables de l'absorption de la lumière de la lignine.

3.3. Les mécanismes de la photodégradation de la lignine

Leary (94) indiqua, d'après des résultats préliminaires, que la présence d'O₂ ne semble pas nécessaire au jaunissement du papier, mais que ce phénomène se produit même sous atmosphère d'azote, d'air, d'oxygène ou d'hydrogène. Cependant, parce qu'il fut trouvé que la présence d'O₂ était nécessaire lors du blanchiment photochimique du bois jauni, le jaunissement observé impliquerait la présence de l'oxygène moléculaire, si les atmosphères utilisées étaient contaminées par sa présence mais en quantité insuffisante pour produire un blanchiment. Cette dernière hypothèse conduit Leary à recommencer ses expériences en purifiant les atmosphères utilisés. Les résultats obtenus suggèrent qu'une atmosphère d'azote, de CO₂ ou le vide ne créer pas de jaunissement du papier journal, sous l'exposition de rayonnement UV. La présence de l'oxygène jaunit ce même papier et est accompagnée d'une déméthoxylation du bois. Il trouva aussi que l'acétylation des groupements hydroxyles ou leur méthylation, conduit à une diminution du jaunissement. Il conclut à l'interprétation suivante:

- 1- Le groupement hydroxyle phénolique peut être considéré comme le centre réactionnel du jaunissement.
- 2- Le groupement hydroxyle phénolique serait impliqué dans la première absorption de la lumière ou encore dans une oxydation par le transfert de son hydrogène phénolique à une molécule excitée ou à un radical.
- 3- Le groupement hydroxyle phénolique n'aurait pas d'influence sur les propriétés d'absorptions du premier chromophore.

Leary proposa donc le mécanisme illustré à la figure 9.

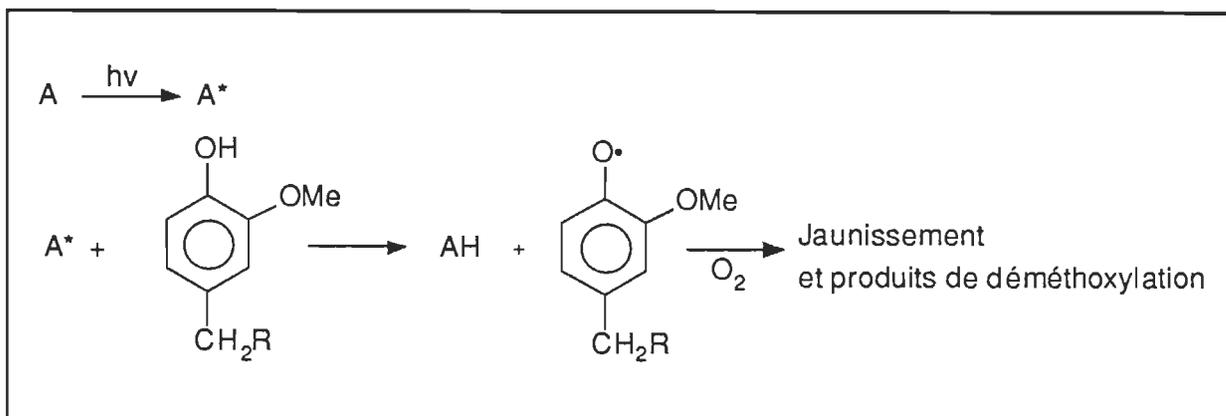


Figure 9. Rôle de l'oxygène dans le mécanisme de jaunissement selon Leary (94)

Une étude de Lin et Kringstad (101) conduit à la conclusion que la courbe d'absorption de modèles α -carbonylés ressemble de très près à celle de l'absorption de la lignine. Ceci démontre que le groupement α -carbonyle est un absorbant important lors du jaunissement de la lignine. Cette conclusion est soutenue par des travaux ultérieurs menés par Brunow et Eriksson (105). Plus tard, Kringstad et Lin (106) étudièrent le rôle de l'oxygène moléculaire avec l'aide des propriétés de résonance des spins électroniques. Ils notèrent (107, 108) que la lignine, en elle-même, possède des radicaux de nature organique. L'irradiation UV provoque une augmentation du nombre de radicaux. Ils établirent d'après des études sur des modèles, que cette augmentation résulte de la formation du radical phénoxy, après la perte d'un hydrogène. Ils éliminèrent la possibilité de formation d'autres types de radicaux. D'après eux, les groupements α -carbonyles excités sont responsables de l'arrachement d'un radical du type phénolique.

Pour faire suite à ces résultats, Gierer et Lin (109) étudièrent la possibilité d'une photodégradation des composés non-phénoliques à partir de modèles d'éthers phénacylaryles. Avec ces modèles, les radicaux phénoxyes sont formés sans intermédiaires. Il en ressort qu'un clivage photolytique des liaisons β -aryles éthers n'est limité que dans les cas où un groupement α -carbonyle se trouve dans la molécule, ce qui est important puisque la lignine en contient environ 20%. Ces deux auteurs proposèrent donc les mécanismes illustrés à la figure 10, qui ne nécessitent pas la présence d' O_2 et qui produisent une o-quinone. Les structures o-quinones peuvent donc être photosensibilisatrices et mener à des structures chromophoriques colorées.

Bien que la production de chromophores sans l'aide de l'oxygène moléculaire soit démontrée, grâce aux modèles de Gierer et Lin (109), il n'en demeure pas moins que la présence de O_2 contribue en très grande partie au jaunissement du papier. Brunow et Sivonen (111), par une étude sur le rôle clé de O_2 dans le mécanisme de la réversion, proposèrent que le groupement α -carbonyle excité transfère son énergie à une molécule de O_2 qui passe ainsi de l'état fondamental triplet à l'état excité singulet. D'après les travaux de Matsuura (112), l'oxygène singulet oxide le phénol en radical phénoxy. L'usage de β -carotène comme extincteur empêche l'oxygène de jouer son rôle et une diminution du jaunissement est observée. Le mécanisme proposé par Brunow et Sivonen (111), telle qu'illustré par l'équation 16, offre une explication au fait que le sensibilisateur, en l'occurrence l' α -carbonyle, ne peut agir dans une matrice solide où les mouvements moléculaires sont limités. Dans ces conditions, l'oxygène peut agir comme agent de transfert d'énergie.

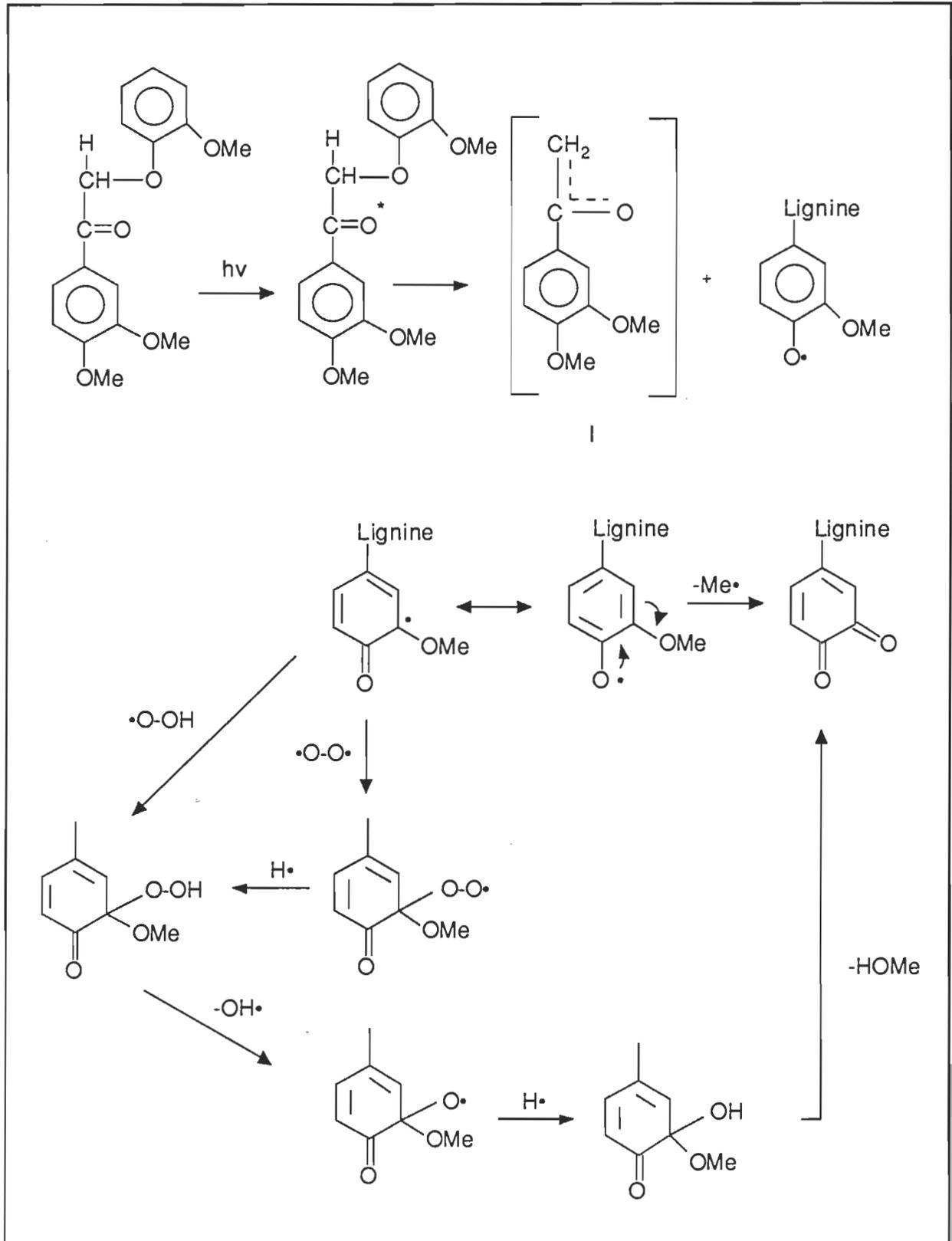
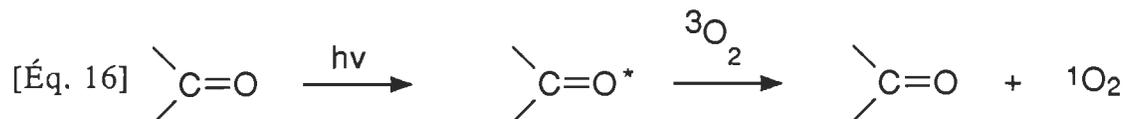


Figure 10. Mécanisme de la réversion selon Gierer et Lin



Gellerstedt et Lindfors (113) approfondirent ces mécanismes. La figure 11 illustre les réactions de l'oxygène singulet avec les structures composant la lignine.

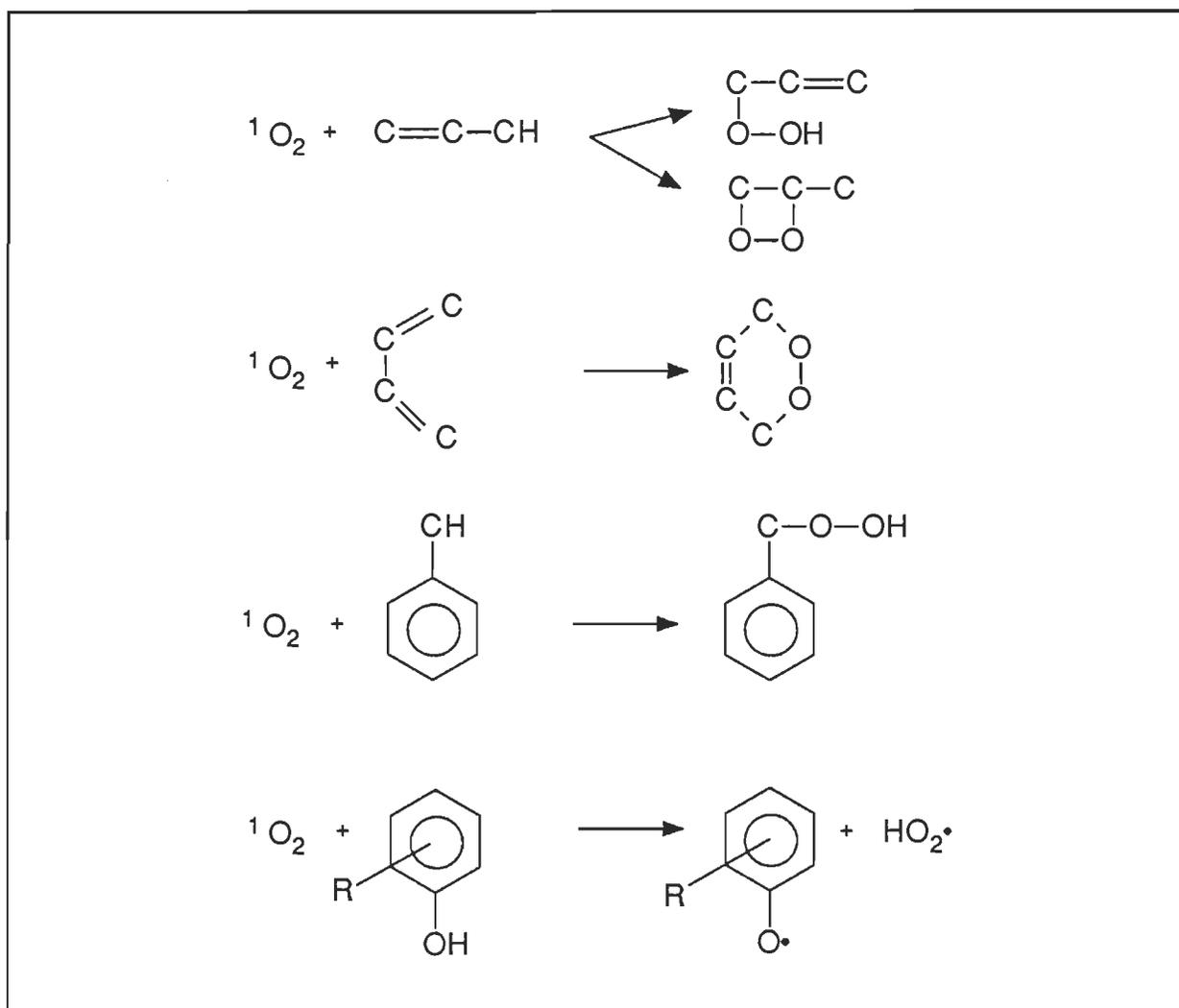


Figure 11. Mécanisme d'action de l'oxygène singulet sur les composantes de la lignine, selon Gellerstedt et Lindfors

3.4. La réversion, un effet superficiel

Abadie-Maumert et Loras (59) étudièrent l'incidence du jaunissement par l'UV sur des feuilles de papier. Ils conclurent que la réduction du degré de blancheur diminue rapidement à

l'intérieur du papier. Il y aurait même une augmentation du degré de blancheur à partir d'une distance de 0.12 à 0.15 mm de la surface du papier, avec un maximum vers les 0.35-0.40 mm. Par la suite le niveau de blancheur se stabiliserait pour atteindre le niveau du papier avant irradiation (figure 12).

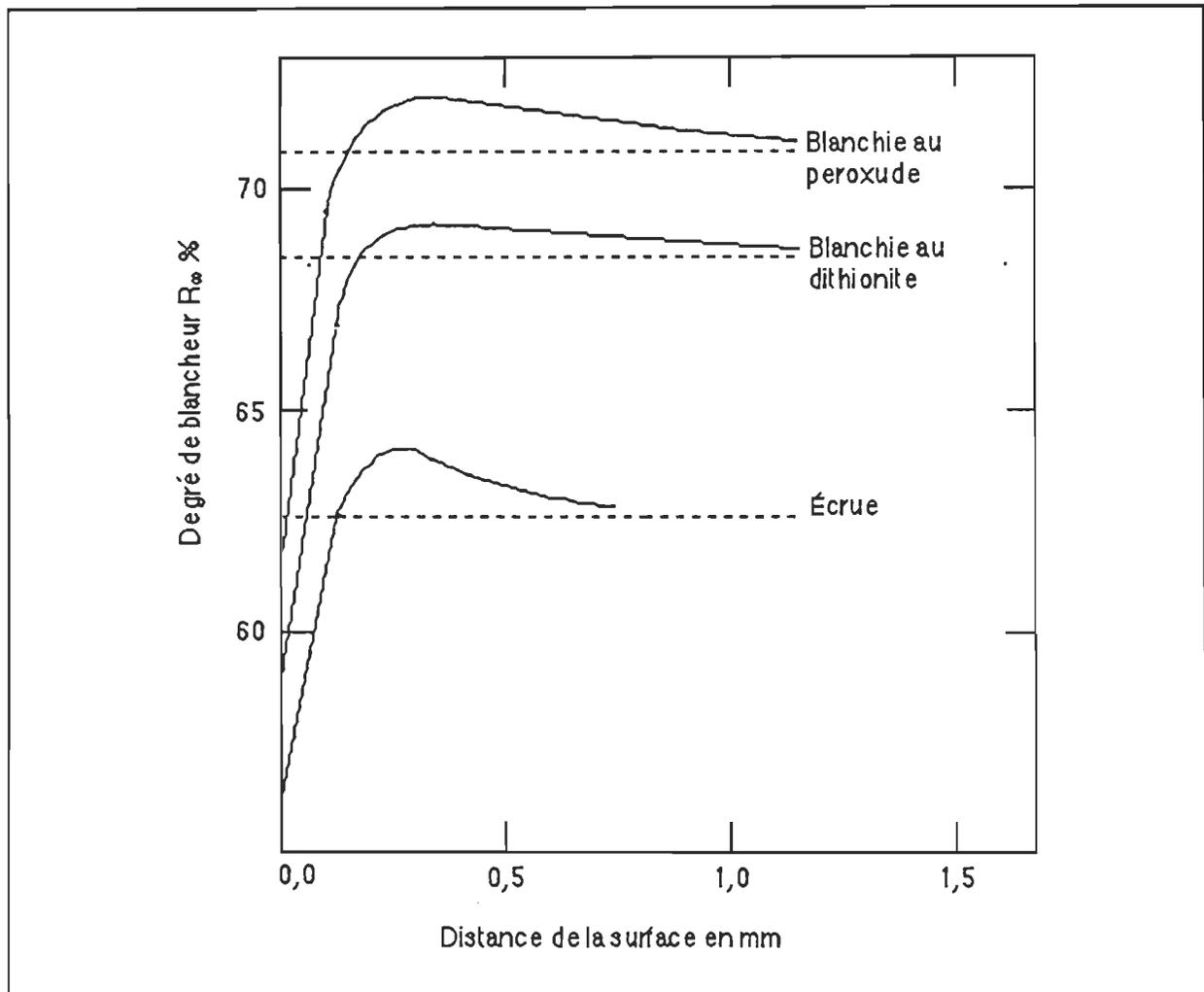


Figure 12. Variation de la blancheur en fonction de la distance à l'intérieur de papiers après irradiation

La lumière de longueur d'onde inférieure à 385 nm possède un effet jaunissant alors que la lumière visible a un effet blanchissant. Aux courtes longueurs d'ondes, la lumière a de la difficulté à traverser le papier. Leur efficacité maximale étant en surface, elles auront un double effet de jaunissement et de blanchiment près de cette dernière. Abadie et Maumert démontrèrent une différence entre les papiers mécaniques et chimiques. Dans le cas du papier chimique, le jaunissement se retrouve plus profondément dans le papier à cause d'une opacité moindre de ce

dernier et n'est pas accompagné d'un blanchiment. Nous pouvons donc conclure que la variation entre la composition chimique des deux types de pâtes produit une différence d'opacité résultant des indices de réfractions propres à chacune des stratifications de la fibre.

Section 4. Les différents paramètres affectant le jaunissement

Nous avons vu que la composition chimique du bois rendait propice le développement de chromophores colorés suite à une photodégradation de la lignine. Cependant, ce processus est aussi régit par d'autres facteurs pouvant rendre plus facile le jaunissement:

- 1- Le pH
- 2- La température
- 3- L'humidité
- 4- La présence d'ions métalliques
- 5- Les additifs chimiques
- 6- La transformation du bois

Reprenons chacun de ces facteurs individuellement.

4.1. Le pH

Cole relate dans sa thèse de doctorat (100), suite à une communication personnel de Lonsky (1985), que le pH affecte le degré de blancheur initial, et le taux de décoloration d'échantillons de papier. Les papiers à bas pH possèdent les plus hautes valeurs initiales de blancheur, mais aussi un plus haut taux de jaunissement que les papiers à plus haut pH. Cette relation est valide pour un écart de pH situé entre 2 et 12. Tous les échantillons, selon Lonsky, jaunisse pour atteindre un niveau de blancheur minimal semblable.

Gellerstedt et Petterson (63, 66) trouvèrent une valeur optimale autour de pH 4 et 5, région où le taux d'oxydation des hydroquinones et des catéchols sont minimalisés. D'ailleurs Andtbacka et coll. (139) ont obtenu les mêmes résultats pour de la pâte de meule d'épinette vieillie par la chaleur. D'après Lewis et coll. (15), le pH optimal pour une pâte de meule serait de 3 à 4.5. Par ailleurs Allison et Graham (67) trouvèrent qu'un pH supérieur à 10 provoque une hausse appréciable du taux de jaunissement alcalin d'une pâte TMP non-blanchie.

4.2. La température

Nous l'avons vu précédemment, la température est utilisée pour des tests de vieillissements accélérés. La température est donc un paramètre important durant le vieillissement, bien qu'il soit moins effectif que la lumière (Lewis et coll. 15). Plus la température est élevée et plus le vieillissement en sera accru (18). Nous pouvons observer notamment, que le jaunissement alcalin augmente avec la température (67). Gellerstedt (66) proposa que la chaleur produit une induction de radicaux phénoxy en présence de O₂. Stillings et Van Nostrand (71) notèrent qu'une température d'entreposage de 70 °C, d'une cellulose irradiée, produit une augmentation de la dégradation des fibres, comparativement aux fibres irradiées et gardées à la température de la pièce. L'irradiation dans le proche UV, accélère donc le processus du vieillissement naturel et rend le taux de jaunissement plus sensible à la température.

4.3. L'humidité

Nolan et coll. (18) arrivèrent à la conclusion que, toutes autres paramètres étant égaux, l'élévation du degré d'humidité favorise le jaunissement de la pâte de meule. Hitchens (9), Rash (78) et Ritcher (79) ont obtenu des résultats semblables. De même Tongren (77), utilisant pour la première fois la relation de Kubelka-Munk, montra que le taux de décoloration augmente durant le vieillissement par la chaleur, avec l'accroissement du degré d'humidité relative de l'atmosphère réactionnelle. Nous posons donc l'hypothèse d'une réaction impliquant l'eau contenu dans l'atmosphère, lors du processus de vieillissement par la chaleur.

4.4. La présence d'ions métalliques

L'effet des ions métalliques est bien couvert par la littérature (16, 63, 66, 114). Spinner (16) cita les travaux de Czepiel (115) et de Adler et Haggarth (116). Il en ressort que les ions Fe⁺³ et Cu⁺² produisent une réversion des tissus de coton, mais celle-ci est diminuée par l'extraction acide des sels inorganiques colorés produits par hydrolyse. Cette hydrolyse est influencée par le degré d'humidité. L'ion manganèse (Mn⁺²) possède un effet d'inhibition de la réversion. De plus, l'ion ferrique (Fe⁺³) réagit avec les composantes non-cellulosiques de la pâte au sulfite blanchie, conduisant au rougissement de cette dernière. Il indique aussi, que les métaux augmentent le taux d'oxydation de la cellulose en présence des agents de blanchiments.

Gellerstedt et coll. (63, 66) trouvèrent une augmentation du jaunissement par l'addition d'ion Fe⁺³ dans la pâte mécanique. L'ion Mn⁺² n'aurait que très peu d'effet. L'ajout de DTPA, un agent séquestrant, permet de solutionner le problème du jaunissement dû aux ions

métalliques. Par contre, avec l'aide de modèles, ces auteurs obtiennent une augmentation de la réversion avec le Mn^{+2} et le Cu^{+2} . Le phénomène est aussi diminué par l'emploi de DTPA. L'emploi de modèles permet aussi une complexation des catéchols avec les ions métalliques, pour produire des structures colorées quinonoïdes. Pour sa part, Janson (114) proposa que les groupements acides, tels que les groupements sulphonés, phénoliques et carboxyliques, se comportent comme des agents complexants. Les ions Fe^{+2} et Fe^{+3} sont ceux produisant le plus de réversion des pâtes de meule et chimicomécaniques, alors que les ions Pb^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} et Cu^{+2} n'influencent que très peu la réversion de ces types de pâtes.

4.5. Les additifs chimiques

Spinner (16) se plaint de la faible quantité d'écrit sur les substances fermentables, telles les amidons et amidons modifiées, dans la réversion. Klemm (7) indiqua que le jaunissement du papier est dû, entre autre, par les substances saponifiables, notamment leurs sels de fer. Hitchens (9) trouva que ces dernières substances peuvent jaunir le papier et que le jaunissement peut être augmenté par la présence d'ions métalliques de fer. Il trouva aussi que les colles et les gélatines accélèrent le jaunissement. Lewis et coll. (15) cita les travaux de Aribert et Bouvier (96) qui trouvèrent un rôle pour les cires, les graisses, les résines et la lignine dans la réversion, suite à leur oxydation. Les additifs animaux (les cires, les graisses etc..) causeraient une augmentation de la réversion lors de leur emploi durant l'encollage (9). Les résines (78) et les résines ferreuses (119) produisent le même effet.

4.6. Le traitement du bois

Sans entrer dans le détail de ce sujet très vaste, il ne faut pas oublier que plusieurs chromophores sont créés durant la défibrage. Ces chromophores sont souvent éliminés par un blanchiment (63). Cependant le blanchiment n'assure pas la stabilité du papier. L'influence de l'humidité et des températures généralement élevées durant la défibrage des pâtes mécaniques sont en partie responsable du jaunissement de ces papiers. Cole (100) nota d'après ses résultats, que le blanchiment au peroxyde accélère le vieillissement. Ceci suggère que le blanchiment élimine les structures chromophoriques mais produit aussi des espèces photosensibles. Ces données sont appuyées par les résultats obtenus par Gellerstedt (66).

Il est maintenant reconnu qu'un pourcentage élevé des fines dans la pâte produit une augmentation de la réversion (67). Ces fines contiennent un taux supérieur de lignine, si nous les comparons à des fibres plus grossières.

Section 5. La stabilisation de la pâte à haut-rendement

Plusieurs approches peuvent être élaborées pour réduire la réversion des pâtes à haut rendement. La première est la modification chimique de la lignine par le blocage des groupements phénoliques libres. La deuxième est la modification chimique des éléments photosensibles, soit par réduction, soit par formation d'oximes ($C=NOH$) et d'acétals ($C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$). La troisième et dernière méthode emploie des éléments pouvant entrer en compétition avec la formation des radicaux phénoxyles comme les absorbants UV, les substances écrans, les extincteurs ou encore les anti-oxydants.

5.1. Le blocage des groupements phénoliques libres

La formation des radicaux phénoxyles peut être éliminée, en théorie, par le blocage du groupement hydroxyle des phénols. Les deux méthodes les plus employées sont l'éthérisation et l'acétylation (100). Cole (100) a établi que l'acétylation ne produit qu'un effet négligeable sur la réversion. Ses résultats entrent en contradiction avec ceux obtenus par Leary (60), car ce dernier observa une certaine stabilisation des pâtes employées par son équipe de recherche. Janson (114) nota que la méthylation des pâtes de meules chez Andrews (120) produisit une stabilisation de la pâte. Janson observa aussi la stabilisation des pâtes après traitement des groupements hydroxyles des fonctions sulphoniques, carboxyliques et phénoliques par l'oxide de propylène.

5.2. La modification chimique des éléments photosensibles

Gierer et Lin (109), devant le manque d'efficacité de l'éthérisation et de l'acétylation pour protéger plus efficacement la lignine, proposèrent d'autres réactions, dont les réactions réductrices.

5.2.1. Les réactions de réduction

Gierer et Lin proposèrent une méthode consistant en l'élimination de la fonction α -carbonyle avec le diazométhane (CH_2N_2). Cela leur permit d'obtenir des oxiranes avec 75% de stabilisation de la pâte d'épinette. Ils suggérèrent l'usage simultané du diazométhane avec les méthodes d'éthérisation donnant un blocage partiel des groupements hydroxyles.

Le $NaBH_4$ fut aussi utilisé comme agent réducteur des α -carbonyles. Lin et Kringstad (61) arrivèrent à stabiliser une pâte d'épinette en couplant la réduction au borohydrure de

sodium avec une hydrogénation catalytique. Cependant Cole (100) contesta ce résultat, tout en s'appuyant sur les travaux de Manchester *et coll.* (121). Elle obtint un gain de blancheur par le NaBH_4 , mais pas de stabilisation de la pâte. Mais Lin et Kringstad (61), connaissant les résultats de Manchester, attribuèrent leurs succès à des conditions expérimentales plus élaborées et plus sûres. Ils émirent aussi l'hypothèse que la lignine isolée ne réagissait pas de la même façon que celle contenue dans le bois. Des résultats intéressants furent obtenus par Cole (100) lorsqu'elle combina l'acétylation et le traitement au NaBH_4 . Elle observa une stabilisation complète et même un blanchiment photochimique de la pâte. Mais le traitement au NaBH_4 doit précéder celui de l'acétylation, l'inverse ne conduisant pas au même résultat. Elle explique la perte de stabilisation observée dans ce dernier cas, par une dé-acétylation due à l'emploi du NaBH_4 après l'agent acétylant. Malheureusement, ces méthodes ne sont pas applicables industriellement, étant donné leurs coûts élevés.

5.2.2. La formation d'oximes

La fonction carbonyle est réactive et Cole (100) a réussi à produire des oximes à partir de ces derniers et l'hydroxylamine. La figure 13 illustre la réaction chimique impliquée.

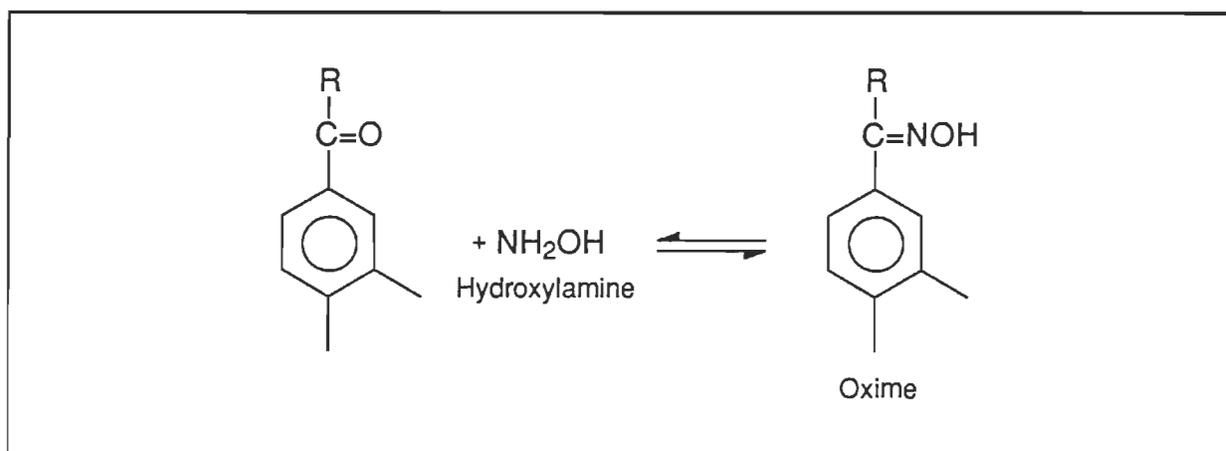


Figure 13. Réaction d'oximation par l'hydroxylamine

L'oxime absorbe encore dans l'UV mais à des longueurs d'ondes plus petites, que les équivalents cétoniques. Par exemple l'acétophénone absorbe entre 300-350 nm, alors que l'oxime correspondant n'absorbe pas au-dessus de 300 nm (100). Cole se basa sur l'hypothèse que l'oxime ne permettrait pas l'activation du carbonyle, mais il fut prouvé que ce type de réaction ne conduisait pas à la stabilisation de la pâte.

5.2.3. La formation d'acétals

Les cétones réagissent avec l'éthylène glycol pour former un acétal cyclique tel qu'illustré à la figure 14. L'équivalent peut être produit par la condensation du mercaptoéthanol, comme l'illustre la figure 15, formant ainsi un thiocétal.

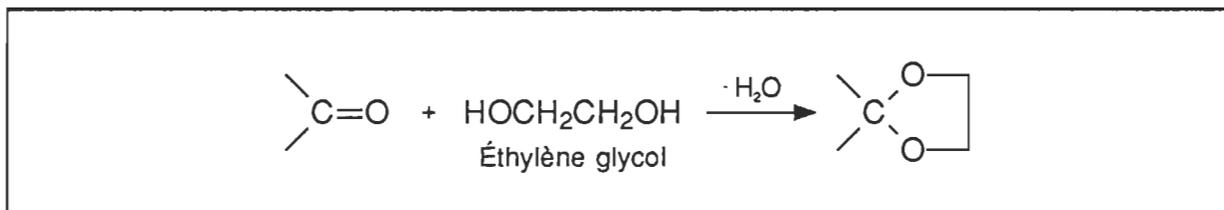


Figure 14. Réaction d'acétalisation par l'éthylèneglycol.

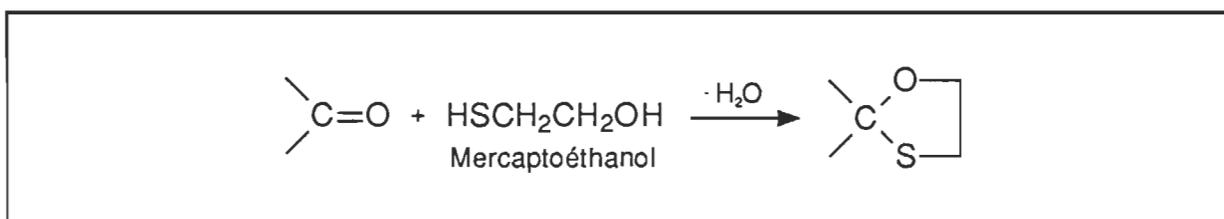


Figure 15. Réaction d'acétalisation par le mercaptoéthanol

Cole (100) étudia ces deux types de réaction et en arriva à la conclusion que l'éthylène glycol n'influencait pas la stabilisation et que le mercaptoéthanol empêchait la photodégradation dans ses débuts seulement. Suite à ses résultats, elle proposa d'expliquer l'efficacité supérieure de le mercaptoéthanol par sa capacité supérieure à donner ses hydrogènes. Ce basant sur cette dernière hypothèse, elle axa sa recherche sur les composés donneurs d'hydrogènes (antioxydants).

5.3. Les composés entrant en compétition avec la formation des radicaux phénoxyliques

Il existe, en théorie, trois types de composé connus pour freiner la formation du radical phénoxy par un mécanisme de compétition: les antioxydants, les absorbants UV et les extincteurs.

5.3.1. Les antioxydants

Le rôle des antioxydants est de fournir les hydrogènes nécessaires pour réagir avec les radicaux phénoxy, au fur et à mesure de leurs formations dans la matrice ligneuse.

Kringstad (17) fit l'essai des sels de sodium des acides citriques, ascorbiques, thiodipropionique et des dérivés du benzophénone sans obtenir des résultats significatifs avec de petites quantités de ces produits. Cette méthode est donc limitée à l'emploi de grandes quantités de réactif, ce qui coûte cher. Reineck et Lewis (122) essayèrent des antioxydants dans les familles des phénols, acides, esters, amines et amines substituées, aldéhydes, alcools et cétones, des composés chlorés, des hydrates de carbone et des composés nitros sans obtinrent les résultats escomptés.

L'inefficacité de la plupart des antioxydants connus est surprenante, mais Cole (100) développa l'explication suivante: les unités phénoliques de la matrice ligneuse serait tout aussi bon donneur d'hydrogènes que ces antioxydants. Cole énuméra certains paramètres défavorables reliés à la chimie des polymères pouvant expliquer le manque de réactivité des antioxydants dans la matrice ligneuse (123).

- Soit: 1- La compatibilité physico-chimique des espèces.
2- Les effets stériques.

5.3.2. Les absorbants UV

Nolan (124) fit une étude des absorbants UV. Il établit trois règles principales d'utilisation de ces derniers: 1) Ils doivent être en surface du papier pour obtenir une absorption maximum. 2) L'absorbant doit agir rapidement pour éviter qu'il ne jaunisse lui-même ou se dégrade. 3) Ils doivent être des sources de lumières fluorescentes efficaces, notamment dans le bleu ou le blanc-bleu.

Il ressort de cette étude que seule la solution sensibilisatrice ultraviolette de Eastman réduit la réversion. Mais les coûts d'opérations sont trop élevés pour l'application industrielle.

5.3.3. Les extincteurs

Peu d'études furent effectuées sur ces produits en vue de la stabilisation de la réversion. Ces composés peuvent inhiber la formation de l'oxygène singulet. Janson et coll. (114) utilisèrent le Dabco (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) et d'autres produits. Le Dabco amena un noircissement du papier, tout comme d'autres amines (ex: le bromure de triéthylammonium).

Section 6. La stabilisation des pâtes à haut-rendement par les composés soufrés organiques

L'utilisation des composés soufrés organiques est d'usage récent. Kutney (125) étudia une grande gamme de ces produits pour leurs effets sur le gain de blancheur des pâtes de meules et PTM de bois de peuplier du Sud des États-Unis. Un peu plus tard, Cole *et coll.* (69) firent une étude extensive sur les propriétés d'inhibitions de la réversion de la couleur de pâte chimicomécanique de ce type de bois. Leurs résultats sont à la base même de la présente étude.

6.1. Le rôle des composés soufrés organiques sur le gain de blancheur

Les travaux de Kutney (125) furent menés en fonction d'un blanchiment possible de la pâte par des mercaptans aromatiques et aliphatiques, des mercaptoacides et des dimercaptans. Ce dernier observa des gains de blancheur de l'ordre de 2.5 à 4.5 points pour les mercaptoacides alors qu'ils sont négligeables pour les mercaptans et de l'ordre de 3.6 à 5.0 points pour les dimercaptans.

L'acide thiosalicylique et l'acide 2-mercaptoacétique (a. thioglycolique) sont les deux composés à gain de blancheur les plus élevés. De plus, il semble que la distance entre les groupements mercaptans dans les dimercaptans, n'a pas d'effet marqué sur les gains de blancheur. Kutney étudia aussi les paramètres du blanchiment en vue d'une optimisation du procédé avec le 1,2-éthanedithiol. Une augmentation de la consistance abaisse les gains de blancheur. A basse consistance une augmentation de la température de 50 °C à 70 °C améliore le gain de blancheur. A plus hautes consistances cela n'a pas d'effet. Un temps de réaction supérieur à une heure est inutile à faibles consistances. Un pH se situant autour de 3-7 conduit à des gains similaires alors qu'un pH ≥ 10 noirci la pâte. Enfin, pour une pâte de meule, une charge de 1% est suffisante pour optimiser la réaction, alors que la pâte TMP nécessite environ 3% de charge. Donc nous devons travailler à faible consistance, avec une température de l'ordre de 50 °C à 70 °C dans des temps de réaction de moins de 1 heure, avec un pH autour de 3 à 7, afin de favoriser un gain de blancheur optimal.

6.1.1. Les mécanismes du blanchiment proposés par Kutney

Kutney (125) proposa quatre types de mécanisme pouvant avoir lieu durant le blanchiment. Ces mécanismes sont illustrés à la figure 16. Kutney supposa que la formation de thioacétals est importante, puisque le 1,2-éthanedithiol est plus efficace que le mercaptoéthanol, qui lui est similaire.

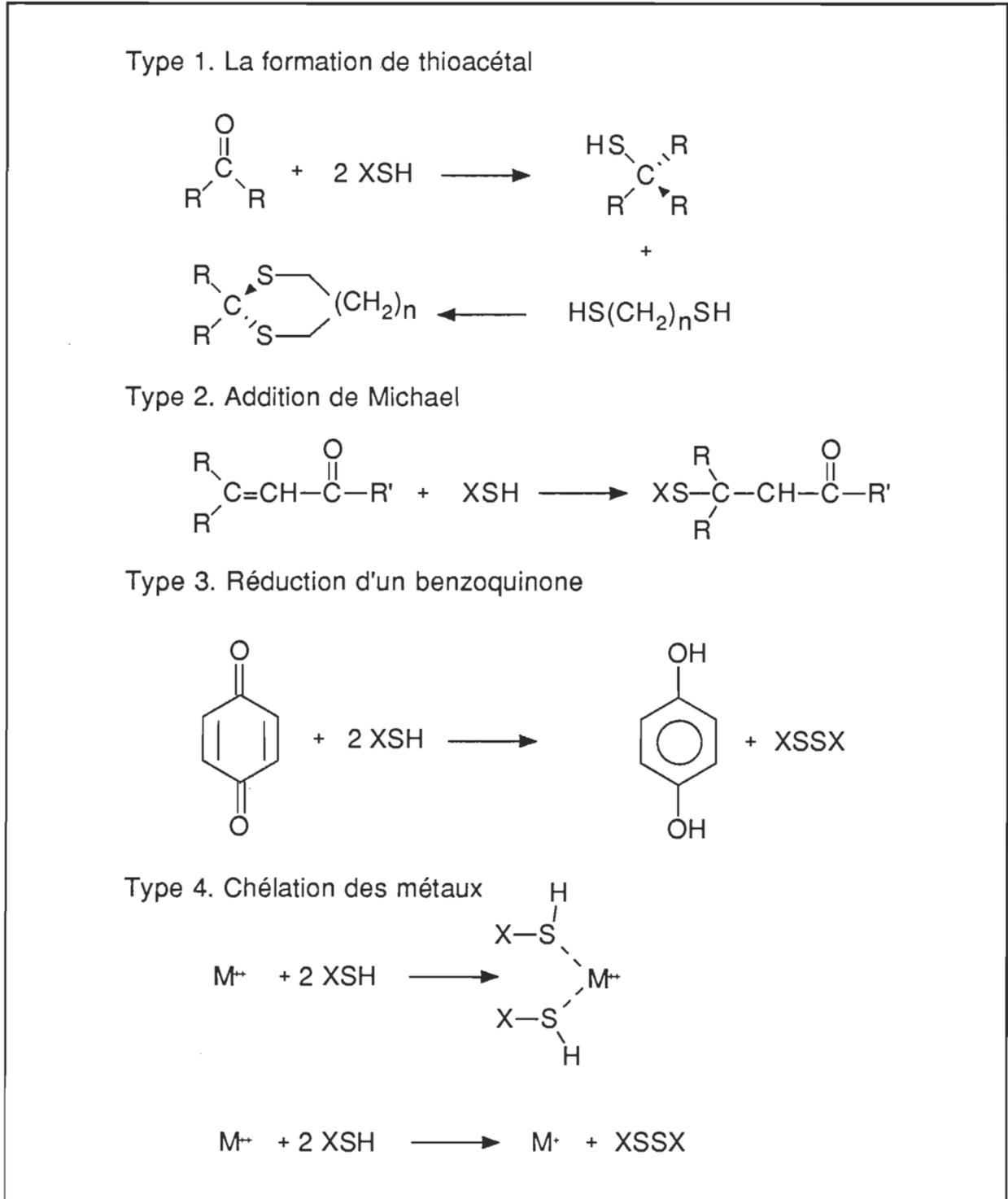


Figure 16. Mécanisme de blanchiment, selon Kutney

Il souligna aussi l'efficacité des dimercaptans à longues chaînes, comme le 1,4-butanedi-thiol et le 2-mercaptoéthylsulphide comparativement au 1,2-éthanedithiol. Cependant, l'étude

de Kutney ne permet pas de conclure sur les véritables mécanismes. Par exemple, comment expliquer que les dimercaptans et les mercaptoacides sont plus efficaces que les autres mercaptans lors d'une attaque de Michael?

6.2. L'inhibition de la réversion par les composés organiques soufrés proposés par Cole

Cole et coll. (69) utilisèrent les mercaptans pour stabiliser la réversion causée par la lumière de pâtes de bois de peupliers du Sud des États-Unis écrués et blanchies au peroxyde. Ils trouvèrent, en plus d'une activité inhibitrice de la réversion des mercaptans, qu'il y avait blanchiment à des niveaux variables, des pâtes traitées par ces produits.

6.2.1. Les mécanismes du blanchiment par les composés organiques soufrés

Cole (69) a obtenu des gains de blancheur de l'ordre de 3,7 pour les mercaptans sur les pâtes blanchies et jusqu'à 5,0 pour les pâtes non-blanchies, à taux d'additions comparables. Les polyhydroxymercaptans sont les plus efficaces comme agent de blanchiment, pour les deux types de pâtes, bien que les mercaptoacides et le glycol dimercaptoacétate démontra aussi une action de blanchiment intéressante.

D'après Cole (69), le mécanisme du blanchiment serait prioritairement dû à la présence des mercaptans libres. D'autres produits comme les sulfoxydes et les sulfures ne produisent qu'un faible blanchiment. Cole (100) proposa trois mécanismes de blanchiment, comme l'illustre la figure 17. Certains de ces mécanismes sont évoqués par Kutney (125) et présentés à la figure 16. Cole refusa d'ailleurs l'hypothèse de Kutney qui consiste à donner un rôle d'agent de chélation aux mercaptans. La chélation serait plutôt sous le seul contrôle de l'addition du DTPA.

6.2.2. La stabilisation de la blancheur par les composés organiques soufrés

Cole (100) conclua qu'en général, les disulfides, sulfoxides et sulfures ne stabilisaient pas la pâte contre le jaunissement. Les thioéthers stabiliseraient partiellement les pâtes alors que l'addition de thioéther polymérique et de polyméthylène sulfuré produirait initialement un gain de blancheur, suivi d'une stabilisation de la pâte. Cole relèva que Resalati (126) trouva une stabilisation de la blancheur et une inhibition de la perte de la force des fibres associée à la dégradation oxydative par la lumière, par les même types de composés.

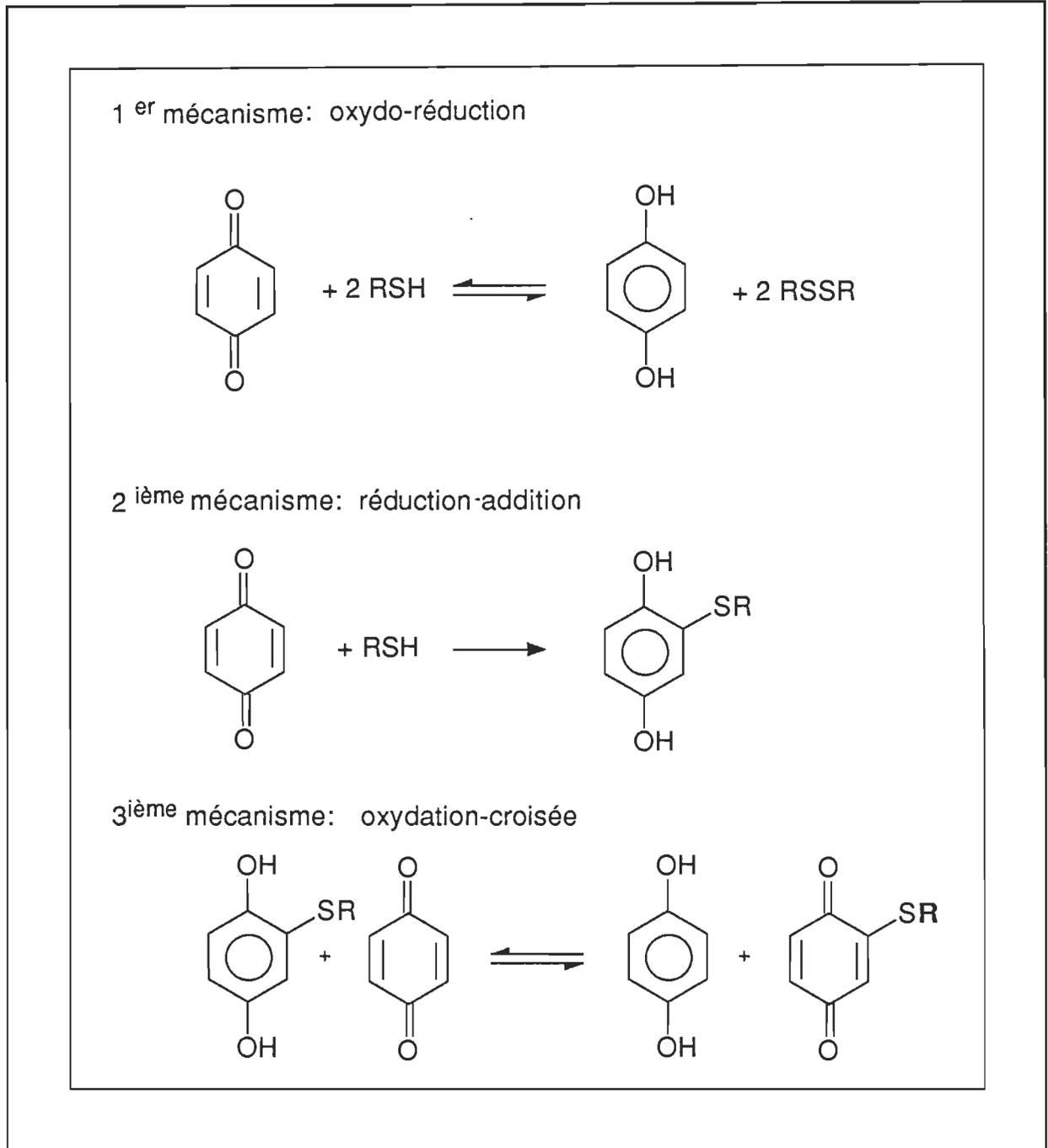


Figure 17. Mécanisme de blanchiment, selon Cole

Les résultats obtenus, mettent en évidence l'importance, non seulement des groupements fonctionnels, mais aussi de la structure de la molécule. Cole (100) montre l'exemple du 1-thio-glycérol qui démontre une bonne qualité de stabilisation, alors que les composés similaires comme le dithioérythritol et le dithiothréitol ne mènent qu'à une décoloration de la feuille. Elle

observa aussi un effet de la structure chez les mercaptoacides et leurs esters. Dans ces premiers, les composés avec un groupement -SH en alpha du groupement carboxylique (ex: α -thioglycolique et α -mercaptanactique) produisirent une meilleure stabilisation que les produits bêta correspondant (ex: α - β -mercaptopropionique). Un effet semblable fut observé pour les esters. De plus, les esters sont des meilleurs inhibiteurs de la réversion que leurs acides. Cole observa aussi l'effet des groupements volumineux conduisant à l'absence de gain de blancheur et à un jaunissement plus grand après irradiation. Cole appuya ces remarques sur les effets stériques et structuraux par les travaux de Resalati (126).

Cole (100) conclut que l'obtention de la stabilisation de la blancheur d'une pâte traitée avec des produits organiques soufrés est meilleur avec les composés comprenant des mercaptans libres et les méthylènes polymériques contenant des thioéthers.

6.2.3. Les mécanismes de la stabilisation de la blancheur proposé par Cole

Cole (69) proposa deux catégories de mécanisme. La première inclut les réactions retardant le jaunissement par l'élimination des quinones, mais qui ne stabilisent pas réellement la décoloration. En effet, les produits de réactions de décolorations, comme les quinones, sont encore formés. Cette catégorie comporte l'addition du type Michael sur les quinones, ainsi que leurs réductions. La deuxième, sont des réactions inhibant réellement la décoloration par la prévention de la formation des structures quinonoïdes. Ces réactions sont des additions de Michael sur les cétones α,β -insaturées et des donations d'hydrogènes prévenant la formation du radical phénoxyle.

Ces mécanismes proposés s'appuient sur les travaux de Sarkanen et de Hooper (127), cité par Cole (69) et ceux de Resalati (126). Sarkanen et Hooper trouvèrent que l'addition de 1-thioglycérol à une pâte décolorée, restaure le degré de blancheur original, ce qui suppose une destruction des substances quinonoïdes plutôt qu'une réelle stabilisation de la pâte. Resalati trouva pour sa part, que le sulfure de polyméthylène inhibe la perte de la force des fibres dû à l'oxydation photochimique, ce qui s'expliquerait par un mécanisme de donation d'hydrogènes. Cole proposa que le mécanisme de donation d'hydrogènes prédominerait sur les autres pour la stabilisation de la blancheur à partir des thioéthers, par un mécanisme permettant la stabilisation des radicaux formés, comme l'illustre la figure 18.

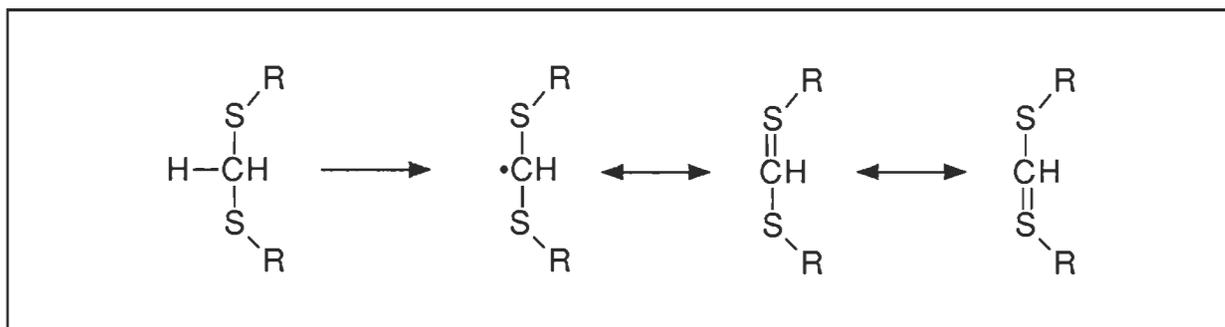


Figure 18. Mécanisme de donation d'hydrogène des thioéthers, selon Cole.

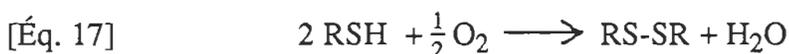
Section 7. Les mercaptans et leurs utilisations en chimie

7.1. Les propriétés des mercaptans

Comme nous le verrons, les mercaptans possèdent des propriétés se rapprochant de celles des alcools.

7.1.1. Les propriétés physiques (128)

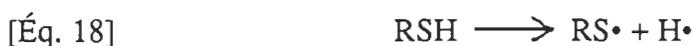
Les mercaptans sont souvent comparés aux alcools. Il existe tout de même des différences notables entre les deux types de composés. Par exemple, la grande réactivité des mercaptans, par le biais d'un clivage de la liaison S-H, est expliquée par une plus faible liaison entre le soufre et l'hydrogène ($339 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qu'entre l'oxygène et l'hydrogène ($462 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les mercaptans se distinguent aussi par leur réaction avec l'oxygène moléculaire, ou d'autres molécules radicalisantes.



La faiblesse des liaisons hydrogènes produit par les mercaptans leur procure une grande volatilité et contribue à la production d'une odeur très caractéristique, piquante et nauséabonde.

7.1.2. Les espèces formées lors du clivage de la liaison S-H

Plusieurs réactions se produisent par homolyse,



Contrairement aux sulfures (S-S), les mercaptans sont des extincteurs des états photo-excités, à vitesse d'action lente, ce qui permet de les utiliser comme agent trappeur de radicaux

sans interférer avec la réaction chimique (128). Par exemple, le 1-dodécane-thiol est utilisé dans l'industrie du caoutchouc comme agent antioxydant et protecteur contre les radiations (128).

Les mercaptans sont de faibles acides,



Nous pouvons établir une série basée sur la basicité, en comparant les mercaptans aux alcools.



PhS^- est 1000 fois moins basique que l'ion hydroxylate. L'anion thiolate est une base molle, selon la terminologie de Pearson. Cela procure une plus grande nucléophilicité à l'anion mercaptanate, ce qui peut être expliqué par sa grande polarisabilité et une stabilisation des charges négatives par l'utilisation des orbitales 3d (128).

7.2. Les réactions des mercaptans

La figure 19 illustre une variété de mécanismes connus.

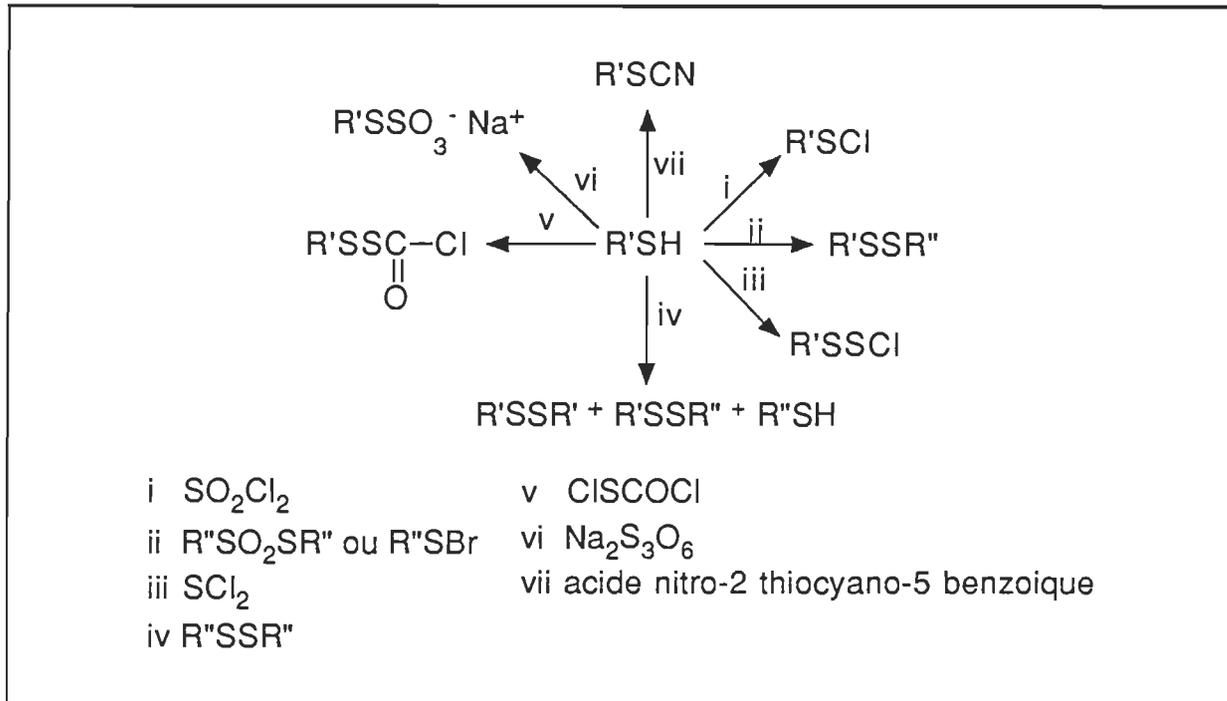


Figure 19. Réactions diverses des mercaptans (128).

Les prochaines sections seront vouées aux mécanismes nucléophiliques, radicalaires et de réductions.

7.2.1. Les réactions nucléophiliques des mercaptans

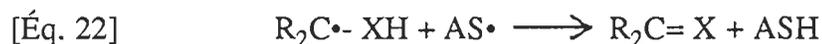
Les mercaptans démontrent toutes les caractéristiques connues aux espèces nucléophiliques. Ceci inclut les déplacements sur les carbones saturés (shift 1-2), les additions sur les alcènes et les alcynes, l'ouverture des cycles oxiranes ainsi que l'acétylation.

7.2.2. Les réactions radicalaires

Les mercaptans sont très efficaces pour initier des transferts d'hydrogènes, pouvant affecter profondément les réactions radicalaires, photochimiques et celles induites par radiation. Le mode d'action consiste en une inhibition ou une catalyse de ces réactions (129). Le processus commence par un transfert d'hydrogène à un radical,



ou d'un radical à un radical thiyl ou disulfide.



Ce transfert est très rapide et entre en compétition avec d'autres réactions. Cela ne se produit pas par une différence nette d'énergie libre favorable ou encore par la production de produits non-réactifs. Ces réactions peuvent-être thermiquement neutre et lorsqu'elles sont endothermiques, elles possèdent une faible énergie d'activation, les rendant ainsi réversibles (129).

Un exemple de réaction radicalaire est la photodécarbonylation des aldéhydes à l'aide de peroxyde (ou de la lumière) et de la catalyse provoquée par les mercaptans aliphatiques (130). La figure 20 illustre bien ces réactions.

La catalyse produite serait causée par une accélération de la séquence de propagation illustré par la figure 20.



et

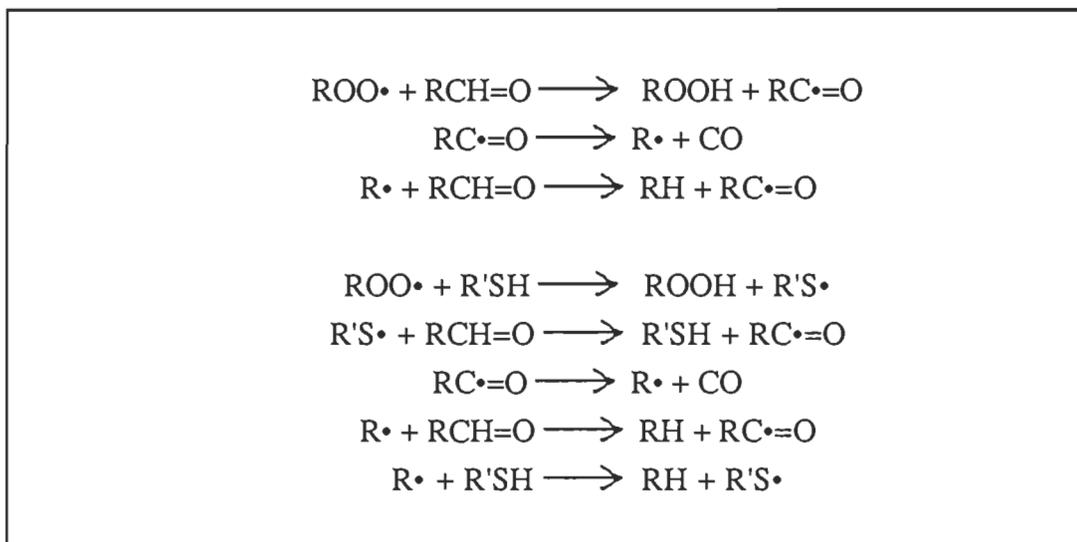


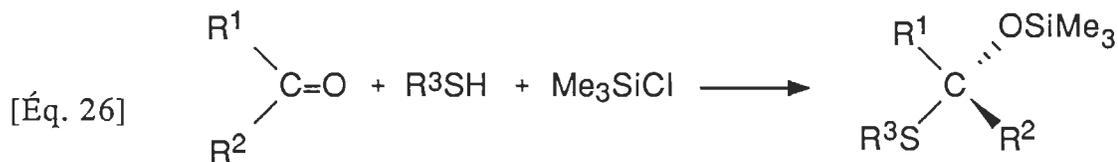
Figure 20. Réaction de transfert d'hydrogène d'un groupement mercaptan, selon Cohen

Le mercaptan peut réagir très rapidement avec le radical initiateur ($\text{ROO}\cdot$) et/ou le radical dérivé de l'aldéhyde ($\text{R}\cdot$). Le radical $\text{RS}\cdot$ est meilleur abstracteur d'hydrogène que le radical hydrocarboné correspondant produisant alors une meilleure phase initiatrice. Cohen suggère la possibilité que $\text{R}'\text{SH}$ réagisse avec l'aldéhyde excité par la lumière uv pour donner $\text{R}'\text{CHOH} + \text{R}'\text{S}\cdot$. Il trouva d'ailleurs une activité catalytique du mercaptan subséquent à la photoexcitation d'un aldéhyde contrairement à d'autres travaux menés antérieurement.

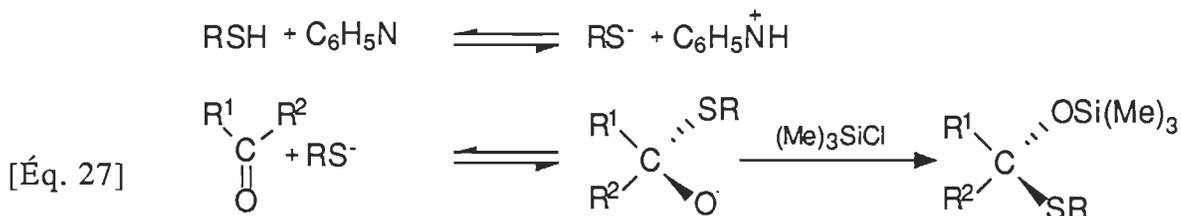
Le benzophénone et d'autres cétones peuvent agir comme agent sensibilisateur et initier une photodécarbonylation. Les mercaptans peuvent agir en cédant un hydrogène au sensibilisateur, il s'agit en l'occurrence d'un groupement carbonyle, et ainsi provoquer une phase initiatrice de réactions radicalaires (129). Cohen releva aussi la possibilité d'une inhibition de la photoréduction du benzophénone par les mercaptans et les disulfides dans le 2-propanol. Par exemple, le phénylmercaptan diminue le taux de réaction de l'ordre de 88%. Cohen démontra par tous ses résultats que les mercaptans n'agissent pas en tant qu'extincteur mais comme agent empêchant la consommation des premiers radicaux produit au départ. Il remarqua aussi que l'inhibiteur n'est pas consommé mais bien régénéré durant la réaction.

7.2.3. La réduction des carbonyles avec les mercaptans

Il est possible de réduire les carbonyles de plusieurs façons avec les mercaptans, par la formation de thioacétals. Voici quelques unes d'entre elles:



Cette réaction a le désavantage d'être effectuée dans la pyridine. L'utilisation d'un milieu réactionnel aqueux produit la réaction suivante:

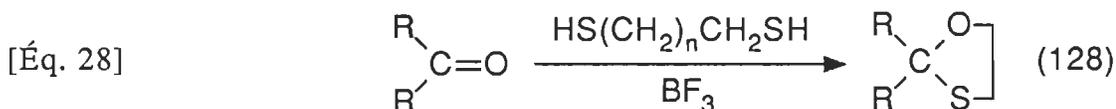


Mais

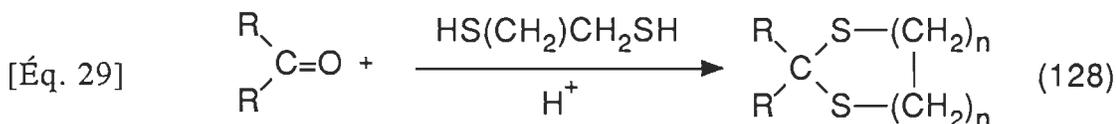


Cette réaction inhibe la possibilité d'une attaque nucléophile de l'alcool sur le triméthylsilane.

Nous pouvons utiliser le trifluoroborane comme agent réducteur, tel que le démontre la réaction suivante:



Cependant la grande toxicité du trifluoroborane est un handicap à sa manipulation. Peut-être que la réaction dans le méthanol devrait-elle être recommandée. Il reste une autre alternative, soit la formation d'un thioacétals:



Malheureusement, la forte odeur de ce type de mercaptan, restreint son usage.

7.3. L'utilisation des mercaptans dans la chimie des polymères

Dans la chimie des polymères, les mercaptans sont utilisés comme:

- Agent anti-oxydant;
- Produit d'addition sur les doubles liaisons;
- Pour la décarbonylation des aldéhydes.

Les sections suivantes décrirons brièvement les réactions usuelles.

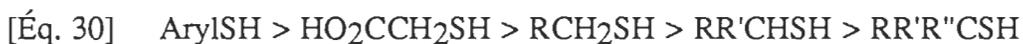
7.3.1. L'utilisation des mercaptans comme agent anti-oxydant

Gregg *et coll.* (133) étudièrent la polymérisation du styrène en présence des mercaptans. Ils trouvèrent que la constante de transfert d'hydrogène d'un mercaptan primaire était indépendante du poids moléculaire de ce dernier. De plus, ils observèrent que les mercaptans tertiaires possédaient une réactivité inférieure aux mercaptans primaires. Ils notèrent aussi que la substitution d'un mercaptan par un groupement α -carboxylique contribuait à augmenter leur réactivité face aux radicaux. Ils utilisèrent le 1-dodécane-thiol comme mercaptan primaire, ce qui nous donna l'idée de l'employer lors de notre expérimentation.

7.3.2. L'addition des mercaptans sur les oléfines

Cunneen (134) utilisa l'acide thiolacétique pour effectuer des additions sur des oléfines, notamment sur des caoutchoucs. Il initiait les réactions par l'utilisation de lumière ultraviolette. Ceci démontre qu'il est possible de faire ce type de réaction sur des molécules complexes à haut poids moléculaire.

Kharash *et coll.* (135) ainsi que Oswald *et coll.* (136) utilisèrent les mercaptans avec de l'oxygène pour faire des réactions d'additions et de co-oxydations sur les oléfines. Le mécanisme impliquerait l'arrachement d'un hydrogène radicalaire et une consommation en mercaptan. Les réactions peuvent être catalysées par les peroxydes et les rayons ultraviolets. Kharash *et coll.* (135) établirent d'ailleurs une série montrant l'ordre de réactivité croissante des mercaptans utilisés:



7.3.3. L'utilisation des mercaptans lors de la décarbonylation des aldéhydes

Certains auteurs (137,138) démontrèrent la possibilité d'effectuer la décarbonylation d'un aldéhyde avec l'aide des mercaptans. La réaction est du type radicalaire et est initiée par les peroxydes ou les rayons ultraviolets. Selon eux, les mercaptans pourraient accélérer la séquence de propagation ou agir sur les aldéhydes excités. Par ailleurs, une action sur la phase d'initiation fut notée lors de l'emploi de benzophénone et de l'acétophénone comme sensibilisateur.

Cette section termine la théorie reliée à l'inhibition du jaunissement par les mercaptans.

CHAPITRE 3. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Nous pouvons séparer le cours normal de notre expérimentation en trois parties distinctes:

1- Une première partie, qui est constituée d'une ébauche de travail effectuée avec de la pâte chimico-thermomécanique non-blanchie de la compagnie Kruger, de Trois-Rivières.

2- Une deuxième partie, formant le corps principal de cette étude. Il s'agit de l'optimisation des conditions de traitements chimiques sur de la pâte chimico-thermomécanique non-blanchie, mise au point à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR).

3- Une troisième et dernière partie, où nous avons appliqué les conditions optimales des traitements, à de la pâte thermomécanique (UQTR) blanchie au peroxyde et non-blanchie, et de la pâte chimico-thermomécanique non-blanchie de la compagnie Donohue (Matane).

Toutes les pâtes utilisées furent fabriquées à partir de copeaux de sapin beaumier (*Abies balsamea*) et d'épinette noire (*Picea mariana*), dans une proportion respective d'environ 25% et 75%. Cette pâte peut-être contaminée par diverses essences, comme le pin gris, dans des proportions faibles et variables.

Pour chacune des parties, les manipulations de base sont identiques. Pour cette raison, nous décrirons ultérieurement dans une même section la formation de feuille, les conditions relatives aux vieillissements, etc...

Dans tout les cas, de l'eau déminéralisée est utilisée comme solvant et eau de dilution lors des réactions et préparations de la feuille. Seule la fabrication de la pâte fut faite avec de l'eau courante.

Section 1. Première partie

1.1. Description des traitements chimiques

Évidemment, cette description semble inutile, puisque les résultats obtenus n'ont pas été retenus. Cependant, cette description permettra de comprendre la démarche suivie durant le cheminement des expériences. De plus, comme une partie seulement de ces expériences furent recommencées, cette section sera utile pour l'élaboration de projets futurs.

Un seul mercaptan fut employé, soit l'acide thiosalicylique (TSA, acide 2-mercapto-benzoïque, $C_7H_6O_2S$) d'une pureté de 98% (Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA), sans purification ultérieure, pour des raisons de disponibilité immédiate. Le tableau 5 résume l'ensemble des expériences effectuées. Le pourcentage d'addition de mercaptan (thiol) fut basé sur le poids sec de pâte (20 g). L'addition d'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DTPA, N,N-Bis[2-[(carboxyméthyl)-amino]éthyl]glycine, $C_{14}H_{23}-N_3O_{10}$) d'une pureté de 98% (Aldrich Chemical Company Inc.), s'est fait à la température de la pièce et une consistance de 21,75 %, sur la pâte incluse dans un sac de polypropylène. Le traitement fut effectué avec un temps de réaction de 15 min. Le rôle de ce produit est de chélater les ions métalliques (Fe^{+3}) présents dans la pâte.

Les rayons ultraviolets, produites par une lampe commerciale de 275 W (Canadian General Electric Company Limited, Toronto, Ontario, Canada), furent employés à 30 cm au-dessus de la surface du bassin d'eau thermostatée lors de l'utilisation de sensibilisateur. Les sensibilisateurs employés furent l'acétophénone (Phényl-méthyl cétone, $C_6H_5COCH_3$) et le benzophénone (Diphényl cétone, $C_{15}H_{14}O_5$) tout les deux d'une pureté de 99% et utilisés tel que reçu (par Aldrich Chemical Company Inc.). Durant la réaction, la pâte fut placée dans des sacs de plastique de polypropylène transparent et insensible à ces rayons, avec les réactifs. Un troisième réactifs fut employé dans une autre série d'expériences, pour ses propriétés d'initiateur de réactions radicalaires. Il s'agit du di-t-butyl peroxyde ($(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$, Aldrich Chemical Company Inc.) d'une pureté de 98% et utilisé tel que reçu. Il fut employé à température plus basse que l'acétophénone et le benzophénone, afin d'éviter les risques d'explosions.

Tableau 5. Les conditions expérimentales d'utilisation du TSA.

% TSA	Autres additifs	Temps (heures)	Consistance de rétention (%)	Température (°Celsius)
6	DTPA (1 ml)	1	15	70
4	DTPA (1 ml)	1	15	70
2	DTPA (1 ml)	1	15	70
6	DTPA (1 ml)	1	4	70
4	DTPA (1 ml)	1	4	70
2	DTPA (1 ml)	1	4	70
2	DTPA (1 ml), Acétophénone (1 ml)	1	4	70
2	DTPA (1 ml), di-t-butyl peroxyde (0,3 ml))	1	4	45
2	DTPA (1 ml), benzophénone (1 g)	1	4	70
2	DTPA (1 ml), benzophénone (1 g), Diglyme (25 ml)	1	4	70
2	DTPA (1 ml), benzophénone (1 g), Diglyme (50 ml)	1	4	70
2	DTPA (1 ml)	0.25	4	70
2	DTPA (1 ml)	0.25	4	45

Section 2. Deuxième partie

2.1. La pâte PTM, UOTR

La pâte thermomécanique fut fabriquée à l'aide de copeaux provenant de la compagnie Kruger, de Trois-Rivières. Ils furent lavés et défibrés avec un raffineur Sund's Defibrator à l'Université du Québec à Trois-Rivières. Les conditions de raffinage en un stage, sont présentées dans le tableau 6. Immédiatement après le raffinage, la pâte fut refroidie et diluée avec de l'eau courante, puisque l'industrie n'utilise que ce type d'eau (contrairement à de l'eau bi-distillée). Par la suite, la pâte fut essorée dans une laveuse Maytag modifiée, jusqu'à l'obtention d'une consistance de 21.75 %. La pâte épaissie fut entreposée dans des sacs de plastique opaques dans un réfrigérateur à environ 5 °C, afin de diminuer le vieillissement à l'air. Cette pâte préparée dans ces conditions servira de contrôle (référence), alors que la pâte utilisée pour les réactions sera traitée avec du DTPA selon les conditions citées à la section 1.2 du présent chapitre.

2.2. Les conditions de traitements chimiques

Les conditions initiales de réaction sont présentées au tableau 7. Ces conditions sont employées avec quatre différents mercaptans qui sont illustrés à la figure 21. Il s'agit de l'acide thiosalicylique (TSA, acide 2-mercapto-benzoïque, $C_7H_6O_2S$) d'une pureté de 98% , du 1-dodécane-thiol (Dodécyl mercaptan, $CH_3(CH_2)_{11}SH$) d'une pureté de 98% , du 3-mercapto-

1,2-propanediol (Thioglycérol, $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SH}$) d'une pureté de 95% et de l'acide thiolacétique (A. éthanethioïque, CH_3COSH) d'un grade technique. Tous sont de Aldrich Chemical Company Inc.

Tableau 6. Les conditions du raffinage de la pâte PTM, UQTR

<u>CALCUL DE PUISSANCE ÉLECTRIQUE</u>	
Charge total	94 Kw
Charge zéro	14 Kw
<u>CONDITION DU LESSIVEUR</u>	
Pression	22 Lb/po ²
Temps de rétention	6 min.
Vis de déchargement	40 %
Vis d'alimentation	40 %
Pression d'alimentation	70 Lb/po ²
<u>CONSISTENCE</u>	
A la chaudière	0.58 %
A la sortie	27.07 %
<u>ÉNERGIE SPÉCIFIQUE</u>	2398 Kwh/TMSA
<u>INDICE D'ÉGOUTTAGE</u>	110 ml

Tous ces produits furent utilisés sans purification ultérieure. Comme l'emploi de mercaptan posait des problèmes de solubilité dans le milieu réactionnel aqueux, nous avons employé 10 ml de bis-2-méthoxyéthyl éther (Dyglime, $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) d'une pureté de 99 % (Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA) pour 500 ml de suspension fibreuse. L'optimisation du traitement de la pâte avec les mercaptans n'est qu'une série de transformations des conditions initiales. Le tableau 8 énumère les changements apportés à partir de ces conditions initiales.

Tableau 7. Les conditions initiales de réaction, avec les mercaptans

SICCITÉ DE PATE	21.25 %
POIDS HUMIDE DE PATE	94.12 g
POIDS SEC DE PATE	20 g
TEMPÉRATURE	70°C
pH	
CONSISTENCE	4 %
% THIOLS	2 %
DTPA	1 ml
DIGLYME	10 ml
EAU	
TEMPS DE RÉACTION	15 min.

Ces expériences furent suivi de quelques essais d'analyses spectroscopiques UV-Visible des pâtes vieilles. Ces essais ont été effectués par curiosité et les résultats seront présentés ultérieurement. Notons que ce travail fut aussi l'objet du projet de fin d'étude de M. Prasakis, un membre de notre équipe. Lors de ce travail, le spectrophotomètre UV-Visible Perkin-Elmer, modèle 553, a été utilisé pour l'étude spectroscopique UV-Visible des feuilles. Cet appareil était couplé à un ordinateur de même marque, modèle 3600. Les résultats furent recueillis par une imprimante Perkin Elmer, modèle PR-100 .

Nous avons travaillé en transmittance avec une vitesse de balayage de $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi qu'une largeur de fente de 1 nm. L'angle du faisceau incident par rapport à l'échantillon était fixé à 45° . En variant l'angle du filtre neutre par rapport à la verticale, plusieurs spectres furent compilés et étudiés. Il fut établi qu'un angle de 0° donnait le meilleur signal.

Tableau 8. Les transformations des conditions initiales de réaction

Code	Thiol	%Thiol	Temps de réaction	Consistance (%)	Température (° Celcius)	pH
A	3-mercaptopropanediol	2	15	4	70	NA
B	1-dodécane-thiol	2	15	4	70	NA
D	a. thiolaïque	2	15	4	70	NA
F	a. thiosalicylique	2	15	4	70	NA
30-B	1-dodécane-thiol	2	30	4	70	NA
45-B	1-dodécane-thiol	2	45	4	70	NA
60-B	1-dodécane-thiol	2	60	4	70	NA
70-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	70	NA
50-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	50	NA
25-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	25	NA
4-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	25	3.3
7-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	25	6.7
10-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	25	10.4
0,5-B	1-dodécane-thiol	0.5	15	4	25	NA
1-B	1-dodécane-thiol	1	15	4	25	NA
2-B	1-dodécane-thiol	2	15	4	25	NA
4-B	1-dodécane-thiol	4	15	4	25	NA
8-B	1-dodécane-thiol	8	15	4	25	NA
12-B	1-dodécane-thiol	12	15	4	25	NA
2-B1sf	1-dodécane-thiol†	12	15	4	25	NA
2-B2sf	Ibid	12	15	4	25	NA
2-B-1f	1-dodécane-thiol*	12	15	4	25	NA
2-B-2f	Ibid	12	15	4	25	NA

-NA= Non-ajusté.

-†= Sans-filtration et lavage de la pâte traitée.

-*= Avec filtration et lavage de la pâte traitée.

-Le diglyme est ajouté dans tout les cas (10 ml)

-Le DTPA est ajouté dans tout les cas (1 ml)

-Une série de feuille sans aucun traitement est effectuée pour chaque série d'expérience, comme base de référence (contrôle).

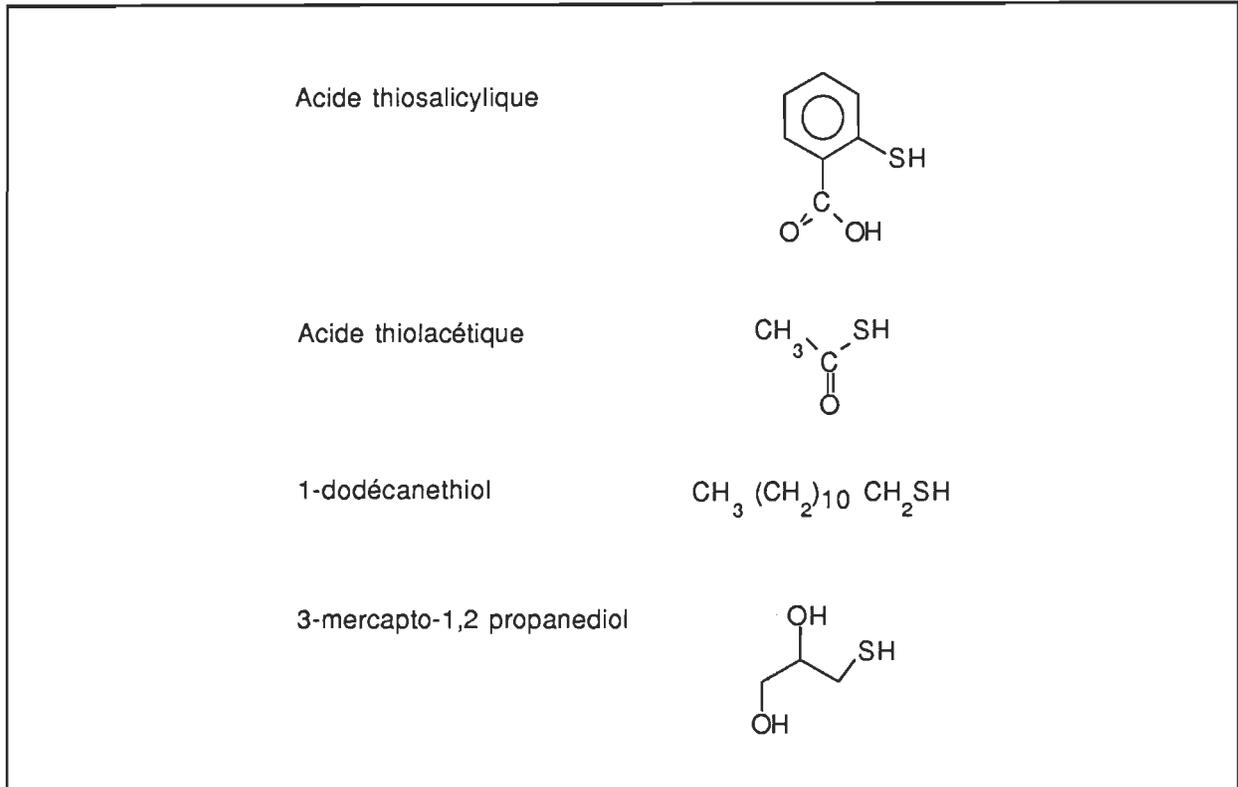


Figure 21. Les mercaptans utilisés lors des expériences

Section 3. Troisième partie

3.1. La pâte PCTM, Donohue

Durant la troisième période de nos expérimentations, nous avons utilisé deux types de pâtes. Soit la pâte thermomécanique de l'UQTR et la pâte chimico-thermomécanique de Donohue (Matane). Les caractéristiques connues de la pâte chimico-thermomécanique sont illustrées dans le tableau 9.

Tableau 9. Les caractéristiques de la pâte PCTM, Donohue (Matane)

<u>Énergie spécifique</u>	
1er stage	1301 kWh/ TMSA
2ième stage	1840 kWh/ TMSA
<u>Énergie spécifique totale</u>	3141 kWh/ TMSA
<u>Indice d'égouttage</u>	112 ml

3.2. Description des traitements chimiques

La première étape de cette série d'expérience fut de comparer les résultats obtenus par le traitement des deux pâtes, avec tout les mercaptans utilisés dans la deuxième partie du projet (section 2). Cette étape fut refaite une seconde fois pour s'assurer de la validité des résultats obtenus.

La deuxième étape consista à évaluer les possibilités d'utilisation de produits similaires au 1-dodécane-thiol sur de la pâte thermomécanique (UQTR). Ces produits sont le 1-dodécylamine (Laurylamine, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) d'une pureté de 99 %+, le 1-dodécanol (Dodécyl alcool, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$) d'une pureté de 98 % et le dodécyl-acétate ($\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) d'une pureté de 97 %. Tous ces produits furent utilisés sans purifications préliminaires à leur emploi et proviennent de Aldrich Chemical Company Inc.

Enfin, dans la troisième et dernière étape des expériences effectuées, nous avons employé les mercaptans avec les meilleurs produits dérivés du 1-dodécane-thiol, sur de la pâte thermomécanique blanchie puis de la pâte thermomécanique non-blanchie de l'UQTR. Il s'agissait en l'occurrence de l'acide thiosalicylique, du 1-dodécane-thiol, du 3-mercapto-1,2-propanediol et de l'acide thiolacétique, pour les mercaptans et du 1-dodécanol puis du dodécyl-acétate pour les produits dérivés. Tous ces produits furent utilisés sans purification ultérieure. Le tableau 10 énumère les conditions des traitements effectués dans le cadre de ces expériences.

Le blanchiment s'effectue sur de la pâte traitée au DTPA selon la méthode décrite dans la section 1.2. L'utilisation du sulfate de magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fisher Sc. Cie, grade USP) et du silicate de sodium (Na_2SiO_3 , Anachemia, 41° Be) permettent, après la formation du colloïde de silicate de magnésium (MgSiO_3), de séquestrer les ions métalliques gênant comme le Mn^{+2} (140). Notons que ce mélange de réactifs possède un rôle reconnu d'agent tampon, d'agent séquestrant et d'agent stabilisant la décomposition du peroxyde (141). Par la suite, le peroxyde d'hydrogène fut ajouté (H_2O_2 , Anachemia, grade Technique) pour traiter la pâte durant 2 hres à 70 °C. La quantité de peroxyde ajouté fut de 2 % pour avoir en dernier lieu un pourcentage de peroxyde consommé de 1.97 % et un pourcentage résiduel de 0.03 %. Le peroxyde résiduel fut dosé par la méthode iodométrique. Le pH initial fut ajusté à 10.5 par l'ajout de 3 % d'hydroxyde de sodium (Soude caustique, NaOH, Anachemia, grade de Laboratoire). Après la réaction, la neutralisation fut faite avec du métabisulfite de sodium (Pyrosulfite de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Anachemia, pureté de 97 %+). La neutralisation est nécessaire pour

détruire l'agent de blanchiment résiduel et stabiliser la blancheur de la pâte. Le tableau 11 montre les conditions générales du blanchiment de la pâte thermomécanique (UQTR). Rappelons nous, que l'eau utilisée pour les réactions chimiques est traitée (cf. introduction du présent chapitre).

Tableau 10. Les conditions de réaction des pâtes PTM et PCTM non-blanchies

Code	Additifs	Pâte	Temps de réaction	Consistance	Température	pH
1A	3-mercapto-1,2 propanediol	PTM	15	4	25	NA
2A	3-mercapto-1,2 propanediol	PCTM	15	4	25	NA
1B	1-dodécane-thiol	PTM	15	4	25	NA
2B	1-dodécane-thiol	PCTM	15	4	25	NA
1D	a. thiolacétique	PTM	15	4	25	NA
2D	a. thiolacétique	PCTM	15	4	25	NA
1F	a. thiosalicylique	PTM	15	4	25	NA
2F	a. thiosalicylique	PCTM	15	4	25	NA
G	1-dodécane-ol	PTM	15	4	25	NA
J	1-dodécylamine	PTM	15	4	25	NA
H	dodécylacétate	PTM	15	4	25	NA
BG	1-dodécane-ol	PTM blanchie	15	4	25	NA
BH	dodécylacétate	Ibid	15	4	25	NA
BB	1-dodécane-thiol	Ibid	15	4	25	NA
BA	3-mercapto-1,2 propanediol	Ibid	15	4	25	NA
BD	a. thiolacétique	Ibid	15	4	25	NA
BF	a. thiosalicylique	Ibid	15	4	25	NA

-NA= Non-ajusté.

-Le diglyme est ajouté dans tout les cas (10 ml), sauf lors du blanchiment au peroxyde.

-Le DTPA est ajouté dans tout les cas (1 ml), sauf lors du blanchiment au peroxyde.

-le pourcentage d'additif ajouté est de 12 % dans tout les cas.

-Une série de feuille sans aucun traitement est effectuée pour chaque série d'expérience, comme base de référence (contrôle). Dans le cas des feuilles blanchies au peroxyde, le contrôle est blanchi.

Tableau 11. Les conditions de blanchiments de la pâte PTM, UQTR

<u>Produits</u>	<u>% ajouté</u>	<u>Quantité</u>
Pâte sèche		20 g
DTPA	0.4 %	1 ml
MgSO ₄	0.05 %	1 ml
NA ₂ SiO ₃	3 %	0.6 ml
NaOH	3 %	7.6 ml
H ₂ O ₂ (35 %)	2 %	1 ml
Temps de réaction		2 hres
Température		70 °C
pH		10.5
Consistance de mélange		15 %
<u>Neutralisation: Avec Na₂S₂O₅</u>		
Consistance		3 %
pH		5.5
Filtration de la pâte (épaississement)		

Section 4. Les opérations de base

4.1. La formation de la feuille

La pâte fut conservée dans un sac opaque et étanche dans un réfrigérateur. Cette pâte ensachée et épaissie, est diluée dans 2000 ml d'eau déminéralisée. Par la suite, la suspension est désintégrée afin d'homogénéiser la pâte (15000 tours). Les feuilles sont ensuite fabriquées sur une formette standard, selon les normes ACPPP, avec de l'eau déminéralisée. Cependant, nous avons modifié la procédure de façon à obtenir une feuille de 3 à 4 g. Cela dans le but d'optimiser la reproductibilité des mesures optiques de la blancheur et de couleur de la feuille et de nous assurer de l'obtention d'une bonne opacité. Les feuilles produites seront par la suite immédiatement pressées à 344,5 kPa (50 PSia) durant 3 min. avec une plaque métallique intercallée entre chaque feuille de façon à obtenir une lisse sur un côté de celles-ci. Les feuilles pressées sont par la suite entreposées à 50 % d'humidité et à une température constante de 25° Celcius, pour être séchées à l'air.

4.2. Les mesures optiques

Les mesures furent prises à l'aide d'un spectrophotomètre Carl-Zeiss ELREPHO. La blancheur est trouvée avec le filtre 8 et les coordonnées CIE L*a*b* résultent de la manipula-

tion mathématique des résultats obtenus sur les filtre 9, 10 et 11 (Voir annexe).

Les mesures furent prisent sur le côté lisse de la feuille, le contraire entrainerait des variations importantes des résultats. Lorsque les feuilles sont blanchies au peroxyde, il est nécessaire d'effectuer les mesures de façon à ce que la feuille échantillon repose sur une pile de cinq feuilles similaires. Cela permet d'éviter les fluctuations des mesures causées par des variations d'opacités de la feuille. Une feuille non-blanchie au peroxyde est suffisamment opaque pour qu'elle repose seule sur le socle la soutenant lors de la mesure.

4.3. Le vieillissement accéléré

Une lampe commerciale UV de 275 W servi pour le vieillissement. Elle fut déposée de façon à ce que les feuilles, disposées dans un cercle fictif, reçoivent la même quantité d'énergie. Pour ce faire, huit feuilles sont vieilles à la fois durant quatre heures, sur le côté lisse. Ces feuilles sont situées à 50 cm de la source UV. Nous avons vérifié que le vieillissement d'un seul côté permettait d'avoir des résultats identiques à ceux obtenus lors du vieillissement des deux côté de celles-ci.

CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Section 1. Critique du calcul du % Stabilisation établi selon Cole

Nous avons vu au chapitre 2, l'équation nous permettant de calculer le % *Stabilisation* d'une pâte envers le rayonnement ultraviolet, grâce à un additif quelconque (éq. 15). Voici cette équation:

$$[\text{Éq. 15}] \quad \% \text{ Stabilisation} = 100\% - \left[\frac{(\text{blancheur perdue par l'échantillon})}{(\text{blancheur perdue par le contrôle})} \times 100 \right]$$

Nous croyons que cette équation ne permet pas de rendre compte du phénomène de la réversion, car il ne tient pas compte de la part de blanchiment survenu après traitement avec un additif. En effet, nous ne connaissons pas la part de ce qui a été blanchi, c'est à dire les groupements chimiques ou molécules entières formés par le blanchiment, et qui réagiront par la suite à une exposition du papier aux rayons UV. La figure 22 illustre bien deux cas possibles, qui sont en même temps les cas extrêmes, duquels résulteraient des calculs erronnés.

Le premier cas montre les différences de blancheur ISO, lorsque nous supposons que tous les groupements ou molécules formés par blanchiment à l'aide d'additifs seront affectés par le vieillissement subséquent au traitement de la pâte. Le deuxième cas montre les différences de blancheur ISO si les groupements ou molécules formés par blanchiment à l'aide d'additifs ne sont pas affectés par le vieillissement subséquent au traitement de la pâte. Nous pouvons voir dans le premier cas la différence de la blancheur ISO $\Delta 2$, correspondant au papier traité avec les mercaptans. Dans ce cas, il y a eu blanchiment puisque la valeur supérieure ISO avec traitement, est plus grande que la valeur supérieure de la blancheur du contrôle. Nous pouvons observer la même chose pour le deuxième cas. Nous pouvons déduire que la différence résultant d'une réelle inhibition du jaunissement dans le deuxième cas est surévaluée par rapport au premier, si la pâte qui a été blanchie ne conservait pas son gain de blancheur après vieillissement. Il faudrait alors prendre une différence de blancheur ISO, en considérant la valeur supérieure de blancheur pour le contrôle et la valeur inférieure de blancheur pour le papier traité.

Comme conséquence de ces observations, nous rejetons cette méthode de calcul puisque nous ne connaissons pas tous les paramètres pouvant l'affecter. Il s'agirait alors d'établir la

non-réversibilité ou encore la réversibilité partielle ou complète du blanchiment causé par les mercaptans, pour pouvoir corriger le calcul. Nous opterons pour l'emploi de l'équation du calcul du % *Perte de blancheur* (éq. 31).

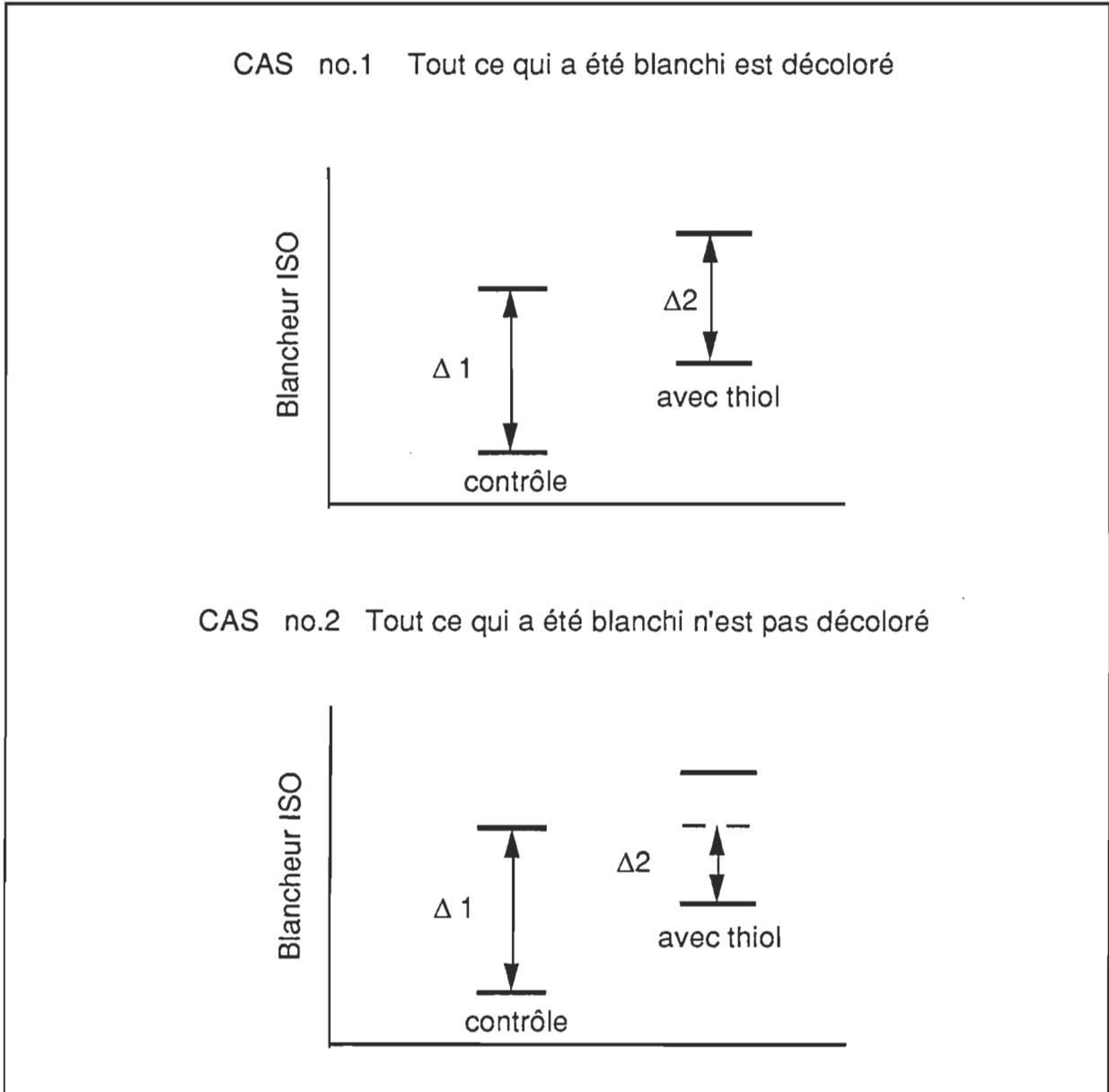


Figure 22. Schéma accompagnant la critique du % Stabilisation

Ce calcul n'est pas parfait lui non-plus, étant lui-même le calcul d'un cas limite, mais il élimine une certaine ambiguïté découlant de la notion de la stabilisation de la réversion de couleur.

$$[\text{Éq. 31}] \quad \% \text{ Perte de blancheur} = 100 \times \frac{(c - x_i)}{(c - c_i)}$$

c = Blancheur de la feuille de contrôle non-vieille

x_i = Blancheur de la feuille traitée et vieillie

c_i = Blancheur de la feuille de contrôle vieillie

L'avantage de cette équation réside dans le fait qu'elle nous informe sur la baisse de blancheur obtenue par le papier traité au mercaptan suite à une exposition aux rayons UV, par rapport à la blancheur ISO du contrôle non-vieilli. Celle-ci n'implique aucune interprétation sur le mécanisme impliqué lors du blanchiment et du vieillissement contrairement au % *Stabilisation*. Nous ne tiendront donc pas compte des résultats reliés au % *Stabilisation*, ce qui alourdirait indûment le texte.

Section 2. Présentation des résultats selon le système des coordonnées L*a*b*

Nous avons abordé dans la section 1.2.3. du chapitre 2, le système des coordonnées L*, a* et b*. Les équations 8, 9 et 10 nous indiquaient comment calculer celles-ci. Rappelons nous cependant que la coordonnée a* nous donnait une tendance vers le rouge lorsqu'elle était positive et vers le vert lorsque celle-ci était négative. De même, une valeur positive de b* nous indiquait une tendance vers le jaune, alors qu'une valeur négative nous donnait une tendance vers le bleu. Le facteur L* est une mesure de la luminosité et s'apparente à la blancheur. Ceci est représenté par la figure 23.

Il est important de comprendre que les mesures conduisant aux coordonnées L*, a* et b* et à la blancheur ISO sont issues de parties ponctuelles du spectre électromagnétique (ex. blancheur ISO à 457 nm) et par conséquent, les relations entre ces coordonnées ne sont pas toujours linéaires. Nous avons en effet remarqué, que le traitement des résultats ISO et L*, ne conduisait pas toujours à une même tendance du % *Perte de blancheur* ou % *Stabilisation* pour une même série d'expérience, selon que nous utilisions l'un ou l'autre de ces facteurs. Cela s'explique par le fait que la longueur d'onde servant à la mesure (filtre différent) est différente selon le facteur recherché.

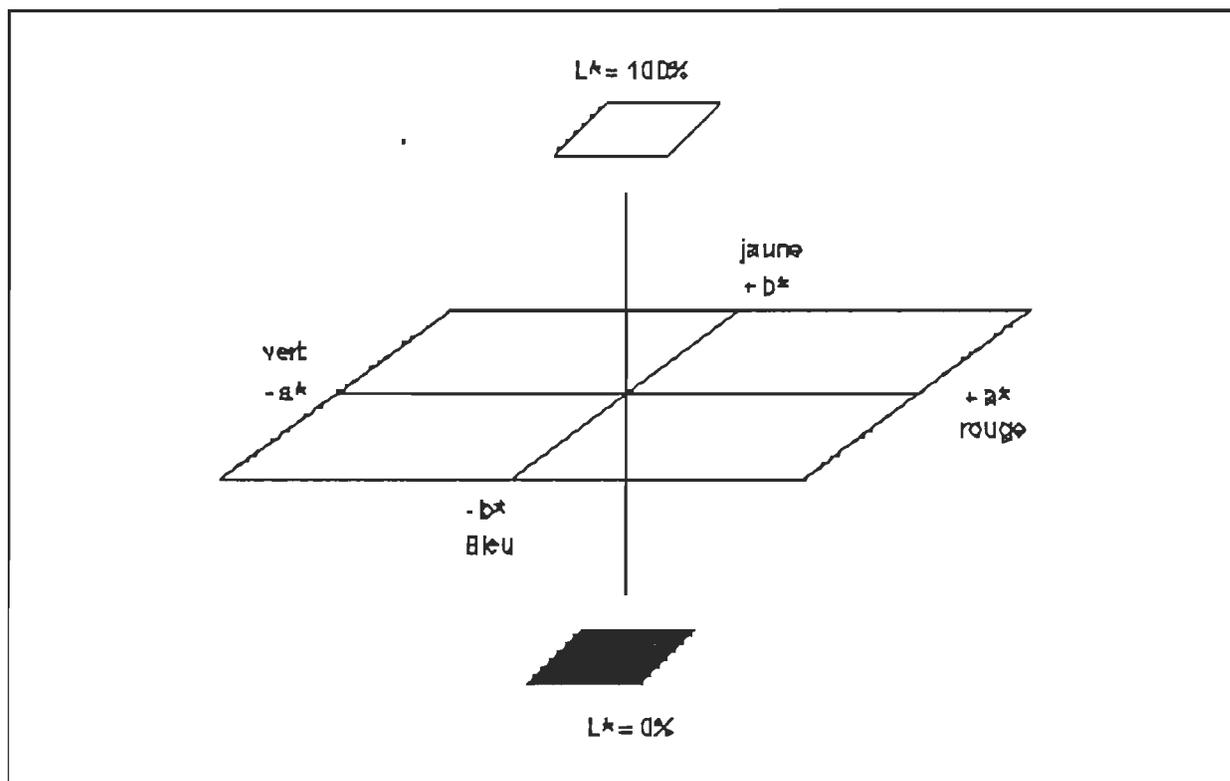


Figure 23. Le diagramme illustrant le système de coordonnées L^* , a^* et b^*

Section 3. Première partie

Nous présentons maintenant, les résultats formant l'essentiel de ce travail. Il s'agit de trouver le meilleur mercaptan parmi ceux choisis et d'établir les conditions optimales de son emploi dans les réactions sur de la pâte thermomécanique de l'UQTR.

3.1. La recherche du meilleur mercaptan

Nous avons employé quatre mercaptans, soit le 3-mercaptopropanediol, le 1-dodécane-thiol, l'acide thiolacétique et l'acide thiosalicylique. Nous avons utilisé les conditions initiales énumérées au tableau 7 du chapitre 3. L'utilisation de 20 g de pâte sec nous permet de fabriquer 5 feuilles par série d'expériences (pour un sac de pâte traitée). En général, nous avons effectué un minimum de 3 séries de feuilles, pour un traitement donné. Nous n'avons pas ajusté le pH puisque ce paramètre sera l'objet d'une étape de l'optimisation. Nous avons employé une température de 70 °C afin d'améliorer la cinétique des réactions impliquées, en nous basant sur l'hypothèse que celles-ci seraient favorisées par une hausse de température par rapport à celle de la pièce. Une température supérieure à 70 °C est proscrite car cela provoque-

rait le jaunissement de la pâte. La consistance de la pâte avec les réactifs est fixée à 4 % pour aider au mélange des produits. De plus, l'emploi de diglyme (cf. chapitre 3) nous a permis de favoriser la solubilisation des mercaptans avant de les introduire dans le milieu réactionnel aqueux en créant une suspension comportant deux solvants (les mercaptans sont complètement soluble dans le diglyme et ce dernier l'est aussi dans l'eau). Le DTPA nous assure que la totalité des ions métalliques nuisible à la blancheur de la pâte soient éliminés. Enfin nous avons opté pour l'utilisation d'une quantité minimale de mercaptan correspondant à 2 % du poids sec de pâte pour nous permettre plus tard de vérifier l'effet de l'augmentation de ce taux d'addition sur le % Perte de blancheur et les autres propriétés de la pâte. Le temps de réaction du réactifs fut de 15 min., afin là aussi de pouvoir vérifier l'effet de l'augmentation de ce paramètre sur les propriétés de la pâte après vieillissement aux rayons UV.

Nous pouvons voir d'après le graphique de la figure 24, que tous les produits à l'exception de l'acide thiosalicylique provoque un blanchiment suite au traitement de la pâte avec les mercaptans. Le contrôle montre une blancheur ISO de 57.62 ($L^* = 87.84$). Les gains de blancheur sont respectivement de 0.15 ($L^* = 88.04$), 0.71 ($L^* = 88.37$), 0.85 ($L^* = 88.25$) et 1.17 ($L^* = 88.47$) pour l'acide thiosalicylique (F), l'acide thiolacétique (D), le 3-mercaptopropanediol (A) et le 1-dodécane-thiol (B). Si nous observons les écarts types des résultats obtenus et qui sont représentés par les barres d'erreur sur le graphique, nous pouvons associer la blancheur obtenue par les composés A et D et voir un pouvoir de blanchiment supérieur pour le produit B. L'acide thiosalicylique demeure presque inactif selon ce point de vue. Cela peut être expliquer par la très faible solubilité de ce produit et donc à une difficulté de la diffusion de celui-ci dans la suspension fibreuse, ne permettant pas alors une efficacité de réaction optimale. De plus nous avons observé une cristallisation de cet acide lors de la filtration de la suspension avant de faire les feuilles.

Si nous regardons ce qui s'est passé après le vieillissement, nous observons que l'acide thiosalicylique se compare au contrôle, probablement pour la même raison que lors du blanchiment de la pâte durant le traitement avec ce produit. Les composés A, B et D possèdent un degré de blancheur ISO après vieillissement qui est supérieur au contrôle. La blancheur ISO après vieillissement est respectivement de 54.49 ($L^* = 86.79$), 54.38 ($L^* = 86.82$), 54.57 ($L^* = 87.13$), 55.25 (87.10) et 55.45 (87.36) pour le contrôle et les composés F, D, A et B.

Rappelons nous que cela ne nous permet pas de mesurer le phénomène d'inhibition de la réversion, car il y a eu blanchiment provoqué par les mercaptans avant l'exposition aux rayons UV (cf. critique du % *Stabilisation*, section 1 du présent chapitre). Ces résultats nous permet

de calculer les % *Perte de blancheur* calculé avec les degrés de blancheur ISO et la luminosité L^* qui sera présentée entre parenthèse. Ces % *Perte de blancheur* sont de 103.50 (97.14), 97.40 (67.62), 75.70 (70.48) et 69.30 (45.71), respectivement pour les produit F, D, A et B. Nous voyons immédiatement la différence dans l'ordre décroissant de ce paramètre, selon qu'il est calculé avec la blancheur ISO ou la luminosité L^* . En effet, la cohérence des résultats des % *Perte de blancheur* n'est pas conservé pour les composés D et A.

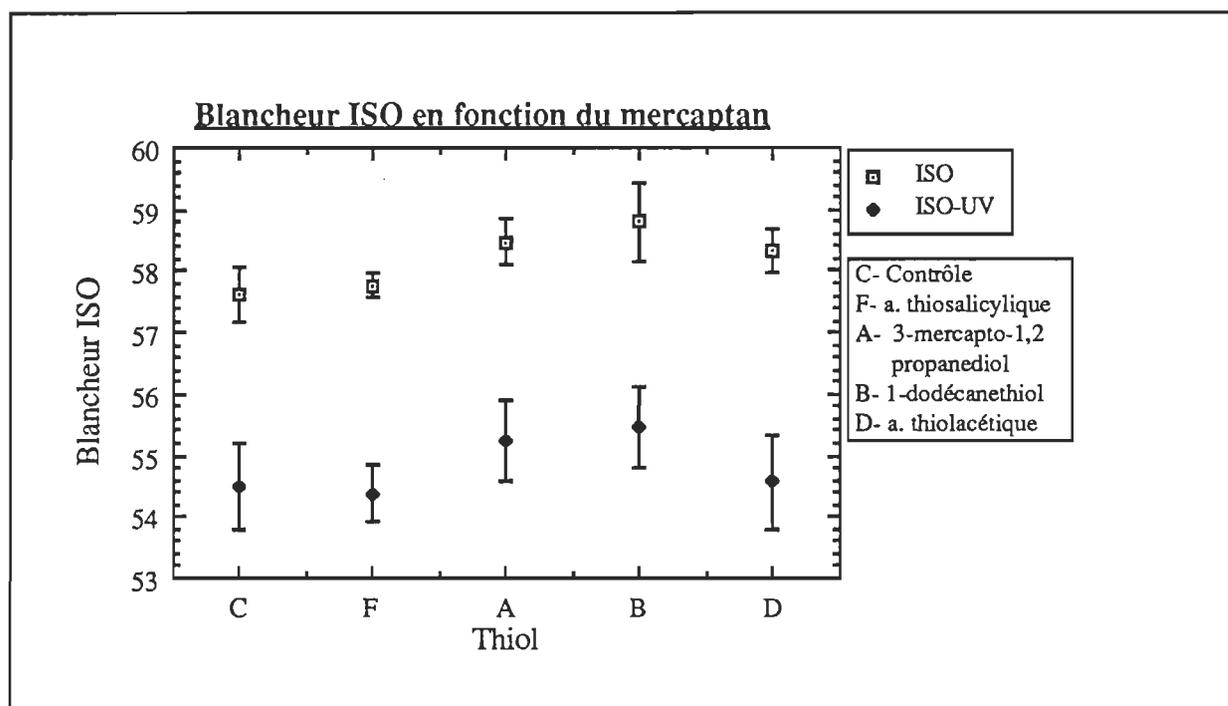


Figure 24. Graphique de la blancheur ISO en fonction du mercaptan utilisé

L'examen des résultats obtenus pour les coordonnées de couleur a^* et b^* nous montre que tous les produits sont équivalents et font jaunir la pâte. La coordonnée b^* passe de 13.5 (contrôle non-vieilli) à 14.7 (valeur moyenne obtenue après réaction avec les mercaptans et l'exposition aux rayons UV). La coordonnée a^* n'est pas utile, les résultats oscillants avec des écarts-types élevés. Cependant nous pouvons savoir de ce paramètre que la pâte se situe plutôt du côté de la couleur verte que rouge. La difficulté d'obtenir des résultats précis pour la coordonnée a^* pourrait provenir du fait que les mesures sont soumises à une très grande sensibilité de l'appareil utilisé, lors de l'emploi des filtres 9 et 10. En effet les mesures obtenues sur ces filtres servent au calcul de la coordonnée a^* , de plus cette coordonnée est la seule qui nécessite l'utilisation des résultats sur tous les filtres (9, 10 et 11) ce qui augmente les chances d'erreur, ce qui se reflète sur les graphiques utilisant cette coordonnée par des barres d'erreur de grande dimension. Notons que ces barres d'erreur sont tous simplement les déviations standards des

résultats obtenus.

Nous devons mentionner les pH observés durant le traitement de la pâte. Ainsi le pH de la suspension de pâte avant le traitement chimique se situe à 6.0 et le pH pour la suspension traitée avec les mercaptans sont respectivement de 4.3, 8.3 et 9.3 pour les produits D, A et B au-début du traitement, et de 4.0, 5.8, 8.4 et 8.5 pour les produits D, F, A et B à la fin de celui-ci. Étant donné le peu de temps disponible nous n'avons pu étudier l'effet de ce pH indépendamment des autres variables comme la solubilité, la température, etc... Seul le 1-dodécane-thiol fera l'objet d'une étude de l'influence du pH dans une section ultérieure.

Le 1-dodécane-thiol, à cause de son faible % Perte de blancheur obtenu après vieillissement, par rapport au contrôle non-vieilli, et son gain de blancheur appréciable (1.2), semble être le produit le plus intéressant pour continuer l'optimisation de nos conditions de réaction.

3.2. L'optimisation du temps de réaction

Nous avons employé le 1-dodécane-thiol pour effectuer les étapes subséquentes de l'optimisation. Nous avons conservé les conditions initiales de réactions mis à part le temps de réaction, puisque ces conditions servent de point de base pour fin de comparaison. Notons que ces conditions nous furent inspirées par les travaux de Cole (100) et Kutney (125). Étant donnée les longues et fastidieuses manipulations nécessaire lors des expériences de ce type, nous n'avons pas repris le temps de 15 min. utilisé dans la première phase de l'optimisation. Nous avons alors choisi des temps de 30, 45 et 60 min.

Le graphique de la blancheur ISO en fonction de la coordonnée L^* illustre les résultats obtenus et démontre une des difficultés rencontrées, soit les tendances contraires de ces deux paramètres alors qu'ils devraient représenter sensiblement la même propriété de la pâte. Ce graphique est illustré à la figure 25.

Nous pouvons voir un certain regroupement des valeurs de blancheur (ISO) et de luminosité (L^*), peu importe le temps de réaction choisi, pour ce qui est de la pâte traitée avec le 1-dodécane-thiol. La blancheur ISO du contrôle est de 58.03 ($L^*= 87.86$) avant vieillissement et de 54.38 ($L^*= 86.68$) après celui-ci. Nous pouvons remarquer que la blancheur de la pâte écrue à augmentée avec le temps séparant les expériences. La différence de blancheur ISO est de +0.41 et +0.02 pour la coordonnée L^* , par rapport à l'expérience précédente.

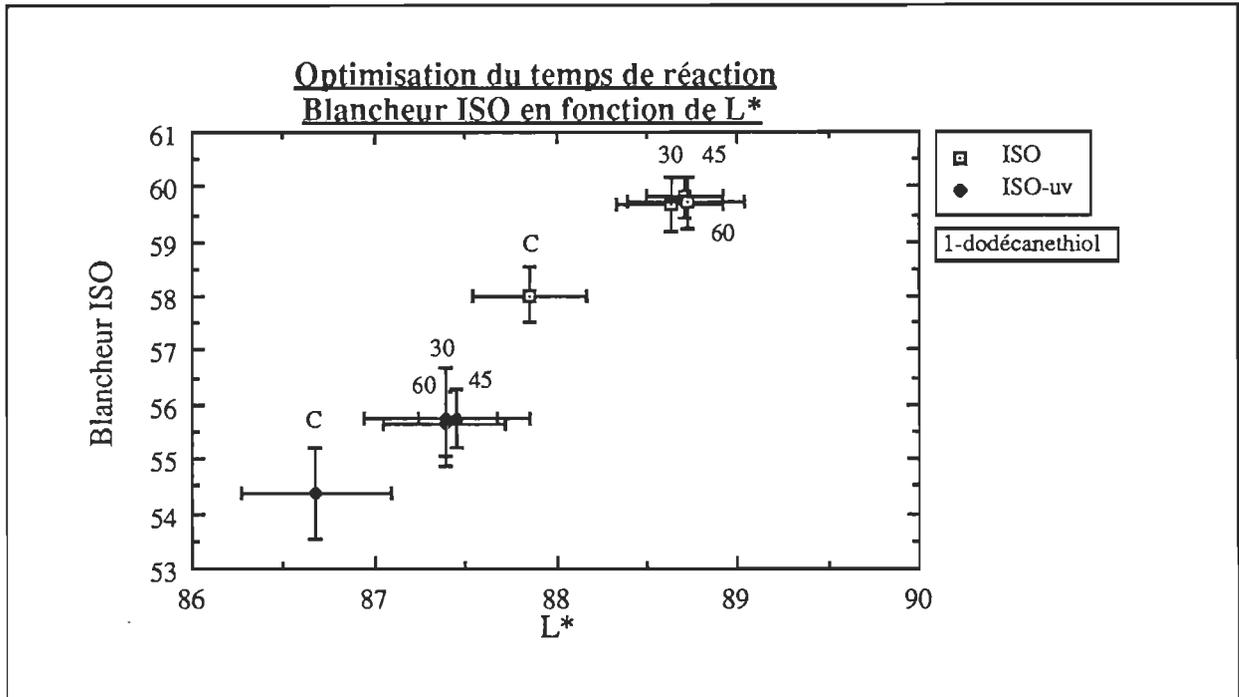


Figure 25. Le graphique de la blancheur ISO en fonction de la coordonnée L^* , pour l'optimisation du temps de réaction

La blancheur ISO avant vieillissement, de la pâte traitée avec le 1-dodécane-thiol, est de 59.69 ($L^* = 88.63$) pour un temps de réaction de 30 min. de 59.80 ($L^* = 88.71$) pour 45 min. et de 59.70 ($L^* = 88.72$) pour 60 min. Nous calculons donc un gain de blancheur ISO moyen de 1.70, puisque les résultats sont pratiquement identique. Ce gain de blancheur est supérieur à celui obtenu lors de la première phase de l'optimisation (1.17). Nous pensons que les facteurs affectant les résultats sont la qualité de l'eau utilisée et la filtration. En effet, l'eau utilisée provient d'un centre de traitement de l'Université du Québec à Trois-Rivières, là où ont été produites ces expériences. Dépendamment de l'heure de la journée où nous nous sommes approvisionnées, nous pouvons observer des fluctuations causées selon que nous atteignons le "fond du baril" ou non. De plus, les filtrations ont été effectuées par un système de succion, dont le vide est créé par une dépression causée par l'écoulement de l'eau dans un robinet. Il existe plusieurs systèmes disposés en série sur le même circuit d'eau. Alors dépendamment du nombre de ceux-ci en fonction, ou du départ et de l'arrêt d'un d'entre-eux durant une filtration, nous obtenons des variations dans la pression du vide obtenu. Nous croyons que ces variations de la pression affectent la pénétration du mercaptan dans la fibre ou sa réaction dans celle-ci, lors de la filtration, ce qui causerait des fluctuations dans les réactions impliquées lors du vieillissement.

Nous observons aussi un regroupement des résultats pour la pâte traitée après le vieillissement. Nous obtenons une blancheur ISO de 54.38 ($L^*= 86.68$) pour le contrôle et les valeurs de 55.77 ($L^*= 87.40$) pour un temps de 30 min., 55.75 ($L^*= 87.46$) pour un temps de 45 min. et 55.67 ($L^*= 87.39$) pour un temps de 60 min., pour la pâte traitée, après le vieillissement. Il y a ce même type de regroupement affectant les coordonnées a^* et b^* (Figure 26).

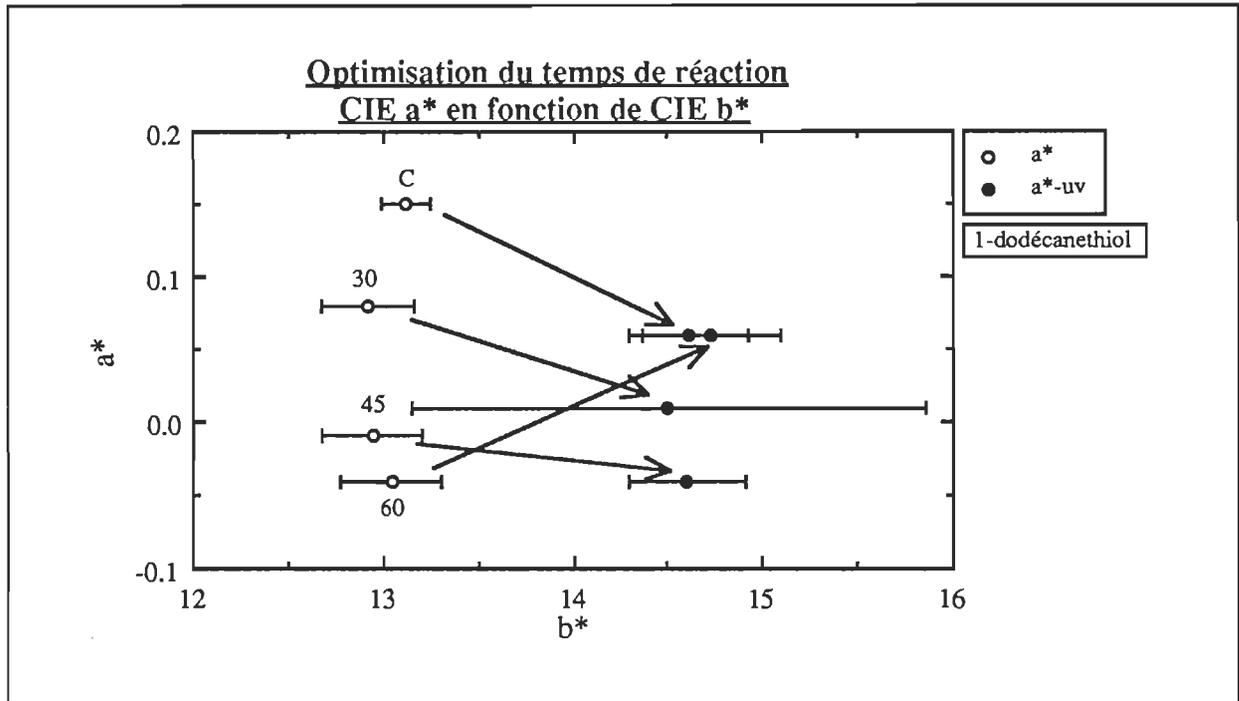


Figure 26. Le graphique de la coordonnée a^* en fonction de la coordonnée b^* , pour l'optimisation du temps de réaction

Le contrôle subira une élévation de sa coordonnée b^* de 13.12 à 14.61 après vieillissement, alors que la pâte traitée passera d'une valeur moyenne de b^* de 12.98 à 14.63. Il y a donc une minime diminution du jaune dans le papier, en rapport avec la coordonnée b^* , avec le traitement au 1-dodécaneéthiol. Les faibles écarts entre les valeurs de cette coordonnées pour le contrôle et les feuilles traitées, démontre que le 1-dodécaneéthiol n'affecte pas la pâte sur la longueur d'onde servant à déterminer la valeur de celle-ci. Ceci est aussi démontré dans la première phase de l'optimisation, la valeur de b^* passant de 13.52 à 14.63 pour le contrôle et de 13.38 à 14.67 pour le 1-dodécaneéthiol. Nous remarquons encore une fois une grande oscillation des valeurs de a^* qui est atténuée par des valeurs élevées des écarts-types. Relevons que le pH de la suspension de pâte avant le traitement chimique fut de 6.0 et de 8.9 au-début de ce traitement et de 7.7 à la fin de celui-ci.

Le % *Perte de blancheur* subi un léger accroissement avec l'augmentation du temps de réaction, passant de 61.9 à 64.7. Nous ne pensons pas que cette légère variation soit significative d'autant plus que si nous basons nos calculs sur la coordonnée L^* au lieu de la blancheur ISO, nous avons un renversement des résultats. Le % *Perte de blancheur* prenant alors les valeurs de 38.98, 33.90 et 39.83 avec l'augmentation progressive du temps de réaction. Cela nous indique clairement qu'il faut faire très attention avec la manipulation des données recueillies sur le spectrophotomètre, comme nous l'avons déjà mentionné.

Comme conséquence de ces résultats nous optons pour la solution la plus rapide, soit l'utilisation d'un temps de 15 min. pour la suite de l'optimisation.

3.3. L'optimisation de la température lors de la réaction chimique

Nous conservons donc pour cette partie de l'optimisation les mêmes conditions qu'auparavant à l'exception du temps de réaction qui sera fixé à 15 min.

Les résultats portant sur la mesure du degré de blancheur ISO sont illustrés à la figure 27. Nous pouvons percevoir une forme concave de la ligne imaginaire reliant la blancheur ISO avant le vieillissement, pour la pâte traitée avec le 1-dodécane-thiol. Cependant l'observation des barres d'erreur nous permet d'assumer qu'il y a regroupement des résultats pour la blancheur ISO de cette pâte. Avant le vieillissement nous observons une blancheur ISO de 58.76 ($L^*= 88.18$) pour le contrôle et les valeurs de 59.45 ($L^*= 88.28$), 59.21 ($L^*= 88.06$) et 59.28 ($L^*= 88.10$) respectivement pour des températures de 25 °C, 50 °C et 70 °C, pour la pâte traitée. Cela nous donne un gain de blancheur moyen de 0.55 (soit 0.69, 0.45 et 0.52). La même forme concave se retrouve dans le graphique du gain de blancheur en fonction de la température (figure non-illustrée). Nous remarquerons que le gain de blancheur se trouve réduit dans ces séries d'expériences, comparativement à celles portant sur l'optimisation du temps de réaction.

Lorsque nous regardons les blancheurs obtenues après le vieillissement, nous trouvons la valeur de 54.59 ($L^*= 86.85$) pour le contrôle et les valeurs respectives de 55.60 ($L^*= 87.13$), 55.35 ($L^*= 86.90$) et 55.59 ($L^*= 87.10$) pour des températures de 25 °C, 50 °C et 70 °C, pour la pâte traitée. Cela qui nous conduit, dans le même ordre que précédemment, à des % *Perte de blancheur* de 75.78 (78.95), 81.77 (96.24) et 76.02 (81.20), avec les valeurs calculées à partir de la coordonnée L^* entre parenthèse. Ces résultats diffèrent de ceux trouvés dans la section précédente et peuvent être expliqués par les difficultés d'obtenir une qualité d'eau déminéralisée et une filtration constante. Ce problème peut aussi expliquer les légères fluctua-

tions dans les résultats regroupés et perçues par les barres d'erreur.

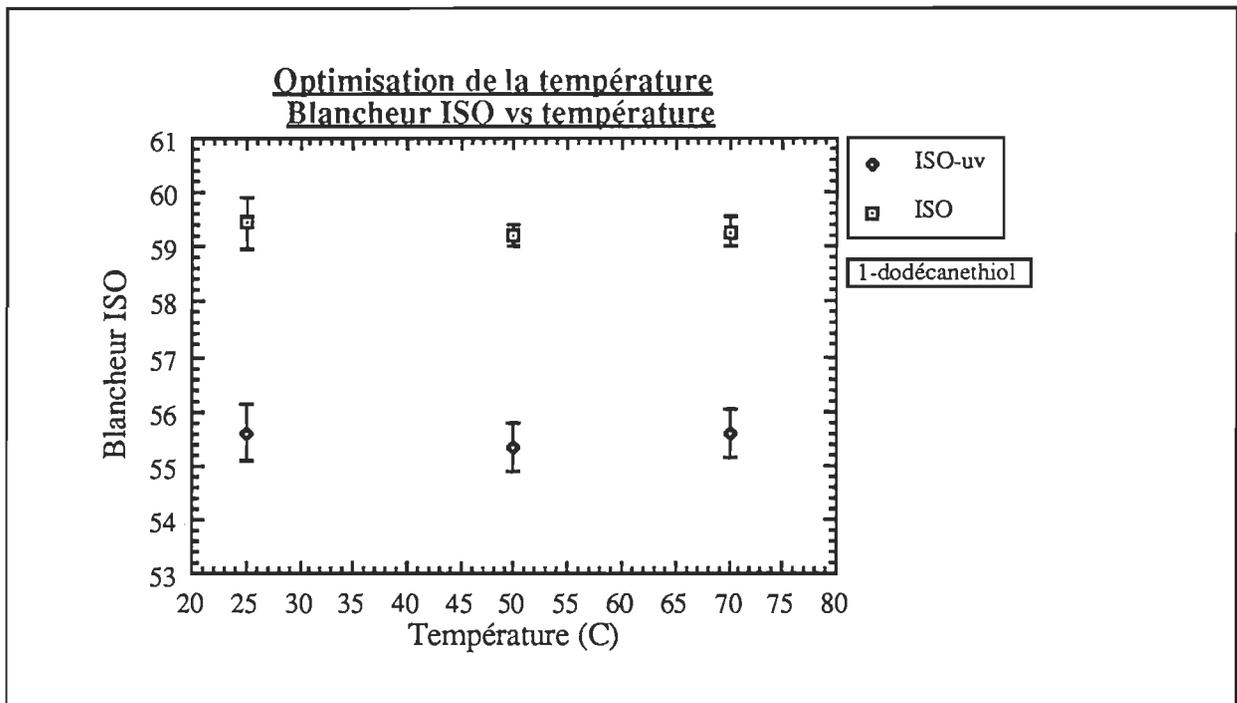


Figure 27. Le graphique de la blancheur ISO en fonction de la température de réaction

Les valeurs de la coordonnée a^* sont toujours aussi fluctuantes et de valeur positive, près de zéro avant vieillissement et négative après celui-ci. Avant le vieillissement, la coordonnée b^* est de 13.02 pour le contrôle et d'une valeur moyenne de 12.34 pour la pâte traitée. Après vieillissement nous retrouvons la valeur de 14.55 pour le contrôle et une valeur moyenne de 14.01 pour la pâte traitée. Les écarts-types nous permettent d'affirmer que la température n'a que très peu d'influence sur cette coordonnée puisque les valeurs obtenues sont regroupées. Nous pouvons voir d'ailleurs une diminution du jaune par rapport au contrôle (14.55 vs 14.01) suite au traitement. Cependant, étant donné la sensibilité des calculs et le faible écart entre les deux résultats, nous ne concluons pas sur ce fait.

Le pH de la suspension de pâte non-traitée fut de 5.85 alors que le pH de la pâte traitée, au-début de la réaction chimique avec le mercaptan, était de 8.5 pour être à la fin de 7.5 à 8.2.

Il est étonnant de constater le peu d'effet de la température sur les différents paramètres étudiés. Habituellement, les réactions sont favorisées par une augmentation de la température. Ainsi, une réaction peut augmenter de vitesse de l'ordre de 10 à 30 % par degré d'élévation de la température (142). Nous devons alors poser comme hypothèse que toutes les réactions sont complétées, tant pour l'inhibition de la réversion que le blanchiment, ou alors qu'il existe dans

les deux cas des réactions complexes entrant en compétition et masquant ainsi l'effet de la température. Une autre solution serait d'envisager la possibilité d'un phénomène de diffusion, peut sensible à la température (142). En effet, Schmidt et Heitner (143) remarquèrent une influence marquée du phénomène de diffusion dans l'inhibition de la réversion, par des études sur les états excités de la lignine dans une pâte thermomécanique de sapin et d'épinette, à l'aide de la photolyse éclairée (Diffuse-Reflectance Laser-Flash Photolysis), lors de l'utilisation du 3-mercapto-1,2 propanediol. Dans la réalité, il s'agit probablement d'un amalgame de toutes ces possibilités

Nous avons donc choisi de prendre la température de la pièce pour poursuivre la phase d'optimisation, étant donné le peu d'influence de celle-ci sur la plus part des paramètres et le gain de blancheur supérieur obtenu.

3.4. L'optimisation du pH

Nous pouvons observer les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du pH sur l'inhibition de la réversion par le 1-dodécane-thiol à la figure 28.

Le pH de la suspension de pâte non-traitée fut de 6.0 et le pH de la pâte traitée au-début de la réaction chimique fut de 3.3, 6.7 et 10.4. Le pH fut ajusté avec de l'acide sulfurique ou du NaOH selon le cas. Le pH après la réaction ne fut pas relevé.

Nous pouvons observer une blancheur initiale de 59.14 ($L^* = 88.31$) pour le contrôle, alors qu'elle est de 55.52 ($L^* = 87.24$) après le vieillissement. De même, elle est respectivement de 59.91 ($L^* = 88.82$), 60.15 ($L^* = 88.90$) et 60.32 ($L^* = 88.92$) pour les feuilles traitées avec un pH de réaction de 3.3, 6.7 et 10.4, avant vieillissement. Après le vieillissement, la blancheur ISO de ces feuilles se situe à la valeur moyenne de 56.53. Le pH n'influence pas la valeur finale du degré de blancheur ISO après vieillissement. Cependant nous avons des gains de blancheur ISO croissant allant de 0.77 à 1.18 avec l'augmentation du pH, ce qui n'est pas sans importance. Nous posons l'hypothèse que la ou les réactions de blanchiment, sont principalement le fait de réactions d'oxydo-réduction et nucléophilique. En effet, l'augmentation de la concentration en NaOH pour fixer le pH, favorise l'attaque d'un nucléophile sur un groupement carbonyle pour mener à la formation d'un hémiacétal ou une addition sur un carbonyle α,β -insaturé (144). De plus l'addition de NaOH, qui est un électrolyte puissant peut favoriser les réactions d'oxydo-réduction en permettant une meilleure circulation des électrons. Un autre effet du NaOH qu'il ne faudrait surtout pas négliger, est sa propension à faire gonfler la fibre, en plus de transformer et dégrader sa structure générale

donnant ainsi un meilleur accès aux sites réactifs pour le mercaptan. Il n'y a qu'une étude mécanistique qui pourra trancher dans ce fouilli de possibilités de réaction.

Le % *Perte de blancheur* est presque constant à bas pH. Celui-ci prend les valeurs de 72.38 et 72.93 pour un calcul basé sur la blancheur ISO et de 46.73 puis 45.79 pour un calcul basé sur L*. Il subit une légère baisse à 70.99 (42.99 basé sur L*) pour un pH de 10.4. Cette baisse ne nous semble pas significative.

Lorsque nous jetons un coup d'oeil sur la coordonnée a*, nous observons toujours une fluctuation de celle-ci, avec une valeur positive (autour de 0.2) avant le vieillissement et négative (autour de 0.1) après exposition aux rayons UV. La coordonnée b* est de 12.80 pour le contrôle avant vieillissement et de 14.19 après celui-ci. Le pH n'a que peu d'influence sur cette coordonnée pour la pâte traitée. Celle-ci est de 12.76 à 12.88 avant le vieillissement et de 14.28 à 14.36 après exposition aux rayons UV.

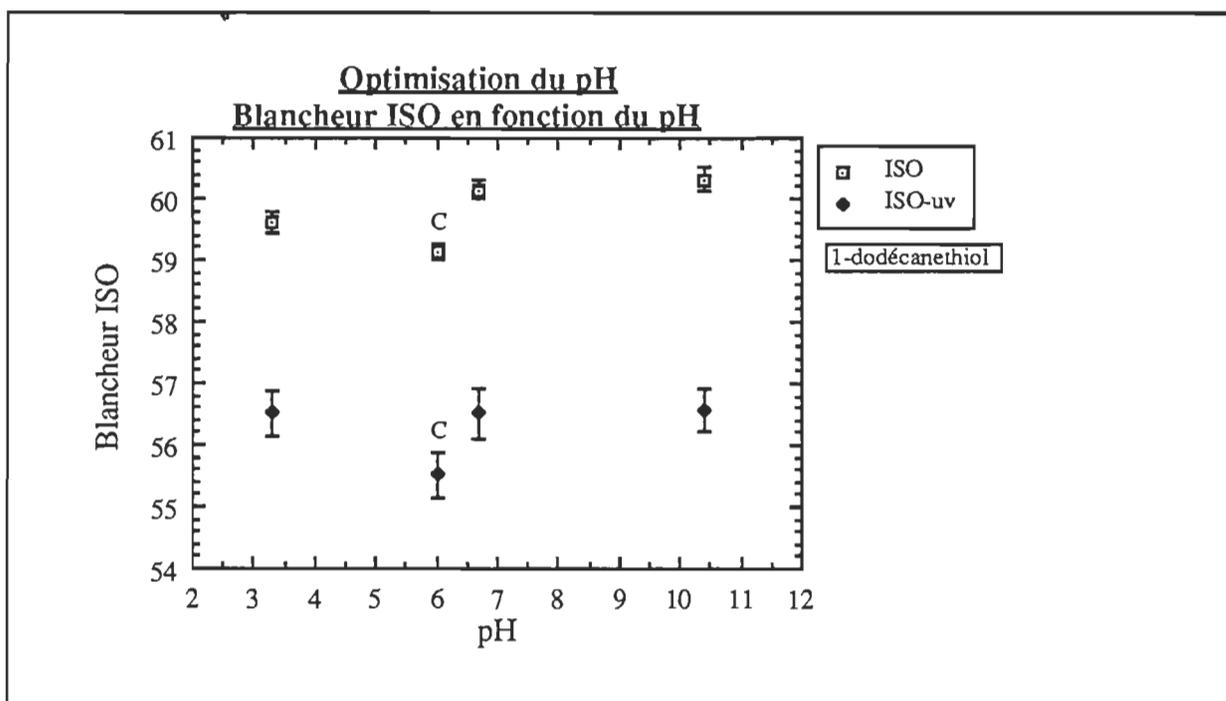


Figure 28. Le graphique de la blancheur ISO en fonction du pH de réaction

Malgré le fait que l'augmentation du pH favorise le gain de blancheur, nous ne procédons pas ultérieurement à l'ajustement du pH, puisque nous mettons l'emphase sur le % *Perte de blancheur* et que nous voulons minimiser les manipulations. Rappelons nous, que l'objectif de cette étude est de démontrer si l'utilisation de mercaptan est possible et nécessaire pour diminuer la réversion de la blancheur, et non d'établir à la virgule près les conditions opti-

males de réactions. Ce dernier point ne constitue en fait qu'une étape à la réalisation de l'objectif principal. De plus l'expérience nous a démontré qu'il ne fallait pas prendre au pied de la lettre les résultats obtenues avec le type d'appareillage utilisé, avec en plus, le grand nombre de paramètres interdépendants mis en jeu, comme la qualité de l'eau, de la lampe UV, de la conservation de la pâte, etc...

3.5. L'optimisation du taux d'addition du mercaptan

Il s'agit ici, de la dernière étape visant à l'optimisation du procédé employant les mercaptans comme agents inhibiteurs de la réversion de couleur. La figure 29 illustre les résultats obtenus pour la blancheur ISO.

Nous observons une augmentation progressive de la blancheur des feuilles traitées, avant et après vieillissement. Cette blancheur passe de 59.19 ($L^* = 88.52$) à 60.38 ($L^* = 89.03$) avant vieillissement et de 56.41 ($L^* = 87.61$) à 58.39 ($L^* = 88.39$) après celui-ci. Il semble y avoir une stabilisation des résultats autour de 10% d'addition de 1-dodécane-thiol. La blancheur du contrôle est de 59.04 ($L^* = 88.29$) pour atteindre 56.44 ($L^* = 87.50$) après le vieillissement. Cela nous donne un gain de blancheur croissant avec le taux d'addition, passant de 0.15 à 1.34, avec un sommet à 8 % pour un gain de 1.49. Le % *Perte de blancheur* décroît avec l'augmentation du taux d'addition, partant de 101.15 (à 0.5 %) pour atteindre 25.00 (à 12 %), pour un calcul basé sur la blancheur ISO et de 86.08 à -12.66, pour un calcul basé sur L^* .

La coordonnée b^* pour le contrôle est de 12.96 avant vieillissement et de 13.87 après celui-ci. Pour la pâte traitée, cette coordonnée décroît de 13.20 à 12.63 avec l'augmentation du taux d'addition avant l'exposition des feuilles aux rayons UV, et passe de 14.01 à 13.43 après vieillissement. Nous avons donc, à partir de 2 % d'addition, une diminution du jaune par rapport au contrôle avant et après le vieillissement.

Nous conserverons donc un taux d'addition des mercaptans de l'ordre de 12 %, puisque ce dernier favorise la coordonnée b^* , le gain de blancheur et le % *Perte de blancheur* .

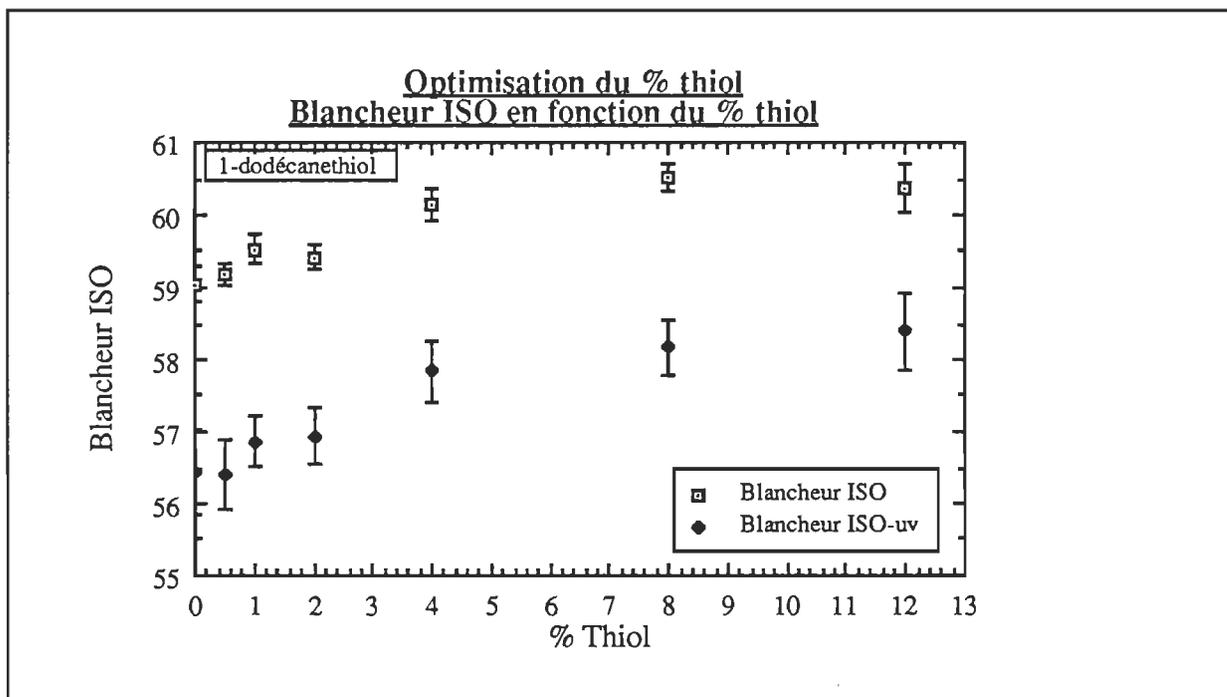


Figure 29. Le graphique de la blancheur ISO en fonction du taux d'addition du 1-dodécane-thiol

3.6. La production des spectres UV de la pâte traitée avec les mercaptans

Les spectres d'échantillons traités par chacun des agents chimiques ainsi que ceux de feuilles non-traitées ont été enregistrés. A titre de comparaison, les spectres de feuilles non-traitées, de bois dur (peuplier) non-irradié, de bois mou (épinette/sapin) irradié et non-irradié, ont été ajoutés. Ces spectres ont été moyennés, corrigés, normalisés et sont présentés à la figure 30.

L'analyse de ces spectres démontre qu'il y a effectivement trois bandes importantes aux longueurs d'ondes de 434, 463, et 504 nm respectivement. De plus, une vérification sur les effets bathochrome et hypsochrome a été effectuée. Aucun changement important n'a été observé pour qu'une discussion approfondie ne soit élaborée à ce sujet, l'écart maximal étant de ± 1 nm. Par contre, il est intéressant de noter la variation des rapports d'intensité de ces trois bandes.

Les rapports d'absorbances relatives normalisées ont donc été calculés et portés au tableau 12.

Tableau 12. Absorbances des principales bandes des spectres UV-Visibles, pour la pâte PTM non-blanchie traitée avec les mercaptans

Produits	A434	A463	A504	A463/ A504	A463/ A434	A504/ A434	% perte blancheur
3-mercapto-1,2 propanediol	.257	.440	.399	1.103	1.712	1.553	75.70
1-dodécane-thiol	.269	.482	.448	1.076	1.792	1.665	69.30
Acide thiosalicylique	.312	.634	.602	1.053	2.032	1.929	103.50
Acide thiolacétique	.356	1.039	1.004	1.035	2.919	2.820	97.40
PTM Épinette/Sapin + UV	.271	.445	.397	1.121	1.642	1.465	
PTM Épinette/Sapin	.212	.264	.225	1.173	1.245	1.061	
PTM Peuplier	.362	.530	.436	1.216	1.464	1.204	

A la suite de l'analyse de ce tableau, une relation entre les % *stabilisation* et les rapports d'absorbance pour les différents réactifs a pu être établie, alors que nous n'avons pu faire la même chose avec le % *Perte de blancheur*. En effet, le % *Stabilisation* ne varie pas comme le fait le % *Perte de blancheur*. Pour les valeurs de % *Perte de blancheur* de 75.70, 69.30, 103.50 et 97.40, nous obtenons respectivement les % *Stabilisation* de -2.87, -6.71, -8.30 et -20.13. Nous observons à la figure 30 qu'une diminution de l'efficacité du 3-mercapto-1,2 propanediol à l'acide thiolacétique est accompagnée d'une augmentation des rapports d'absorbance A_{504}/A_{434} et A_{463}/A_{434} , lorsque nous évaluons l'efficacité du produit en terme de % *Stabilisation*.. Une diminution du rapport A_{463}/A_{504} implique que l'absorbance à 504 nm augmente plus rapidement que celle à 463 nm, et donc que l'effet des agents de blanchiment sur les feuilles traitées est ressentie surtout au niveau de la bande située à 504 nm. Toutefois notre travail ne nous permet pas de spécifier quel type de structure chimique nous avons attaqué, étant donné la complexité de la molécule de lignine.

La différence des spectres d'une feuille de bois mou irradiée par rapport à une non-irradiée se manifeste au niveau des intensités d'absorbance de ces derniers. Lorsqu'une feuille de bois mou est irradiée, on observe une augmentation nette des bandes d'absorbances à 463 et 504 nm par rapport à celle située à 434 nm.. Ceci est observé par l'augmentation des rapports d'absorbances A_{463}/A_{434} et A_{504}/A_{434} . Il ne nous semblerait hasardeux d'établir la prédominance de la qualité du calcul du % *Stabilisation* par rapport au % *Perte de blancheur* à partir de ces résultats. La réalité, cependant doit-être représentée par une valeur se situant entre celles obtenues à partir de ces deux concepts constituant les cas limites.

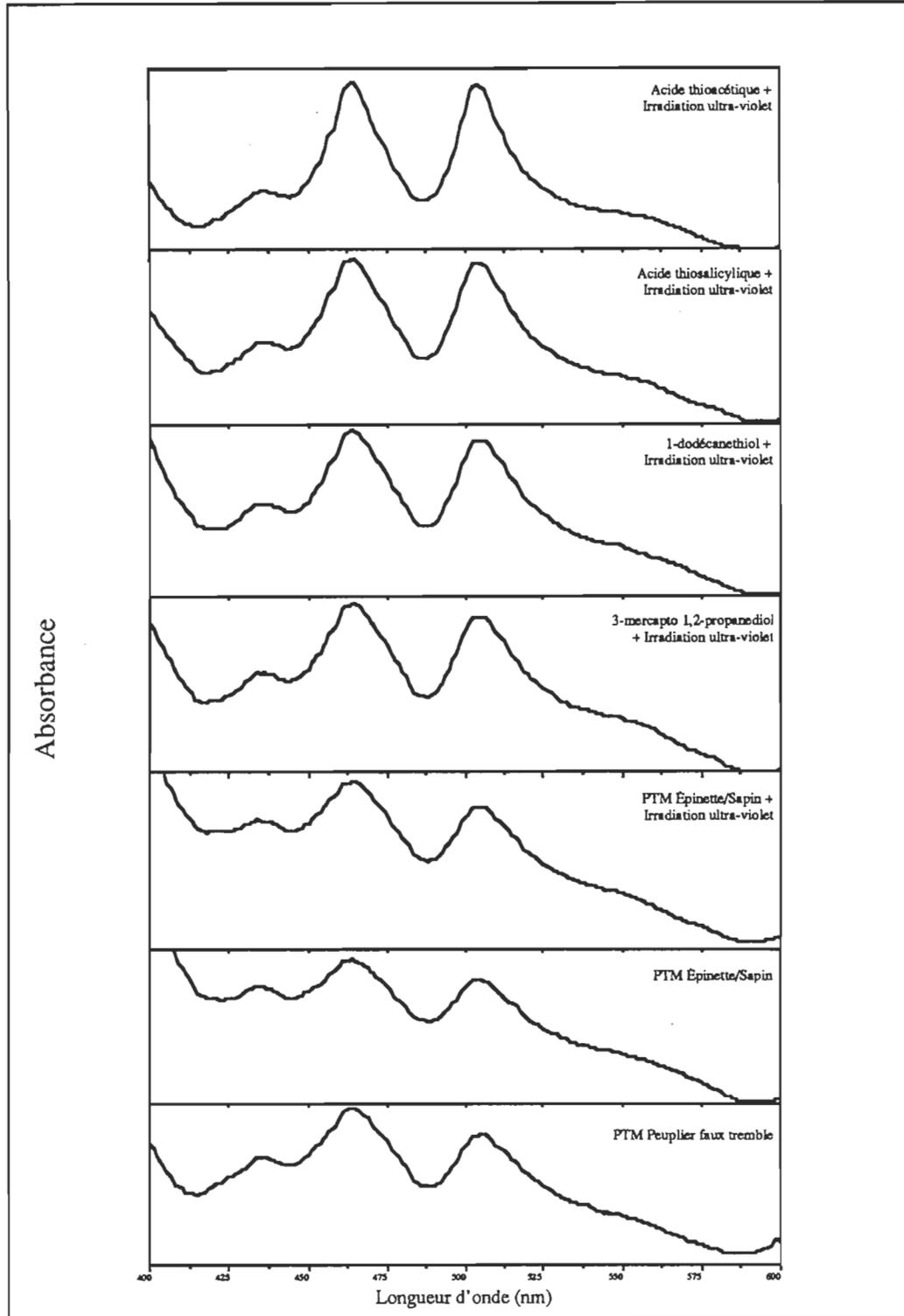


Figure 30. Le graphique illustrant les spectres UV de la pâte traitée aux mercaptans et vieillie.

EN RÉSUMÉ:

Les conditions optimales sont aussi les plus simples. Le meilleur mercaptan employé fut le 1-dodécane-thiol, avec un taux d'addition de 12 %, une température de réaction de 25 °C, (pièce) un temps de réaction de 15 min. et un pH du milieu réactionnel non-ajusté. Nous avons aussi présenté quelques hypothèses relativement aux mécanismes de blanchiment produit par le 1-dodécane-thiol, sans toutefois établir avec certitude la complexité et le nombre de celles-ci. Il ne nous semble pas possible d'établir de conclusions sur les mécanismes impliqués dans le phénomène d'inhibition en lui-même. Nous avons omis de parler du % *Stabilisation*, car celui-ci nous paraissait inadéquat pour exprimer les résultats obtenus et la notion d'inhibiteur de la réversion de la couleur. De plus nous avons noté une certaine difficulté à obtenir des résultats reproductibles par manque de fiabilité et de rigueur de la méthode d'analyse employée. Il s'agit en l'occurrence de la mesure de la réflectance à longueur d'onde fixe, avec l'aide d'un spectrophotomètre. L'étude spectroscopique nous permet d'établir une relation entre le % *Stabilisation* et les rapports d'absorbances obtenus à partir de la pâte traitée avec différents réactifs, ce qui fut impossible avec le % *Perte de blancheur*.

La prochaine étape sera d'utiliser les conditions optimales sur de la pâte thermomécanique (UQTR) et chimico-thermomécanique (Donohue, Matane), non-blanchie. Par la suite nous essayerons quelques dérivés du 1-dodécane-thiol sur ces pâtes. En dernier lieu nous ferons une brève étude de l'application des mercaptans et de leurs dérivés sur la pâte thermo-mécanique blanchie au peroxyde d'hydrogène.

Section 4. Deuxième partie

4.1. La comparaison de l'effet du traitement avec les mercaptans, entre la pâte thermomécanique (UQTR) et chimico-thermomécanique (Donohue, Matane), non-blanchies

Avant d'entrer de plein fouet dans les expériences de comparaison des deux types de pâtes, envers le traitement aux mercaptans, il nous est venu à l'idée de vérifier l'influence de la qualité de la filtration sur les résultats à obtenir. Ceci fera l'objet de la prochaine section (5.1.1) avec de la pâte thermomécanique (UQTR).

4.1.1. L'étude de l'influence de la filtration sur les résultats

Cette série d'expérience fut répétée deux fois pour nous assurer de la reproductibilité des résultats obtenus. La figure 31 illustre l'essentiel de ceux-ci. Nous avons présenté le graphique de la blancheur ISO, en fonction de la coordonnée L^* afin de clarifier la présentation des résultats.

La première fois que l'expérience fut tentée, le contrôle obtint une blancheur ISO de 59.02 ($L^*= 88.20$) avant vieillissement et 56.04 ($L^*= 87.50$) après vieillissement, pour la pâte servant à la série d'expérience n'utilisant pas la filtration. La pâte ayant servi à la série d'expériences avec filtration, obtint une blancheur ISO de 59.04 ($L^*= 88.29$) avant vieillissement et de 56.44 ($L^*= 87.50$) après celui-ci. La pâte traitée, quant à elle, fut respectivement d'une blancheur ISO de 59.44 ($L^*= 88.50$) et de 60.38 ($L^*= 89.03$). Après une exposition aux rayons UV, les blancheurs obtenues furent, dans le même ordre que précédemment, de 57.94 et de 58.39. Il en résulte un gain de blancheur de 1.34 lorsqu'il y a filtration et de 0.42 dans le cas contraire. Nous avons donc une contribution favorable de la filtration sur le blanchiment de la pâte. Ceci peut être le résultat de deux facteurs probables. Soit en premier lieu, d'une augmentation de l'efficacité de la réaction de blanchiment causée par une pénétration et une circulation améliorée du mercaptan dans la pâte dans le cas où il y a filtration. Car dans ce cas, le mercaptan doit traverser le matelas fibreux sur une distance appréciable, par l'effet d'entraînement du liquide. L'autre possibilité serait une variation de la mesure optique causée par une différence d'indice de réfraction produite par le dépôt de mercaptan sur la surface de la feuille lorsqu'il n'y a pas de filtration. Une étude ultérieure sur la quantité de mercaptan recueilli dans le liquide résiduaire, après filtration pourrait nous être utile pour confirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

Le % *Perte de blancheur* est de 36.24 (32.86 basé sur L^*) lorsque nous n'avons pas filtré et lavé la pâte et de 25.00 (-12.66 basé sur L^*) dans le cas contraire. Cette dernière valeur est identique à celle trouvée dans l'optimisation du taux d'addition du mercaptan, pour 12 % de produit ajouté. La filtration favorise les résultats concernant le % *Perte de blancheur*. La coordonnée b^* avant vieillissement est de 13.81 pour le contrôle et de 13.42 pour la pâte traitée filtrée ou non. Comme nous avons une différence dans la blancheur ISO et que celle-ci ne s'est pas retrouvée dans la coordonnée b^* , nous devons donc affirmer que la blancheur ISO n'est pas adéquate pour mesurer le non-jaunissement de la feuille. Autrement dit, la blancheur ne peut être reliée au jaune. Cette différence est cependant notée pour la coordonnée L^* , avec une valeur de 87.97 pour la pâte non-filtrée contre 88.39 dans le cas contraire, ce qui montre une meilleure discrimination des résultats (rappelons-nous que tout dépend de la longueur d'onde utilisée pour la mesure optique). Les coordonnées a^* sont toujours toutes aussi fluctuantes et nous en ferons abstraction.

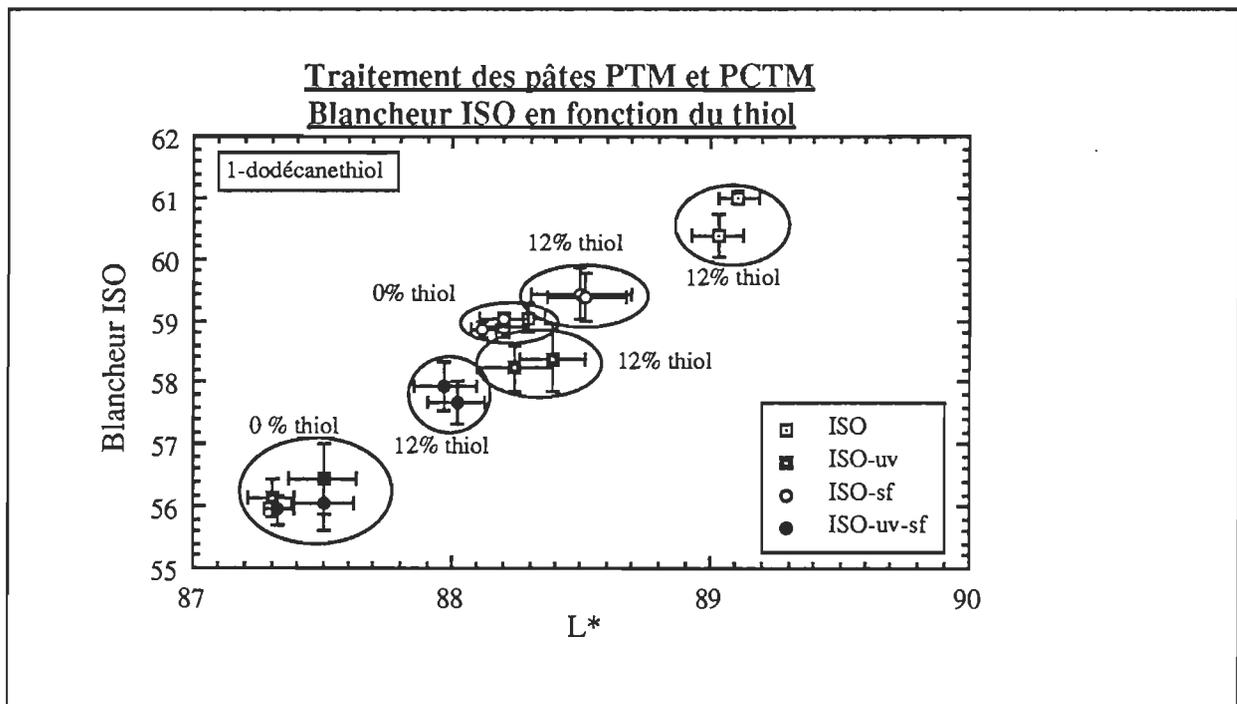


Figure 31. Le graphique de la blancheur ISO en fonction de L^* , pour l'étude de l'effet de la filtration sur les résultats (sf= sans filtration).

Lorsque nous avons repris l'expérience afin de nous assurer de la reproductibilité des résultats, nous avons observé les mêmes tendances. Nous avons relevé une fluctuation des résultats plus intense dans le cas où une filtration fut employée pour tous les paramètres, à l'ex-

ception du *% Perte de blancheur*. Ceci peut être explicable par le fait que la force de filtration puisse être inconstante, comme nous l'avons déjà mentionné auparavant. L'exception retrouvée est quant à nous attribuée à l'effet des fluctuations rencontrées dans les calculs, qui ne tiennent pas compte des écarts-types rencontrés.

En conséquence, nous opterons pour la filtration et le lavage de la pâte dans les expériences futures puisqu'il y a amélioration des résultats. Nous garderons cependant en tête que la filtration produit de légères fluctuations dans ceux-ci.

4.1.2. Comparaison de l'efficacité des mercaptans

Nous avons répété deux fois cette série d'expérience pour nous assurer de la validité des résultats obtenus, avec de la pâte non-blanchie. La figure 32 illustre l'essentiel des résultats obtenus pour les deux séries d'expériences, l'identification en minuscule correspondant à la deuxième pour chacun des produits.

Pour la pâte PTM non-vieilli, le contrôle possède un degré de blancheur ISO de 59.23 et de 59.25 ($L^* = 88.35$ et 88.39), pour les deux séries d'expériences. Dans le même ordre, le produit A obtint une blancheur ISO de 59.62 et 59.64 ($L^* = 88.69$ et 88.61); le produit B, 60.62 et 61.10 ($L^* = 89.04$ et 89.18); le produit D, 60.27 et 60.46 ($L^* = 89.04$ et 89.17) et le produit F, 59.60 et 59.58 ($L^* = 88.60$ et 88.49). Nous remarquerons une constance des résultats selon que nous nous préoccupions des valeurs de blancheur ISO trouvées à partir de la première ou de la deuxième série d'expériences. Seul le produit B présente une fluctuation importante de 0.48 degré, mais qui est toutefois atténuée par le fait que la valeur de 60.62 possède un écart-type supérieur (0.38) à celle de la blancheur de 61.10 (pour un écart-type de 0.18). En générale les valeurs obtenus sont très près les unes des autres pour un produit donné. Dans la première série d'expérience l'ordre croissant du gain de blancheur ISO est donc le suivant: F (0.37) < A (0.39) < D (1.04) < B (1.39). Pour la deuxième série d'expérience, cette ordre croissant du gain de blancheur est conservée: F (0.33) < A (0.39) < D (1.21) < B (1.85). Nous remarquerons une nette amélioration des résultats obtenus pour l'acide thiolacétique dans les conditions utilisées dans ces séries d'expériences. L'accroissement du taux d'addition semble être le facteur qui a permis cette amélioration, puisque celui-ci fut le plus déterminant lors de l'optimisation des conditions de réaction. Le 1-dodécane-thiol est le réactif produisant le gain de blancheur supérieur aux autres.

Lorsque nous vieillissons la pâte, nous trouvons, dans l'ordre, une blancheur de 56.35 et de 56.50 ($L^* = 87.40$ et 87.43) pour le contrôle, de 56.80 et 56.45 ($L^* = 87.72$ et 87.55)

pour le réactif A, de 58.16 et 58.39 ($L^* = 88.32$ et 88.35) pour le réactif B, de 56.98 et 57.74 ($L^* = 88.00$ et 88.26) pour le réactif D et enfin de 56.90 et 57.35 ($L^* = 87.71$ et 87.78) pour le réactif F. Nous observons donc l'ordre décroissant du % *Perte de blancheur* suivant, les données basées sur L^* étant présentées entre guillemet: A (84.38 et 101.83; "66.32 et 87.50") > F (80.90 et 69.10; "67.37 et 63.54") > D (78.13 et 54.91; "36.84 et 13.54") > B (37.15 et 31.27; "3.16 et 4.17"). Donc à partir de cette suite nous pouvons conclure que le 1-dodécane-thiol demeure le meilleur réactif employé et que l'acide thiolacétique a augmenté d'efficacité avec l'élévation du taux d'addition des mercaptans.

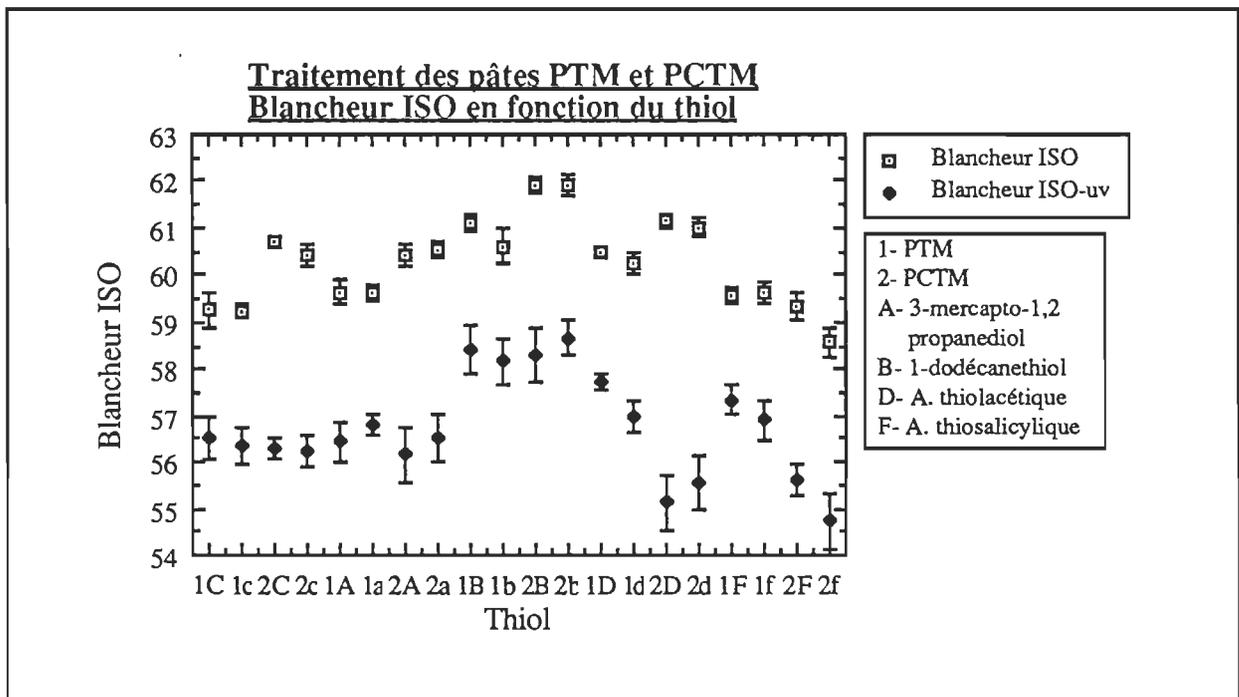


Figure 32. Le graphique de la blancheur ISO en fonction du traitement aux mercaptans pour la pâte PTM et PCTM

Toujours pour la même pâte, les coordonnées b^* avant vieillissement sont, pour le contrôle de 12.85 et 12.89, pour le produit A de 13.11 et 12.99, pour le produit B de 12.64 et 12.49, pour D de 13.05 et 13.10 et F de 12.95 et 12.77. L'ordre croissant de cette coordonnée est donc $B < \text{contrôle} < F < D < A$, pour la première série d'expérience et $B < F < \text{contrôle} < A < D$. Nous remarquons que ces suites croissantes ne sont pas identiques. Cela provient du fait que nous ne tenons pas compte des écarts-types qui nous donne des résultats se chevauchant sans avoir une valeur centrale identique. Ce phénomène est illustré à la figure 33 qui montre les résultats obtenus pour les coordonnées a^* et b^* pour la deuxième série d'expériences. Nous pouvons voir, en tenant compte des barres d'erreur sur le graphique, que la coor-

donné b^* du produit 1D est incluse dans celle du produit 1A et que ce dernier est compris dans l'intervalle du contrôle-1. Encore une fois nous ne pouvons observer que les tendances prises par les différents types de traitement, et il est dangereux de s'arrêter uniquement sur une valeur précise et ponctuelle représentant la moyenne des résultats obtenus. Notons sans insister que la coordonnée a^* est de valeur positive dans l'ensemble des résultats.

Lorsque nous vieillissons la pâte, les mêmes types de recouvrements des barres d'erreur sont présent. La coordonnée b^* pour le contrôle est de 13.82 pour les deux séries d'expériences. Les valeurs de b^* pour le produit A sont, toujours dans le même ordre, de 13.97 et 14.05; les valeurs obtenues pour le produit B est de 13.62 et 13.60; pour le produit D, de 13.96 et 14.24 et pour F de 13.89 et 13.63.

Selon cette coordonnée, le produit le plus efficace pour préserver la blancheur est toujours le 1-dodécane-thiol, alors que l'acide thiolacétique arrive bon dernier. En deuxième place se situe l'acide thiosalicylique, ce qui semble étonnant étant donné son % *Perte de blancheur* qui est plus élevé que l'acide thiolacétique.

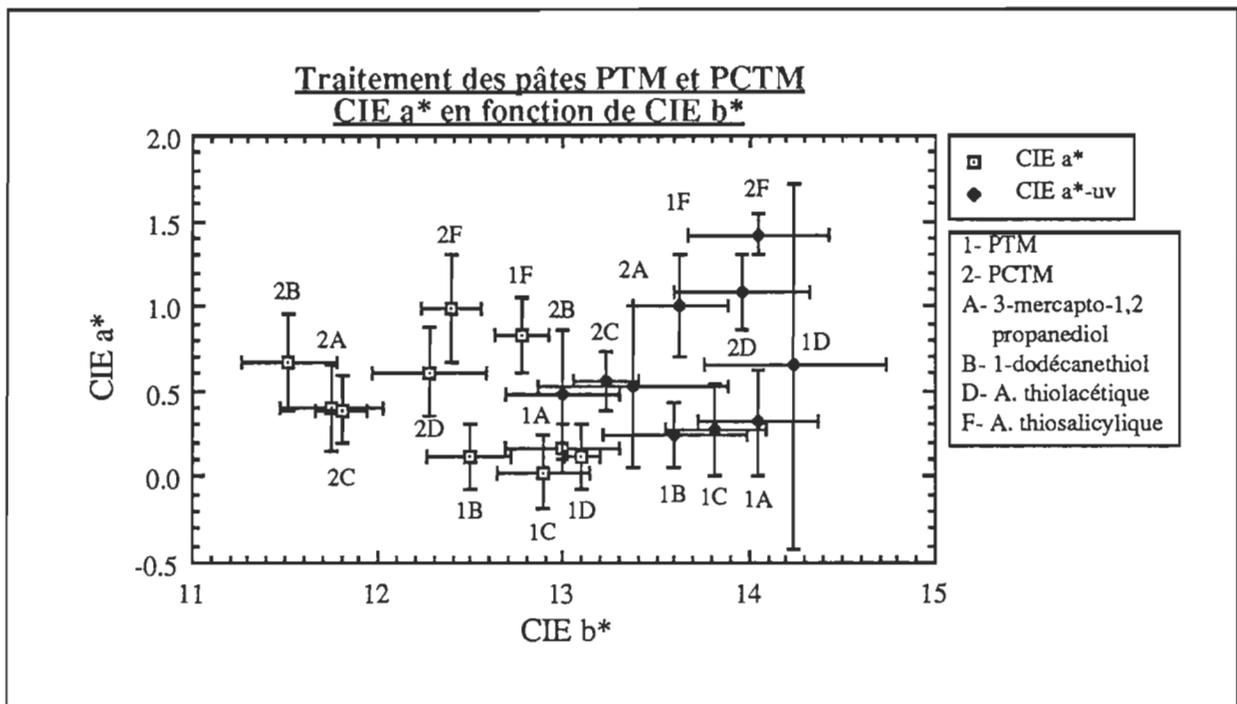


Figure 33. Le graphique de a^* en fonction de b^* , pour la pâte PTM et PCTM traitée aux mercaptans

Nous nous attarderons maintenant sur les résultats obtenus avec la pâte chimico-thermo-mécanique.

Le degré de blancheur ISO pour le contrôle de cette pâte avant le vieillissement et de 60.42 ($L^* = 88.51$) pour la première série d'expérience, et de 60.69 ($L^* = 88.55$) pour la deuxième. En conservant toujours cette ordre de présentation, nous obtenons pour la pâte non-vieillie, avec le produit A, une blancheur de 60.53 et 60.40 ($L^* = 88.70$ et 88.34); pour le produit B, 61.90 et 61.92 ($L^* = 89.06$ et 89.06); pour le produit D, 61.01 et 61.16 ($L^* = 89.19$ et 88.96), puis pour le produit F, 58.57 et 59.32 ($L^* = 87.70$ et 88.14). Nous retrouvons donc dans l'ordre croissant du gain de blancheur les produits suivants: F (-1.85 et -1.37) < A (0.11 et -0.29) < D (0.59 et 0.47) < B (1.48 et 1.23). Nous voyons que l'acide thiosalicylique est nettement néfaste avant même le vieillissement de la pâte et davantage que lors de son utilisation avec la pâte TMP. Le 1-dodécane-thiol demeure toujours le produit donnant le gain de blancheur maximale. Après vieillissement, le contrôle obtient les degrés de blancheur dans l'ordre habituel, qui sont de 56.24 et 56.32 ($L^* = 87.18$ et 87.10). Pour le produit A, nous retrouvons les valeurs de 56.54 et 56.16 ($L^* = 87.43$ et 86.98); pour le produit B, 58.67 et 58.31 ($L^* = 88.15$ et 87.98); pour le produit D, 55.56 et 55.20 ($L^* = 87.14$ et 86.75) et pour F, 54.72 et 55.61 ($L^* = 86.60$ et 87.07). Les écarts entre les valeurs pairées sont causées par des problèmes de fluctuation de la lampe solaire, qui commençait à être vieillote. Nous profitons de cette remarque pour indiquer l'influence possible de la chaleur sur le degré de vieillissement des feuilles, en rapport avec les fluctuations du flux lumineux de la lampes. Nous obtenons donc les % *Perte de blancheur* suivant, selon leur ordre habituel et décroissant pour la première série d'expériences: F (136.36; "143.61") > D (116.27; "103.00") > A (92.82; "81.20") > B (41.87; "27.07"). La deuxième série nous donne la suite suivante: D (127.46; "165.52") > F (116.25; "102.07") > A (103.66; "108.28") > B (54.46; "39.31"). Nous avons des problèmes de reproductibilité avec les produit D et F, cependant les tendances générales demeurent les mêmes. Le 1-dodécane-thiol est toujours notre meilleur réactif.

Les valeurs des coordonnées b^* sont les suivantes, avant vieillissement: contrôle, 12.02 et 11.80; pour A, 12.10 et 11.75; pour B, 11.52 et 11.52; pour D, 12.71 et 12.27 puis pour F, 12.26 et 12.39. Nous voyons que seul le 1-dodécane-thiol possède une valeur de b^* inférieure au contrôle. Après vieillissement nous avons: contrôle 13.45 et 13.23; pour A, 13.60 et 13.37; pour B, 12.83 et 12.99; pour D, 14.10 et 13.96, puis pour F, 14.03 et 14.05. Le 1-dodécane-thiol est le produit permettant d'avoir une valeur de b^* inférieur au contrôle, après vieillissement.

EN RÉSUMÉ

Nous observons que les gains de blancheur sont supérieurs pour la pâte PTM que la pâte PCTM dans tout les cas, sauf dans la première série pour le 1-dodécane-thiol. Cela est normale puisque les structures chimiques de ces deux types de pâte diffèrent, la deuxième étant sulfonée. De même, les % *Perte de blancheur* sont inférieures pour la pâte PTM que PCTM. Cependant, l'observation du graphique de a^* en fonction de b^* (fig. 29) nous montre que le jaune est inférieur pour la pâte PCTM que PTM avant et après vieillissement. Nous voulons mentionner dès maintenant, qu'il est connu que les groupements chromophores formés durant le vieillissement sont différents selon les types de pâte utilisés (145).

4.2. L'utilisation de dérivés du 1-dodécane-thiol

Nous avons vu, d'après des études menées par Schmidt et Heitner (143), que le 3-mercapto-1,2 propanediol inhibait la réversion de la couleur par un mécanisme principalement relié à la diminution de la diffusion d'oxygène moléculaire dans l'environnement des groupement sensible au rayonnement UV. Dans l'espoir de vérifier cette hypothèse par des méthodes plus simple que la photolyse éclairée, nous avons tenté l'utilisation de dérivé du 1-dodécane-thiol. En effet les propriétés surfactantes de cette longue chaîne, pourraient faire en sorte que ce mercaptan puisse agir sur la pâte, comme le 3-mercapto-1,2 propanediol. Nous avons donc voulu prendre des produits moins actifs que le 1-dodécane-thiol, face à leur propension à donner des hydrogènes radicalaires. Ces dérivés sont le 1-dodécane-ol (G), le dodécylacétate (H) et le dodécylamine (J). La figure 34, illustre les résultats obtenus pour la blancheur ISO en fonction du produit utilisé.

Nous observons, pour le contrôle de la pâte PTM non-blanchie avant vieillissement, une valeur de la blancheur ISO de 59.26 ($L^* = 88.36$). Pour le traitement de la pâte avec le produit G, nous obtenons une valeur de 62.47 ($L^* = 89.62$); pour le produit H, une valeur de 61.05 ($L^* = 89.10$) et pour le produit J, une valeur de 50.82 ($L^* = 85.46$). Nous retrouvons donc dans l'ordre précédent, des gains de blancheur ISO de 3.21, 1.79 et -8.44.

Le noircissement produit par le dodécylamine peut paraître surprenant. Nous avons déjà vu que les amines produisaient souvent un tel noircissement de la pâte (114). Nous croyons qu'une réaction de cyclisation peut survenir pour refermer des cycles aromatiques déjà ouvert ou pour créer de nouveaux cycles à 5 ou 6 carbones (ex.: synthèse de la pyridine de Hantzsch à partir d'une β -diester, la synthèse de la β -picoline à partir de l'acroléine). La chimie des amines

est très complexe et implique plusieurs types de réarrangements moléculaires conduisant à des produits hautement conjugués pouvant absorber la lumière.

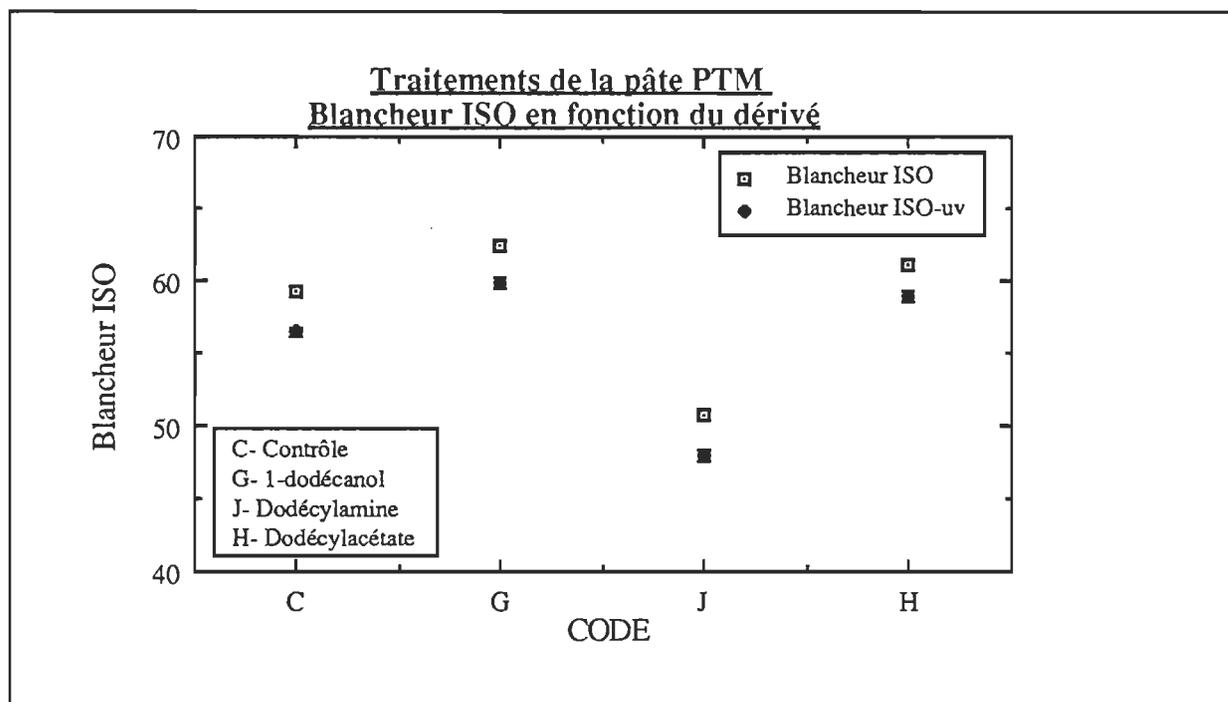


Figure 34. Le graphique de la blancheur ISO en fonction du dérivé utilisé sur de la pâte PTM non-blanchie.

D'autre part, la grande réactivité des produits G et H, nous semble tout aussi étrange que celle de l'amine J. En fait, pour le 1-dodécanol, nous avons prévu une activité plus faible que celle du 1-dodécanethiol, parce que nous pensons que les réactions nucléophiles pouvaient être prédominant avec la donation d'hydrogène radicalaire. Rappelons-nous que les mercaptans sont des meilleurs nucléophiles et des agents donneurs d'hydrogènes radicalaires plus puissant que leur dérivés alcooliques. Alors, nous devons postuler que la plus grande réactivité du 1-dodécanol puisse être expliqué par deux hypothèses:

1- L'alcool, possédant un groupement terminal plus réactif vis-à-vis les réactions d'oxydo-réduction, procède par ce mécanisme pour réduire les groupements chromophores donnant la couleur de la pâte, avant le vieillissement.

2- L'alcool, possédant une réactivité supérieure pour créer des liaisons hydrogènes, peut s'infiltrer plus facilement dans la pâte, pour s'y accrocher et favoriser les réactions sur les sites actifs de la fibre. Pour la même raison, la diminution de la diffusion de l'oxygène pourrait être affectée par la plus grande quantité de produit à la surface des sites actifs de la fibre.

La difficulté pour nous est d'expliquer la réactivité du dodécylacétate. En principe celui-ci est assez inerte, à moins qu'il ne soit lui-même le site privilégié d'attaque nucléophile de la part de groupements non-identifiés appartenant à la pâte.

Après vieillissement de la pâte nous observons un degré de blancheur ISO de 56.42 ($L^*= 87.44$) pour le contrôle, de 59.93 ($L^*= 88.92$) pour le composé G, de 58.91 ($L^*= 88.50$) pour le composé H et de 47.92 ($L^*= 84.92$) pour le composé J. Ceci nous amène à calculer des % *Perte de blancheur* qui sont respectivement de -23.59 (-60.87 basé sur L^*) pour le produit G, de 12.32 (-15.22 basé sur L^*) pour le produit H et de 399.30 (373.91 basé sur L^*) pour le produit J.

Nous avons donc une amélioration des résultats des % *Perte de blancheur* avec les dérivés, à l'exception du dodécylamine. Le graphique illustré à la figure 35, présente les résultats obtenus pour les coordonnées a^* et b^* .

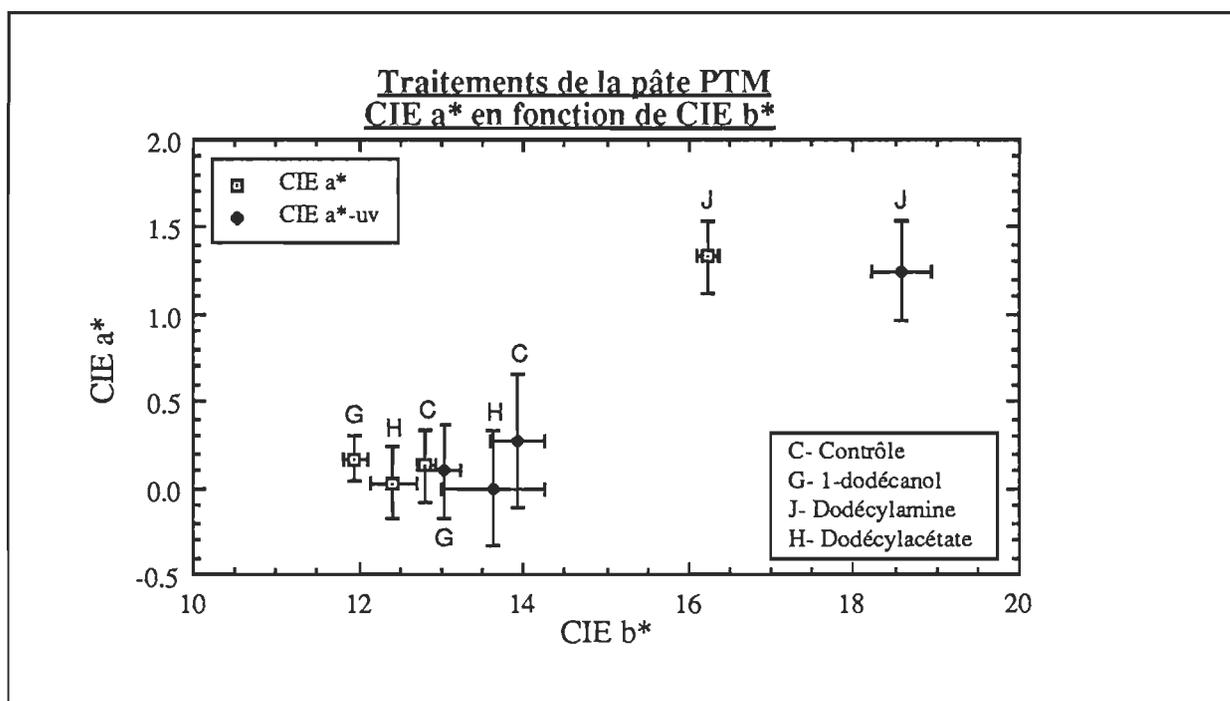


Figure 35. Le graphique de la coordonnée a^* en fonction de la coordonnée b^* , pour la pâte PTM non-blanchie traitée avec les dérivés.

Nous voyons d'après ce graphique que la coordonnée a^* est sensiblement la même pour les pâtes traitées avec les produits G et H, et le contrôle, avant et après vieillissement. Seul la pâte traitée avec le dodécylamine fait figure à part avec une valeur de a^* de 1.25 avant et après

vieillissement, contre une valeur moyenne de 0.25 pour les autres types de pâtes. Il s'agit de la première expérience effectuée permettant une analyse sérieuse de ce paramètre. Pour la coordonnée b^* , nous retrouvons les valeurs avant vieillissement de 12.82 pour le contrôle, de 11.95 pour la pâte traitée avec le produit G, une valeur de 12.42 pour le produit H et de 16.23 pour le produit J. Après vieillissement, nous avons, dans le même ordre, des valeurs de 13.92, 13.03, 13.64 et 18.59.

EN RÉSUMÉ

L'utilisation du 1-dodécanol et du dodécylacétate améliore nettement les résultats obtenus sur tout les paramètres étudiés, par rapport à ceux des mercaptans. Les mécanismes impliqués ne peuvent être circonscrit avec précision et nous ne pouvons pas établir de relation entre la diminution de la réversion et celle de la diffusion de l'oxygène puisque les bons résultats du dodécylacétate viennent brouiller les cartes. En effet, ce dernier devait, selon notre hypothèse, être de qualité égale ou inférieure au 1-dodécane-thiol. Enfin, les propriétés d'oxydo-réduction du dodécanol et la possibilité de créer des ponts hydrogène plus puissants que le 1-dodécane-thiol sont les hypothèses postulées par nous, pour expliquer sa grande réactivité. De plus nous ne savons pas comment les bons *% Perte de blancheur* peuvent-être reliés aux gains de blancheur. Ceux-ci se seraient-ils conservés après vieillissement ?

4.3. Comparaisons de la pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, employant les mercaptans et leurs dérivés.

Cette dernière partie clos la série d'expériences que nous avons effectué. Nous avons employé la pâte thermomécanique produite à l'Université du Québec à Trois-Rivières, et nous l'avons traitée avec tous les mercaptans et les deux meilleurs dérivés trouvés dans la partie précédente. Nous avons fait répéter par une équipe indépendante les expériences utilisant le 1-dodécane-thiol, le dodécylacétate et le 1-dodécanol, afin de nous assurer des bons résultats obtenus.

Nous regarderons en premier lieu les résultats que nous avons recueilli. La figure 36 illustre ces derniers, pour ce qui a trait à la blancheur ISO en fonction des produits.

Nous obtenons une valeur de la blancheur ISO de 62.26 ($L^* = 90.89$) pour le contrôle avant vieillissement. La valeur initiale de la blancheur nous semble basse. Ce résultat est très facilement expliquée par le peu de peroxyde résiduel retrouvé lors de cette série d'expériences. En effet nous savons que cela conduit à un noircissement de la pâte blanchie (140). Nous obte-

nons respectivement les valeurs de 67.68 ($L^* = 92.58$), 68.80 ($L^* = 93.33$), 66.82 ($L^* = 92.04$), 68.13 ($L^* = 92.08$), 73.87 ($L^* = 94.44$) et 72.01 ($L^* = 93.76$) pour la pâte traitée avec les composés A, B, D, F, G et H et non-vieillie. Ces résultats nous conduisent à l'obtention de la série croissante des gains de blancheur ISO suivante: D (4.56) > A (5.42) > F (5.87) > B (6.54) > H (9.75) > G (11.61). Ces résultats sont impressionnants et démontrent une très nette augmentation de l'efficacité des produits employés lorsque nous avons au préalable blanchi la pâte. Les gains de blancheur sont supérieurs à celui obtenu par le blanchiment au peroxyde. De plus nous remarquons une augmentation de l'efficacité de l'acide thiosalicylique pour la pâte PTM blanchie, comparativement à la pâte PTM non-blanchie. Les composés les plus efficaces demeurent les dérivés du 1-dodécane-thiol, ainsi que ce dernier.

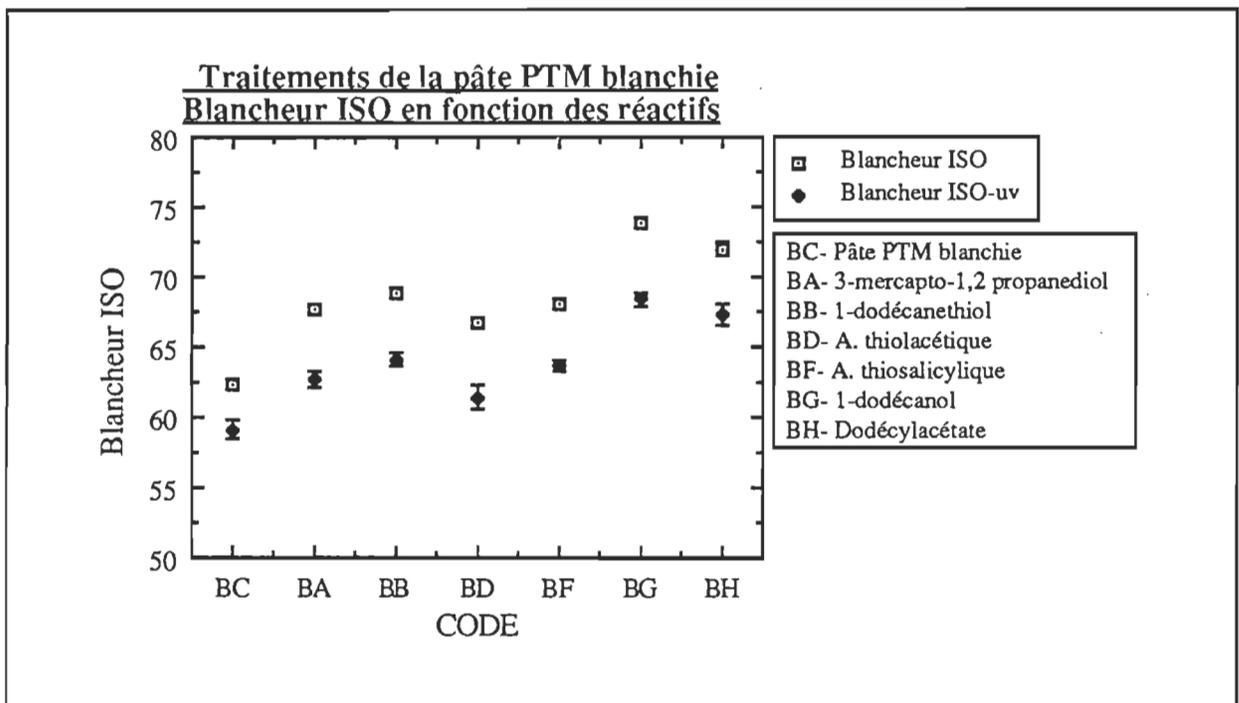


Figure 36. Le graphique de la blancheur ISO en fonction des produits employés avec la pâte PTM blanchie au peroxyde

Nous pensons que ces résultats sont attribuables au fait que le blanchiment au peroxyde produit une dégradation des macromolécules superficielles de la fibre, ce qui favorise l'action des réactifs. De plus, il est évident que le blanchiment au peroxyde transforme certains chromophores colorés et d'autres molécules susceptibles de le devenir, pour ainsi devenir réactifs vis-à-vis les agents inhibants la réversion. Nous avons un champs d'étude très vaste qui s'ouvre, par l'étude des mécanismes et molécules impliquées dans ces phénomènes. Ces étu-

des pourraient peut-être menées à l'éclaircissement des mécanismes de la réversion et contribuer à l'inhibition totale de celle-ci.

Après le vieillissement de la pâte, le contrôle prend une valeur de blancheur ISO, de 59.07 ($L^* = 89.62$), alors que les produits A, B, D, F, G et H prennent respectivement les valeurs suivantes: 62.68 ($L^* = 90.83$), 64.09 ($L^* = 91.69$), 61.37 ($L^* = 90.17$), 63.60 ($L^* = 90.67$), 68.42 ($L^* = 92.94$) et 67.38 ($L^* = 92.40$). Ces résultats nous permettent de calculer les % *Perte de blancheur* suivants, citées dans l'ordre décroissant avec les données basées sur L^* entre guillemets: D (27.89; "56.70") > A (-13.17; "4.72") > F (-42.01; "17.32") > B (-57.37; "-63.00") > H (-160.5; "-118.90") > G (-193.10; "-161.42"). Ces résultats sont eux aussi étonnant par leur amplitude, mais un coup d'oeil attentif nous permet de comprendre que ceux-ci sont dû aux gains de blancheur élevés que nous avons pu observer.

Le 1-dodécanol est le meilleur produit permettant de conserver la blancheur du contrôle et le dodécylacétate tout comme le 1-dodécaneithiol demeurent toujours les produits les plus efficaces.

La figure 37, illustre les résultats obtenus pour les coordonnées a^* et b^* .

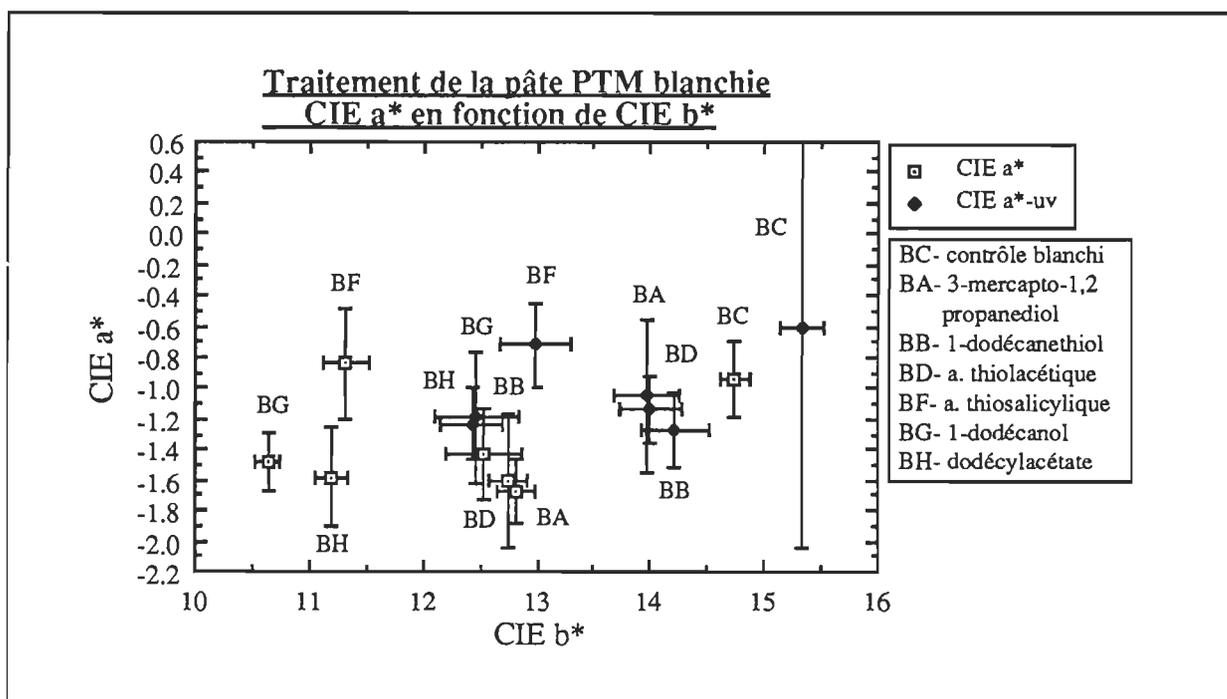


Figure 37. Le graphique de la coordonnée a^* en fonction de la coordonnée b^* , pour la pâte PTM blanchie traitée avec les mercaptans et dérivés.

La pâte non-vieillie possède une coordonnée b^* de 14.74, ce qui est supérieur à tout ce que nous avons obtenu pour la pâte non-blanchie. Après vieillissement celle-ci grimpa à 15.33. Voici les résultats obtenus pour la pâte traitée, avec, entre parenthèses, les valeurs de b^* suite au vieillissement: pour A, nous avons 12.74 (13.96); pour B, 12.82 (14.21); pour D, 12.54 (14.00), pour F, 11.32 (12.98); pour G, 10.64 (12.47) et pour H, 11.20 (12.43). Selon cette coordonnée, les produits D, F, G et H permettent l'obtention d'une valeur de b^* inférieure au produit B avant et après vieillissement. Après vieillissement le produit A devient supérieur au produit B. Auparavant, le 1-dodécane-thiol était le mercaptan donnant les meilleurs résultats. Nous notons dans tous les cas une diminution de la coordonnée après le traitement chimique. Les réactifs G, H et F sont ceux qui se démarquent le plus d'entre les produits employés.

Si nous comparons les résultats obtenus dans la reprise des expériences, avec ceux que nous avons obtenus, nous voyons une légère diminution des gains de blancheur pour les dérivés et une augmentation pour le 1-dodécane-thiol. Nous avons pour B, 6.54 alors que nous retrouvons dans la deuxième série d'expériences une valeur de 8.03; pour G et H, nous avons respectivement 11.61 et 9.75 et nous retrouvons dans la deuxième série d'expériences les valeurs de 9.52 et 9.17. Les valeurs de b^* sont sensiblement les mêmes. Le *% Perte de blancheur* s'est amélioré pour le 1-dodécane-thiol, passant à -136.01 comparativement à -57.37. Les valeurs obtenus pour ce paramètre pour les produits G et H sont de -157.70 et -158.04, comparativement à -193.10 et -160.50. Ces petites différences pourraient être expliquées par le taux de peroxyde résiduel différent d'une expérience à l'autre. Malheureusement nous n'avons pas les données quantitatives permettant de le confirmer.

EN RÉSUMÉ

Les résultats obtenus pour la pâte PTM blanchie sont meilleurs que ceux de la pâte PTM non-blanchie. Le dodécylacétate et le 1-dodécane-thiol sont les réactifs permettant de conserver le plus la blancheur initiale du contrôle, tout en produisant les gains les plus importants. Le 1-dodécane-thiol est le meilleur des mercaptans utilisés, selon les résultats obtenus à partir de la blancheur ISO, alors que l'acide thiosalicylique lui est supérieur lorsque nous examinons la coordonnée b^* . La reprise des expériences améliorent le gain de blancheur et le *% Perte de blancheur*, pour le 1-dodécane-thiol. Les autres valeurs trouvées, autant pour le 1-dodécane-thiol que les dérivés, sont sensiblement les mêmes.

CHAPITRE 5. CONCLUSION

Nous concluerons avec les réserves s'imposant, dûes aux méthodes de cueillettes des données qui nous semblent d'une certaine imprécision, bien quelles soient reconnues et largement employées. Pour faire suite aux conclusions nous présenterons quelques idées d'expériences à mener pour compléter notre étude.

La principale conclusion que nous pouvons tirer de notre étude consiste en la diminution partielle de la réversion de la blancheur de pâte PTM et PCTM de sapin et d'épinette, ainsi que de la pâte PTM de sapin et d'épinette ayant subie un léger blanchiment au peroxyde, préalablement aux traitements avec les mercaptans. De plus, les dérivés du 1-dodécane-thiol furent plus efficace que ce dernier pour accomplir cette diminution de la réversion, à l'exception du dodécylamine pour les raisons que nous avons déjà énumérées.

Nous avons noté un gain de blancheur suite aux traitements chimiques, variant selon le type de mercaptan et de dérivés employés. Ce gain est très marqué pour la pâte PTM blanchie et supérieure à ceux obtenus pour la pâte PCTM et PTM non-blanchie. Les dérivés, à l'exception du dodécylamine, produisent les gains les plus élevés, suivi du 1-dodécane-thiol. Le noircissement produit par le dodécylamine peut paraître surprenant, mais nous avons déjà vu que les amines produisaient souvent un tel noircissement de la pâte (114). Nous croyons qu'une réaction de cyclisation peut survenir pour refermer des cycles aromatiques déjà ouvert ou pour créer de nouveaux cycles à 5 ou 6 carbones.

L'utilisation du 1-dodécane-thiol et du dodécylacétate améliore nettement les résultats obtenus sur tout les paramètres étudiés, par rapport à ceux des mercaptans. Les mécanismes impliqués ne peuvent être circonscrit avec précision et nous ne pouvons pas établir de relation entre la diminution de la réversion et celle de la diffusion de l'oxygène puisque les bons résultats du dodécylacétate viennent brouiller les cartes. En effet, ce dernier devait, selon notre hypothèse, être de qualité égale ou inférieure au 1-dodécane-thiol. Enfin, les propriétés d'oxydo-réduction du dodécane-thiol et la possibilité de créer des ponts hydrogène plus puissant que le 1-dodécane-thiol sont les hypothèses postulées par nous, pour expliquer sa grande réactivité. De plus nous ne savons pas comment les bons résultats de % *Perte de blancheur* peuvent être reliés aux gains de blancheur. Ceux-ci se seraient-ils conservés après vieillissement ?

Nous pouvons postuler que la plus grande réactivité du 1-dodécanol puisse être expliquée par deux hypothèses:

1- L'alcool, possédant un groupement terminal plus réactif vis-à-vis les réaction d'oxydo-réduction, procède par ce mécanisme pour réduire les groupements chromophores donnant la couleur de la pâte, avant le vieillissement.

2- L'alcool, possédant une réactivité supérieure pour créer des liaisons hydrogènes, peut s'infiltrer plus facilement dans la pâte, pour s'y accrocher et favoriser les réactions sur les sites actifs de la fibre. Pour la même raison, la diminution de la diffusion de l'oxygène pourrait être affectée par la plus grande quantité de produit à la surface des sites actifs de la fibre.

Il ne nous semble pas possible d'établir avec précision les mécanismes impliqués lors de l'inhibition de la réversion de la couleur. Retenons seulement, que les mercaptans possèdent de bonnes propriétés comme agent nucléophile et donneur d'hydrogène radicalaire. Cependant l'augmentation de la blancheur avant vieillissement, suite aux traitements avec les mercaptans, nous semble attribuable en partie, aux propriétés nucléophylophiles. En effet, l'augmentation de la concentration en NaOH pour fixer le pH, favorise l'attaque d'un nucléophile sur un groupement carbonyle pour mener à la formation d'un hémiacétal ou une addition sur un carbonyle α,β -insaturé (144). Cependant, l'addition de NaOH qui est un électrolyte puissant, peut favoriser les réactions d'oxydo-réduction en permettant une meilleure circulation des électrons. Un autre effet du NaOH qu'il ne faudrait surtout pas négliger, est sa propension à faire gonfler la fibre, en plus de transformer et dégrader sa structure générale donnant ainsi un meilleur accès aux sites réactifs pour le mercaptan. Il n'y a qu'une étude mécanistique qui pourra trancher dans ce fouilli de possibilité de réaction.

L'ordre croissant de l'efficacité de blanchiment et d'inhibition de la réversion suite aux expériences qui précèdent serait pour les meilleurs produits retenus:



Pour l'avenir

Dans le futur, nous devrions obligatoirement utiliser tous les moyens disponibles pour assurer une bonne cueillette des données. Il s'agirait en fait d'employer un spectrophotomètre UV-Visible capable de calculer les transformées de Fourier, et de mesurer l'absorption des feuilles sur une étendue allant de 250 à 700 nm.

Une étude des mécanismes d'inhibition à l'aide de la photolyse éclair permettrait d'élucider la part de diminution de la diffusion de l'O₂ dans la fibre. Une étude des structures chimiques, à l'aide de modèles, produisent lors du blanchiment initial provoquer par les mercaptans, permettrait de vérifier si cette structure est conservée suite au vieillissement. De là nous pourrions modifier le % *Stabilisation* établit par Cole (100) et améliorer la méthode de calcul de l'inhibition de la réversion. Quant à nous, nous considérons pour l'instant qu'il n'y à aucune méthode mathématique valable disponible, permettant un tel calcul.

Il serait intéressant d'optimiser les conditions de réactions pour tous les produits, indépendamment les uns des autres, avec la pâte PTM blanchie, la pâte PCTM non-blanchie et blanchie. Dans ce dernier cas, il n'y a encore rien de fait sur ce sujet. De plus, comme il semble que la longueur de la chaîne du 1-dodécane-thiol, lui procurant des propriétés surfactantes, il pourrait être intéressant d'employer d'autres mercaptans du même type, avec des chaînes plus courtes ou plus longues. Notons aussi que les propriétés surfactantes du 1-dodécane-thiol pourrait lui procurer des aptitudes pour le désencrage, si nous l'utilisons avec d'autres produits déjà reconnus.

Nous devrions reprendre les expériences avec un blanchiment en deux stades, au peroxyde, en faisant attention au peroxyde résiduel pour éviter le noircissement de la pâte. De plus, l'emploi d'un réacteur chimique permettrait un meilleur contrôle des conditions de réaction. Ce réacteur permettrait d'utiliser des mercaptans plus nocifs et plus réactifs que ceux que nous avons employés, des restrictions au niveau du matériel nous empêchant de le faire durant cette étude (les mercaptans sont très dangereux pour la santé et nécessite des précautions particulières). Il est aussi évident qu'il faut changer les méthodes de vieillissement, en utilisant un appareil du type Rayonnet. Cela permettrait un meilleur contrôle de la température et du flux lumineux des lampes.

Enfin, nous devrions vérifier les possibilités d'employer les réactifs dans une sauce de couchage, au lieu de les inclure dans un procédé de blanchiment.

Cette étude ouvre la voie à une série d'autres expériences intéressantes, tant pour des essais directes sur la pâte que par l'emploi des mercaptans et leurs dérivés avec des modèles pour des études mécanistiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. The Naturall Historie of C. Plinius Secundus, traduit par Holland, P., livre 13, chap. 27, Londres (1635)
2. Johnson, R., Library Journal, N-Y, 16: 241 (1891)
3. Herzberg, W., Chemische Industrie, 18: 476 (1895)
4. Cross, C.F., J. Soc. Arts, Londres 45: 684 (1897)
5. Dauze, P., Congrès International des Bibliothécaires, Paris, 1900, Procès verbaux et mémoires, pp. 227-231
6. Walton, R.P., "Causes and Prevention of Deterioration in Book Paper", Bull. N-Y Public Library, 1929; Paper Trade J., 89, 6: 53 (1929)
7. Klemm, P., Klimsch's Jahrbuch, Frankfurt A.M. Bd. 2: 32 (1901)
8. Schoeller, V., Wochbl. Papierfabr., 43: 3222, 3408, 3489, 3673, 3963, 4148, 4336 (1912)
9. Hitchens, A.B., Paper, 11 (24 juillet 1918)
10. Witz, G., Bull. Soc. (Rouen), 11: 188 (1883)
11. Herzberg, W., Wochbl. Papierfabr., 56, No.2: 35 (1925)
12. Edge, S.R.H. et Mackenzie, H.M., Proc. Tech. Sec. Paper Makers Assoc. Gt. Brit. and Ireland, 17, Partie 2: 437 (1937)
13. Richter, G.A., Ind. Eng. Chem., 27: 177, 432 (1935)
14. Köhler, S., Tek. Tid., 7: 49 (1935)
15. Lewis, H.F., Reineck, E.A. et Fronmuller, D., " The Fading of Groundwood by Light. I. A Study of the Relation Between the Variables in Sheet Formation and Fading.", Tech. Assoc. Papers Ser., 28: 157 (1945); Paper Trade J., 121, No. 8: 44, pp.76-80 (1945)
16. Spinner, I.H., "Brightness Reversion. A Critical Review with Suggestion for Further Research.", Tappi, Vol. 45, No.6 , pp. 495-514 (1962)
17. Kringstad, K., "Degradation of Wood and High-Yield Pulps by Light: A Survey of the Present State of Knowledge.", Tappi, Vol. 52, No. 6, pp. 1070-1074 (1969)
18. Nolan, P., Van den Akker, J.A. et Wink, W.A., "The Fading of Groundwood by Light: II. The Physical Mechanism of Fading.", Paper Trade J., 121. No. 11, PP. 33-37 (1945)
19. Van den Akker, J.A., Lewis, H.F., Jones, G.W. et Buchanan, M.A., Tappi, 32, No. 4: 187 (1949)

20. Klemm, P., Paper Makers Monthly J., 41, No.4: 118 (1903); No.5: 154 (1903); Pulp Paper Mag. Can., 1, No. 5: 155 (1903)
21. Bakker, H., Chem. Weekblad, 34: 543 (1937); Zellstoff u. Papier, 18: 160 (1938)
22. Launer, H.F. et Wilson, W.K., J. Research Natl. Bur. Standards, 30: 55 (1943) (RP 1517)
23. Klason, P., Svensk Kem. Tid., No. 4: 86 (1912)
24. Zschokke, B., Wochbl. Papierfabr., 44: 2976, 3165 (1913)
25. Aribert, M. et Bouvier, F.M., Papeterie, 42: 338, 386 (1920)
26. Sindall, R.W., "Paper Technology", Londres, Griffin and Co., 1920, pp. 10-11
27. Marini, M., Bol. Stog. Sper. Carta, 6: 16 (1927); Paper Trade J., 87, No. 5: 59 (1928)
28. Koller, L.R., "Ultraviolet Radiation", N-Y, John Wiley and Sons Inc., 1952, p. 122
29. Launer, H.F. et Wilson, W.K., J. Am. Chem. Soc., 71: 958 (1949)
30. Launer, H.F., J. Research Natl. Bur. Standards, 24: 567 (1940) (RP 1300)
31. "Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard", Éd. Mark, Richard E., Marcel Dekker Inc., N-Y, Vol. 2, Chapitre i-iv (1984)
32. Kerker, M. "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic, N-Y (1969)
33. Van de Hulst, H.C., Light Scattering by Small Particles, John Wiley and Sons Inc., N-Y (1957)
34. Dearth, L.R., "Numerical Evaluation of Color Employing Suitable Instrument.", Tappi, 46, 10: 146A-151A (1963)
35. Hopkins, L.F. "The Standardization of Color Measurement of Paper.", Printing Technol., 13, 3: 114-122 (1969)
36. Hunter, R.S., "Meeting the Paper Industry's Requirements for Color Instrumentation.", Tappi, 48, 2: 63A-65A (1965)
37. Institute of Paper Chemistry, "Instrumentation Studies, 30. A Study of Instruments for the Measurement of Opacity of Paper. 1: A General Discussion of Opacity and Methods for the Measurement of Opacity." Paper Trade J., 109, 4: TS31-TS36 (1939)
38. McConnell, D.J., "Optical Test for Paper and Board.", Paper Technol., 14, 3-4: 226-228 (1973)
39. Schlegel, M. et Sterl, W., "Opacity Measurement: With Green or Blue Filter?", Zellstoff Papier, 24, 10: 303-306 (1975)

40. Stenius, Å.S., "SCAN-Test Brightness Measuring System.", Tappi, 48, 12: 45A-52A (1965)
41. Stenius, Å.S., "Brightness, a Deprecated Term.", Svensk Papperstidn., 75, 12: 473-474 (1972)
42. Van den Akker, J.A., "Standard Brightness, Color, and Spectrophotometry with Emphasis on Recent Information.", Tappi, 48, 12: 57A-62A (1965)
43. Van den Akker, J.A., "The Meaning and Measurement of Opacity.", Tappi, 50, 5: 41A-43A (1967)
44. Windle, W. et Gates, L.F., "Brightness Measurement.", Tappi, 51, 12: 545-551 (1968)
45. Billmeyer, F.W., Jr., "The Significance of Recent CIE Recommendations for Color Measurement.", Color Eng., 34-38 (1968)
46. Steele, F.A., "The Optical Characteristics of Paper. 1. The Mathematical Relationships between Basis Weight, Reflectance, Contrast Ratio, and Other Optical Properties.", Paper Trade J., 100, 12: 37-42 (1935)
47. Van den Akker, J.A., "Theory of the Optical Properties of Pulp.", The Bleaching of Pulp., Éd. W.H. Rapson, Tappi Monograph, No.27, pp.17-39 (1963)
48. Van den Akker, J.A., "Optical Aspects of Coating Pigments.", Physical Chemistry of Pigments in Paper Coating, Éd. C.L. Garey, Tappi Press, Atlanta (1977)
49. Casey, J.P., "Paper Testing and Converting.", Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, 2^{ième} éd., Vol. 3, Interscience, N-Y, pp. 1362-1434 (1961)
50. Dearth, L.R., Shillcox, W.M. et Van den Akker, J.A., "Instrumentation Studies, No. 85. A Study of Photoelectric Instruments for the Measurement of Color: Reflectance and Transmittance. 12. The ELREPHO (Photoelectric reflectance photometer).", Tappi, 43, 2: 230A-239A (1960)
51. Budde, W. et Chapman, S., "Measurement of Brightness and Opacity According to ISO-Standards.", CPPA Trans. Tech. Sect., 1, 2: 61-64 (1975)
52. International Commission on Illumination, "Colorimetry", CIE Publication, No. 15 (E-1.3.1), Bureau Centrale de la CIE, Paris (1970)
53. Judd, D.B. et Wyszecki, G., Color in Business, Science, and Industry., 3^{ième} éd., John Wiley and Sons, N-Y (1975)
54. Wyszecki, G., "The Measurement of Brightness and Color.", Metrologia, 2, 3:111-125 (1966)
55. Wyszecki, G., "Colorimetry", Handbook of Optics, Driscoll, W.G. et Vaughan, W., éd., McGraw -Hill, N-Y, Section 9 (1978)

56. Mangin, P.J. et Lyne, M.E., "Color Analysis of Newsprint in the Dominant Wavelength Range 570-585 nm.", Tappi, 62, 5: 94-96 (1979)
57. Stenius, Å.S., "Tristimulus Values and Chromaticity Coordinates from Spectral Reflectances Values.", Tappi, 62, 11: 123 (1979)
58. Abadie-Maumert, F.A. et Loras, V., "Comparaison de la Réduction de la Blancheur et de la Modification de la Couleur des Pâtes Mécaniques au Cours du Vieillissement Artificiel Accélééré et du Vieillissement Naturel.", ATIP, Vol. 31, 9, pp. 334-342 (1977)
59. Abadie-Maumert, F.A. et Loras, V., "Le Jaunissement des Papiers, un Effet Superficiel.", La Papeterie, Vol. 100, 6, pp. 257-267 (1978)
60. Leary, G.L., "The Yellowing of Wood by Light: Part II.", Tappi, Vol. 51, No. 6, pp. 257-260 (1968)
61. Lin, S.Y. et Kringstad, K.P., "Stabilisation of Lignin and Lignin Model Compounds to Photodegradation.", Tappi, Vol. 53, No. 9, pp. 1675-1677 (sept. 1970)
62. Gellerstedt, G. et Petterson, E-L., "Light Induced Oxidation of Lignin. Part 2. The Oxidative Degradation of Aromatic Rings.", Svensk Papperstidn., 80, No. 1, pp. 15-21 (1977)
63. Gellerstedt, G. et Petterson, B., "Autoxidation of Lignin.", Svensk Papperstidn., No. 11, pp. 314-318 (1980)
64. Giertz, H.W., Svensk Papperstidn., 48. No. 13: 317 (1945)
65. Kubelka, P. et Munk, F., Z. tech. Physik., 12, No. 11a: 593 (1931)
66. Gellerstedt, G., Petterson, I. et Sundin, S., "Light-Induced and Heat-Induced Yellowing of Mechanical Pulp.", Svensk Papperstidn., Vol. 86, 15, pp. R157-R163 (1983)
67. Allison, R.W. et Graham, K.L., "Kinetics of Alkali Darkening of TMP from Radiata Pine.", 1988 Int. Pulp Bleaching Conference, pp. 237-244 (1988)
68. Lebo, S.E., Lonsky, W.F.W., McDonough, T.J. et Medvecz, P.J., "The Occurrence and Light Induced Formation of Ortho-Quinonoid Lignin Structures in White Spruce Refiner Mechanical Pulp", 1988 Int. Pulp Bleaching Conference, pp. 247-251 (1988)
69. Cole, B.J.W., Sarkanen, K.V. et Hooper, J.E., "Sulfur-Containing Pulp Brightness Stabilisaters.", 4ième Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Paris, Vol. 1, pp. 321-325 (1987)
70. Lewis, H.F. et Fronmuller, D., "The Fading of Groundwood by light. III. The Change Taking Place in the Nature of the Compounds Present in Groundwood as the Result of Fading.", Paper Trade J., Vol. 121, No. 14, pp. 25-28 (1945)

71. Stillings, R.A. et Van Nostrand, R.J., "The Action of Ultraviolet Light upon Cellulose. I. Irradiation Effects. II. Post-Irradiation Effects.", J. Am. Chem. Soc., 66: 753 (1944)
72. Chamberlain, G.E., non-publié. The Institute of Paper Chemistry (1944)
73. Koon, C.M. et Niemeyer, D.D., Paper Trade J., 114, No. 5: 30 (1942)
74. TAPPI Method T217
75. TAPPI Method T452
76. Van den Akker, J.A., Nolan, P. et Wink, W.A., Paper Trade J., 114, No. 5: 34 (1942)
77. Tongren, J.C., Paper Trade J., 107, No. 8: 76 (1938)
78. Rasch, R.H., J. Research Natl. Bur. Standards, 3: 469 (1929) (RP 107)
79. Richter, G.A., Ind. Eng. Chem., 23: 371 (1931)
80. Hall, G. Tech. Assoc. Papers, 9: 92 (1926)
81. Scribner, B.W., Pacific Pulp and Paper Ind., 4, No. 10: 31 (1930)
82. Korn, R., Wochbl. Papierfabr., 62, No. 9: 198 (1931)
83. Rasch, R.H. et Scribner, B.W., J. Research Natl. Bur. Standards, 11: 727 (1933) (RP 620)
84. Shaw, M.B. et O'Leary, M.J., J. Research Natl. Bur. Standards, 17: 859 (1936) (RP 949)
85. Richter, G.A., source inconnue
86. Virkola, N.E., Hentola, Y. et Sihtola, H., Paperi ja Puu, 40, No. 12: 635 (1958)
87. Rollinson, S.H., Tappi, 38, No. 3: 186 (1955)
88. Giertz, H.W. et McPherson, J., Svensk Papperstidn., 59: 93 (1956)
89. Marum, E.B., Tappi, 39, No. 6: 390 (1956)
90. Loras, V. Norsk Skogindustri, 9, No. 5: 160 (1953)
91. White, E.V., Swartz, J.N., Peniston, Q.P., Schwartz, H., McCarthy, J.L. et Hibbert, H., Paper Trade J., 113: TS299 (1941)
92. Forman, L.V., Paper Trade J., 111, No. 21: 34 (1940)
93. Callow, H.J., Current Sci., 16: 286 (1947)
94. Leary, G.F., Tappi, Vol. 50, No.1: 17 (1967)
95. Kalnins, M.A., U.S. Forest Service Research Paper, FPL 57 (1966)
96. Aribert, M. et Bouvier, F.M., Paper, 27, No. 4, pp. 13-14, 44; No. 5, pp. 18-19; No. 6, pp. 20-21; No. 7, pp. 23-25, (29 sept., 6, 13 et 20 oct. 1920)
97. Aalto, E.O., Paperi ja Puu, 36, No. 3: 71 (1954)
98. Jullander, I. et Brune, K., Svensk Papperstidn., 62: 728 (1959)

99. Dalfen, M.M., These B. A. Sc., avril 1959, Departement of Chemical Engineering, Université de Toronto
100. Cole, B.J.W., "Stabilisation of High-Yield Cottonwood Pulps against Photo-induced Discoloration.", Thèse de Doctorat, 1986, Université de Washington (Seattle)
101. Lin, S.Y. et Kringstad, K.P., "Photosensitive Groups in Lignin and Lignin Model Compounds.", Tappi, Vol. 53, No. 4, pp. 658-663 (1970)
102. Seliger, H.H. et McElroy, W.D., "Light: Physical and Biological Action.", N-Y, Academic Press, pp.41-46, 1965
103. Nolan, P., Van den Akker, J.A. et Wink, W.A., Paper Trade J., 121, No. 10: 10 (1945)
104. Forsskåhl, I., J. Photochem., 25: 197-209 (1984)
105. Brunow, G. et Eriksson, B., " α -Carbonyl Groups as Sensitizers in the Photo-dehydrogenation of Phenolic Structures in Lignin.", Acta Chem. Scand., 25, No. 7, pp. 2779-2781 (1971)
106. Kringstad, K.P. et Lin, S.Y., "Mechanism in the Yellowing of High-Yield Pulps by Light. Structure and Reactivity of Free Radical Intermediates in the Photodegradation of Lignin.", Tappi, Vol. 53, No. 12, pp. 2296-2301 (1970)
107. Steelink, C., Adv. Chem. Ser., 59: 51 (1966)
108. Rånby, B., Kringstad, K.P., Cowling, E.B. et Lin, S.Y., Acta Chem Scand., 23: 3257 (1969)
109. Gierer, J. et Lin, S.Y., "Photodegradation of Lignin. A Contribution to the Mechanism of Chromophore Formation.", Svensk Papperstidn., No. 7, pp. 233-239 (1972)
110. Marton, J. et Adler, E., Tappi, 46: 92 (1963)
111. Brunow, G. et Sivonen, M., "The Yellowing of Lignin. Part II. The Participation of Oxygen in the Photo-dehydrogenation of Lignin model Compounds.", Paperi ja Puu, No. 4a, pp. 215-220 (1975)
112. Matsuura, T., Yoshimura, N., Nishinaga, A. et Saito, I., Tetrahedron, 28: 4933 (1972)
113. Gellerstedt, G. et Lindfors, E.H., "Singlet Oxygen Oxidation of Lignin Structures.", Extended Abstract of Canadian Wood Chemistry Symposium, pp. 13-20 (1976)
114. Janson, J. et Forsskåhl, I., "Studies on Factors Affecting the Yellowing of Lignin-rich Pulps.", 4e Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., Vol. 1, pp. 313-314, Paris (1987)
115. Czepiel, T.P., Tappi, 43, No. 4: 289 (1960)

116. Alder, E. et Haggarth, S., Svensk Papperstidn., 53: 287 (1950)
117. Klemm, P., Wochbl. Papierfabr., 63, No. 32: 607 (1932)
118. Report of Committee on the Deterioration of Paper, J. Soc. Arts. (Londres), 46: 597 (1898)
119. Kimberley, A.E. et Hicks, J.F.G., J. Research Natl. Bur. Standards, 6: 819 (1931) (RP 307)
120. Andrews, D.H. et Desrosiers, P., Pulp and Paper Mag. Can., 67 (c): T120-T128 (1966)
121. Manchester, P.F., McKinney, J., Pataky, A.A., Svensk Papperstidn., 63 (20): 699 (1960)
122. Reineck, E.A. et Lewis, H.F., "The Fading of Groundwood by Light. Part IV. A Search for an Inhibitor for Prevent the Fading of Groundwood.", Paper Trade J., Vol. 121, No. 20, pp. 27-30 (1945)
123. Scott, G.S., European Polym. J. Supplement, pp. 189-213 (1969); Op. cit. 100
124. Nolan, P.A., "The Fading of Groundwood by Light. V. Inhibition of Fading Through the Use of Ultraviolet Absorbing Compounds.", Paper Trade J., Vol. 121, No. 23, pp. 35-39 (1945)
125. Kutney, G.W., "The Bleaching Action of Thiols on Mechanical Pulps.", J. of Pulp and Paper Science, Vol. 12, No. 4, pp. J129-J131 (1986)
126. Resalati, H., Ph. D. Dissertation, 1986, Université de Washington (Seattle); Op. cit. 69
127. Sarkanen, K.V. et Hooper, J.E., résultats non-publiés, 1986, Université de Washington (Seattle); Op. cit. 69
128. Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds, Vol. 3., Éd. D. Neville Jones, Pergamon Press, pp.3-6, 12-13, 15, 58
129. Organic Sulfur Chemistry, Chap. 3, Éd. Janssen, Interscience Publ. (1967)
130. Cohen, S.G., Berman, J.D. et Orman, S., Tetrahedron Letters, 2: 43 (1962)
131. Blawt, F.E. et Heldman, J.D., J. Am. Chem Soc., 64: 889 (1942)
132. Chan, T.H. et Ors, B.S., Tetrahedron Letters, 5: 319 (1976)
133. Gregg, R.A., Alderman, D.M. et Mayo, F.R., J. Am. Chem. Soc., 70: 3740 (1948)
134. Cunneen, J.I., J. Chem. Soc., pp. 134-141 (1947)
135. Kharash, M.S., Nudenberg, W. et Mantell, G.J., J. Org., Chem., 18: 524 (1951)
136. Oswald, A.A., Hudson, B.E., Rodgers, G. et Noel, F., J. Org. Chem., 27: 2439 (1962)

137. Sohen, S.O., Berman, J.P., Orman, S., Tetrahedron Letters, No. 2, pp. 43-49 (1962)
138. Berman, J.P., Stanley, H.J., Sherman, W.V. et Cohen, S.G., J. Am. Chem., 85: 4010 (1963)
139. Andtbacka, A., Holmbom, B. et Gretzl, J.S., "Factors Influencing Light Induced Yellowing and Bleaching of Spruce Groundwood.", Wood and Pulping Chemistry, 347 (1989)
140. Gagné, C., "Blanchiment des Pâtes Mécaniques et Chimico-thermomécaniques.", Thèse M. Sc. A., Université du Québec à Trois-rivières, Trois-rivières, Canada, janvier 1988
141. Fairbank, M., "The Roles of Silicate in Peroxyde Brightening.", Tappi proceeding, 1988 Int. Pulp Bleaching Conf., 224 (1988)
142. Kiréev, V., "Cours de Chimie Physique", traduit du russe par Golovanoff, A., Chapitre 14, 2ième édition, éd. MIR , Moscou (1975)
143. Schmidt, J.A. et Heitner, C., "Observation of Light-Induced Transients in Thermomechanical Pulp Using Diffuse-Reflectance Laser-Flash Photolysis.", 1989 Wood and Pulping Chemistry, pp. 607-613 (1989)
144. Ternay, A.L. Jr., "Contemporary Organic Chemistry.", Chapitre 17, 2ième édition, Saunders Golden Sunburst Series, W.B. Saunders Co., Philadelphie, É-U (1979)
145. Heitner, C. et Min, T., "The Effect of Sulphite Treatment on the Brightness and Bleachability of Chemithermomechanical Pulp.", Cellulose Chem. Technol., 21, pp. 289-296 (1987)

ANNEXECalcul des coordonnées L*, a* et b*

Soit,

F(9) La mesure prise avec le filtre 9

F(10) La mesure prise avec le filtre 10

F(11) La mesure prise avec le filtre 11

$$L^* = \left(\left(\sqrt[3]{\frac{F(10)}{100}} \right) \times 116 \right) - 16$$

$$a^* = \left(\sqrt[3]{\frac{0.782 F(9) + 0.198 F(11)}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{F(10)}{100}} \right) \times 500$$

$$b^* = \left(\sqrt[3]{\frac{F(10)}{100}} - \sqrt[3]{\frac{1.181 F(11)}{118.1}} \right) \times 200$$