

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR  
ROBERT GUIMOND

OXYDATION AU TEMPO D'UNE PÂTE KRAFT DANS LA FABRICATION DE  
PAPIERS HAUTEMENT CHARGÉS

AVRIL 2010

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.

## Avant-propos

L'industrie papetière tente actuellement de remplacer les fibres naturelles contenues dans le papier par des pigments de charge moins coûteux. Cependant, la perte de force engendrée par ceux-ci dans le papier limite la quantité de pigments incorporée à environ 30 %. Afin d'augmenter la quantité de pigments dans le papier et de préserver les forces, il devient nécessaire de développer de nouvelles technologies. Le projet de recherche proposé vise à développer une technologie qui permettrait de fabriquer un papier constitué de 50 % de pigments tout en maintenant les propriétés de force. Pour atteindre cet objectif, deux techniques ont été évaluées. La première consiste à oxyder les groupements hydroxyles primaires de la cellulose en groupements aldéhydes. La cellulose ainsi modifiée peut former des liaisons hémiacétales entre les fibres lors du séchage et augmenter la force des papiers. La deuxième technique est l'incorporation de nanofibres de cellulose dans le papier. Celles-ci possèdent un potentiel de force intéressant qui permettrait d'augmenter la force des papiers. Par conséquent, la production des nanofibres de cellulose par un système TEMPO-NaOCl-NaBr a été examinée ainsi que leur utilisation dans des papiers hautement chargés. Comme ces deux techniques découlent de réactions chimiques (oxydation au TEMPO), les paramètres environnementaux ont également été mesurés.

## Remerciements

Premièrement, je remercie Dr Claude Daneault, directeur de recherche, de m'avoir donné la chance de découvrir le monde de la recherche en pâtes et papiers. Il m'a transmis une passion pour la science qui me sera utile tout au long de ma carrière. En plus d'être disponible pour m'aider, ce dernier m'a apporté de précieux conseils qui m'ont permis de concrétiser ce projet. De la même façon, je remercie Dr Bruno Chabot d'avoir assuré la co-direction de ce projet de recherche. Ses excellentes connaissances en pâtes et papiers et l'ensemble de ses précieux conseils ont su m'inspirer à quelques reprises. De plus, sa présence et son écoute m'ont permis de persévéérer dans les périodes difficiles. Ce fut un privilège de travailler avec eux.

Je tiens également à remercier spécialement deux professeurs : Dr François Brouillette et Dr Sylvain Robert. Ces deux personnes m'ont conseillé et aidé sur certains aspects de mon projet en plus d'avoir pris part à mon comité d'orientation.

Je remercie également l'ensemble de mes collègues et le personnel du Centre Intégré en Pâtes en Papiers. J'ai eu la chance de travailler avec plusieurs d'entre eux, ils ont toujours fait preuve de gentillesse envers moi et ce fut grandement apprécié. Plus particulièrement, je désire remercier M. Michel Paquin pour son aide en analyse instrumentale et la Dre Agnès Lejeune pour son expertise en microscopie.

De plus, je remercie infiniment mes parents Nicole et Jean-Louis. Sans leurs encouragements et leur appui, il aurait été difficile de compléter toutes ces études. J'offre également mes plus sincères remerciements à ma conjointe Raphaëlle pour sa compréhension et son support. Grâce à elle, la maîtrise a certainement été plus facile àachever.

Je termine en remerciant la chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papier à valeur ajoutée et le Conseil national de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour le financement.

## Résumé

Le coût élevé des fibres vierges force les papetières à les remplacer par des produits moins coûteux. Pour ce faire, l'industrie papetière incorpore à ses produits des pigments inorganiques. Ceux-ci possèdent des propriétés optiques intéressantes en plus d'être moins coûteux que les fibres vierges. Par contre, l'ajout de ces pigments engendre une diminution de la force de résistance mécanique en perturbant les liaisons interfibres. Le développement de techniques permettant de contrer cette perte de force peut contribuer à augmenter la quantité de pigment utilisé dans le papier et limiter ainsi l'apport de fibres vierges. Une voie possible pour améliorer les liaisons interfibres et accroître les forces des papiers hautement chargés est une oxydation sélective d'une pâte kraft avec un système NaOCl-NaBr-TEMPO. L'objectif principal dans le présent travail est l'obtention d'un papier à valeur ajoutée contenant 50 % de glaise dont les propriétés de résistance mécanique sont équivalentes à un papier qui en contient 30 %.

L'oxydation avec un système NaOCl-NaBr-TEMPO d'une pâte kraft permet de convertir les alcools primaires de la cellulose en groupements aldéhydes et de fabriquer par la suite des nanofibres de cellulose lorsque l'oxydation mène à la formation de carboxylates. Nous avons dans un premier temps optimisé l'effet de la concentration de NaOCl dans un tel système sur les propriétés papetières. Les résultats obtenus ont montré des augmentations de l'indice de traction de 12,9 % et d'éclatement de 16,5 % pour des papiers préparés à partir d'une pâte oxydée avec 0,17 mol/kg de NaOCl. Les liaisons hémiacétales obtenues lors de la condensation des groupements aldéhydes sont responsables de ce gain. Quant aux papiers préparés à partir d'un mélange d'une pâte kraft oxydée, d'une pâte thermomécanique et de pigments, aucun gain n'a été observé. La présence de pigments en surface des fibres empêche donc la formation des liaisons hémiacétales lors du séchage et du pressage des feuilles.

Les nanofibres de cellulose possèdent d'excellentes propriétés de résistance mécanique. Dans une deuxième partie, nous avons préparé des nanofibres de cellulose, dans le but de les incorporer dans les formulations de papiers pour améliorer les forces de papiers hau-

tement chargés. Les nanofibres ont été obtenues en oxydant une pâte kraft de feuillus avec le système oxydant utilisant le TEMPO. L'oxydation forme des groupements carboxylates anioniques qui augmentent la répulsion entre les fibrilles, il est donc possible de séparer les fibrilles en nanofibres de cellulose avec un traitement mécanique. La pâte oxydée après une dispersion mécanique nous permet d'obtenir des nanofibres de cellulose d'environ 306 nm de longeur par 3,6 nm de largeur. Un rendement global optimal de  $80,2 \pm 3,1\%$  est obtenu avec un échantillon contenant  $1164 \pm 29$  mol/kg de groupements carboxylates. Afin de réduire la quantité de réactifs, la réutilisation de l'effluent a également été étudiée. Un rendement global de  $72,4 \pm 5,2\%$  après 4 cycles de réutilisation a été obtenu, par contre, une perte de réactif entraîne une diminution de l'efficacité de la réaction. L'étude des paramètres environnementaux (DBO<sub>5</sub>, DCO, SD, MES, ST, COT) a démontré que les produits indésirables se concentrent dans le filtrat avec les cycles. Cependant, la réutilisation des réactifs entraîne une diminution des paramètres environnementaux en kg/tonne de pâte.

La dernière partie de ce travail concerne l'incorporation de nanofibres de cellulose avec des pigments dans diverses formulations de papier. Un mélange glaise-nanofibres a été préparé et subséquemment ajouté à des papiers contenant 100% de pâte kraft non raffinée, 100% de pâte kraft raffinée et à un mélange kraft-PTM. Les résultats ont démontré que les nanofibres augmentaient les forces d'un papier formé d'une pâte kraft non raffinée, ce qui n'est pas le cas avec un papier fabriqué à partir d'une pâte kraft raffinée. Lorsque les nanofibres sont protonnées (pH 2,5), la rétention de la glaise est trois fois plus élevée en utilisant des nanofibres par rapport aux glaises seules.

Lorsque 12,5 % de nanofibres sont ajoutées à un papier (PTM/kraft) contenant 25% de glaise on observe une amélioration de 47,1% de l'indice de traction. Un papier avec des nanofibres et 48 % de pigments possède le même indice de traction qu'un papier contenant 24 % de pigments sans nanofibres. La présence de nanofibres de cellulose permet d'atteindre l'objectif visé par ce projet.

La principale limite de cette substitution est le temps de drainage élevé. Afin de remédier à ce problème, la quantité de nanofibres ajoutée a été diminuée. La réduction étudiée engendre peu d'effet sur les forces du papier.

## **Mots Clés**

Aldéhyde, carboxyle, liaison hémiacétale, liaison hydrogène, rétention, drainage, pigments, pâte kraft, pâte thermomécanique, résistance mécanique, oxydation, TEMPO, nanofibre.

## Table des matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements .....	iii
Résumé .....	iv
Listes des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xiv
Liste des équations .....	xvi
Liste des abréviations.....	xvii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1    Problématique .....	1
1.2    L'approche de ce projet.....	2
1.3    Les objectifs .....	5
Chapitre 2 - Revue de la littérature .....	6
2.1    Les pigments dans le papier .....	6
2.1.1    Utilisation des pigments et perte de force.....	6
2.1.2    Les différents types de pigments.....	7
2.1.3    Les technologies sur l'ajout de pigments dans le papier.....	12
2.2    Modification de la surface des fibres pour la fabrication de papiers .....	15
2.2.1    Oxydation de la cellulose.....	17
2.2.2    Méthodes d'oxydation sélectives.....	18
2.2.3    Oxydation au 4-acétamido-TEMPO .....	20
2.2.4    Caractérisation du papier .....	25
2.3    Les nanocelluloses .....	26

2.3.1	Définition et types.....	27
2.3.2	Méthodes de préparation.....	30
2.3.3	Applications.....	37
2.3.4	Les nanocelluloses et l'environnement.....	39
2.4	Paramètres environnementaux .....	40
2.4.1	Normes en vigueur.....	40
2.4.2	Tests effectués .....	42
	Chapitre 3 - Matériels et méthodes .....	45
3.1	Formation de groupements aldéhydes sur la pâte .....	45
3.1.1	Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte de résineux.....	45
3.1.2	Dosages des groupements carboxyles et aldéhydes .....	46
3.1.3	Fabrication de feuilles et évaluation de leurs propriétés.....	46
3.1.4	Feuilles avec pigments.....	47
3.1.5	Analyse de l'effluent.....	48
3.2	Fabrication de nanofibres de cellulose.....	49
3.2.1	Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte de feuillus .....	50
3.2.2	Dosage des groupements acides carboxyliques .....	51
3.2.3	Dispersion et quantification des nanofibres de cellulose.....	51
3.2.4	Réutilisation de l'effluent .....	52
3.2.5	Analyses de l'effluent .....	53
3.2.6	Charge des nanofibres de cellulose.....	53
3.2.7	Spectroscopie Infrarouge des nanocelluloses .....	53
3.2.8	Analyses thermogravimétriques.....	54
3.2.9	Microscopie électronique à transmission (MET).....	54
3.2.10	Analyse de tailles par Zetasizer .....	54
3.3	Utilisation des nanofibres de cellulose .....	55
3.3.1	Feuilles avec pigments et nanofibres de cellulose .....	55
3.3.2	Microscopie électronique à balayage .....	56
	Chapitre 4 - Résultats et discussion .....	57
4.1	Introduction.....	57
4.1.1	Groupements carboxyles et aldéhydes des pâtes .....	58

4.1.2	Propriétés des papiers préparés avec des pâtes oxydées .....	59
4.1.3	Propriétés des papiers contenant des pigments.....	66
4.1.4	Paramètres environnementaux.....	71
4.2	Fabrication et caractérisation de nanofibres de cellulose.....	75
4.2.1	Essais préliminaires .....	76
4.2.2	Optimisation de la réaction .....	85
4.2.3	Réutilisation de l'effluent .....	93
4.2.4	Paramètres environnementaux.....	96
4.2.5	Oxydation de différentes pâtes .....	101
4.2.6	Charge des nanofibres de cellulose.....	102
4.2.7	Spectroscopie Infrarouge .....	104
4.2.8	Analyse thermogravimétrique.....	107
4.2.9	Microscopie électronique à transmission des nanofibres .....	111
4.2.10	Analyse de la taille par Zetasizer .....	114
4.3	Propriétés physiques de feuilles avec des nanocelluloses.....	115
4.3.1	Ajout de nanofibres et de glaise sur des pâtes kraft.....	116
4.3.2	Ajout de glaises et de nanofibres à pH 2,5 dans une pâte kraft et dans un mélange kraft-PTM .....	119
4.3.3	Évaluation de la quantité de nanofibres et de glaise dans un mélange de pâte kraft-PTM à pH 2,5.....	132
4.3.4	Microscopie électronique à balayage des feuilles.....	134
	Chapitre 5 - Conclusions.....	138
5.1	Recommandations.....	141
	Bibliographie .....	143
	Annexes.....	159
	Annexe 1. Calcul de la longueur des nanofibres par zetasizer .....	159

## Listes des figures

Figure	Page	
Figure 2.1	Structure du Kaolin .....	11
Figure 2.2	Les ponts hydrogène dans la fabrication du papier.....	15
Figure 2.3	Structure de la cellulose.....	16
Figure 2.4	Oxydation de la cellulose avec le periodate de sodium.....	19
Figure 2.5	Oxydation de la cellulose avec le dioxyde d'azote.....	20
Figure 2.6	Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO .....	21
Figure 2.7	Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO .....	22
Figure 2.8	Formation des liaisons hémiacétales avec les groupements aldéhydes. ....	24
Figure 2.9	Structure d'une fibre de cellulose .....	28
Figure 2.10	Image MET des différents types de nanocelluloses.....	29
Figure 2.11	Représentation de l'hydrolyse de la cellulose.....	32
Figure 4.1	Groupements aldéhydes et carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl .....	59
Figure 4.2	Indice de traction et ratio aldéhydes/carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl .....	60
Figure 4.3	Densité du papier en fonction de la concentration en NaOCl .....	61
Figure 4.4	Indice d'éclatement et ratio aldéhydes/carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl .....	62
Figure 4.5	Élongation et carboxyles en fonction de la concentration de NaOCl.....	63
Figure 4.6	Indice de déchirure et longueur des fibres en fonction de la concentration en NaOCl. ....	64
Figure 4.7	Niveau de blancheur et groupements carboxyles en fonction de la concentration de NaOCl .....	65
Figure 4.8	Traction du papier en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO. ....	67
Figure 4.9	Photos MEB du côté lisse de feuilles contenant 50% de pâte kraft oxydée ou non-oxydée. ....	67
Figure 4.10	Éclatement en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO. ....	68

Figure 4.11	Indice de déchirure en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO .....	69
Figure 4.12	Niveau de blancheur en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO .....	70
Figure 4.13	Formation de carboxylates formée lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction du temps de réaction. ....	77
Figure 4.14	Pâte récupérée, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global selon le temps de réaction avec le TEMPO.....	78
Figure 4.15	Formation de carboxylates lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction de la concentration en NaOCl.....	80
Figure 4.16	Pâte récupérée après l'oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration en NaOCl. ....	80
Figure 4.17	Formation de carboxylates lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction de la concentration en NaBr. ....	82
Figure 4.18	Pâte récupérée après l'oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration en NaBr. ....	83
Figure 4.19	Formation de carboxylates lors de l'oxydation en fonction de la concentration en TEMPO .....	84
Figure 4.20	Pâte récupéré après l'oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration de TEMPO. ....	85
Figure 4.21	Groupements carboxylates en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO .....	86
Figure 4.22	Pourcentage de récupération des échantillons oxydés en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO .....	88
Figure 4.23	Pourcentage de récupération des échantillons oxydés avec le TEMPO en fonction de la quantité de carboxylates .....	88
Figure 4.24	Pourcentage de dispersion des échantillons oxydés en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO .....	90
Figure 4.25	Pourcentage de dispersion des échantillons oxydés avec le TEMPO en fonction de la quantité de carboxylates formée.....	91
Figure 4.26	Quantité de carboxylates obtenue pour les différents cycles de réaction. ....	94
Figure 4.27	Effet de la réutilisation du filtrat sur la récupération, la dispersion des nanofibres et le rendement global.....	95

Figure 4.28	Densité de charge des nanofibres à différents pH.....	103
Figure 4.29	Groupements acides ionisés en fonction du pH.....	103
Figure 4.30	Spectres infrarouge de la pâte kraft et de films de nanofibres.....	105
Figure 4.31	Dégradation thermique des films de nanofibre en fonction du pH.....	107
Figure 4.32	Dérivée de la dégradation thermique des films de nanofibre à différents pH.....	108
Figure 4.33	Image MET d'un échantillon de pâte oxydée (1460 mmol/kg) avant (1) et après (2) dispersion de 20 minutes avec un mélangeur domestique.....	111
Figure 4.34	Image MET d'échantillons contenant des concentrations différentes en carboxylates.....	112
Figure 4.35	Image MET d'un échantillon de $1164 \pm 23$ mmol/kg de carboxylates à pH 2,5.....	113
Figure 4.36	Rétention des glaises dans le papier constitué de pâte kraft à différentes conditions.....	120
Figure 4.37	Rétention de glaises avec l'utilisation de nanofibres à 12,5 % dans une pâte préparée à 15 % de kraft et 85 % de PTM.....	121
Figure 4.38	Temps de drainage observé lors de l'utilisation du mélange nanofibres-glaises des feuilles à base de pâte kraft.....	123
Figure 4.39	Temps de drainage lors de l'utilisation du mélange nanofibres-glaises à pH 2,5.....	124
Figure 4.40	Indice de traction du papier en fonction de la quantité de glaise (InFilm 939) ajoutée avec et sans l'utilisation de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).....	125
Figure 4.41	Indice d'éclatement en fonction de la quantité de glaise (InFilm 939) ajoutée avec et sans l'utilisation de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).....	127
Figure 4.42	Élongation en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).....	128
Figure 4.43	Indice de déchirure en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).....	129
Figure 4.44	Niveau de blancheur en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).....	130

Figure 4.45	Opacité en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche) .....	131
Figure 4.46	Photos MEB du coté lisse de feuilles avec glaise et nanofibres .....	135
Figure 4.47	Image MEB d'une suspension de glaise à pH 2,5 et d'un mélange nanofibres-glaises au même pH. ....	136

## Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau 2.1 Propriétés de papiers non-couchés avec des pigments .....	7
Tableau 2.2 Propriétés physiques des différents carbonates de calcium .....	9
Tableau 2.3 Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.....	29
Tableau 2.4 Propriétés de cellulose nanocristalline avec une pâte kraft de résineux.....	38
Tableau 2.5 Quelques normes établies par le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers .....	41
Tableau 3.1 Mélanges utilisés pour la fabrication des feuilles contenant des pigments .....	48
Tableau 4.1 Paramètres environnementaux de l'effluent provenant de l'oxydation au 4-acétamido-TEMPO .....	72
Tableau 4.2 Tableau des résultats de carboxylates, de récupération et de nanofibres pour chacun des échantillons .....	92
Tableau 4.3 Comparaison des échantillons oxydés avec 10 mol/kg et 5 mol/kg d'hypochlorite de sodium.....	93
Tableau 4.4 Analyses environnementales de filtrats d'oxydation avec et sans réutilisation de filtrat .....	97
Tableau 4.5 Carboxylates, récupération et pourcentage de nanofibres obtenus pour les différents types de pâte .....	101
Tableau 4.6 Différentes bandes observées pour chacun des films. (1) représente la pâte Kraft de feuillus blanchie, (2) nanocelluloses à pH 3,8, et à pH 7,1 (3) .....	106
Tableau 4.7 Dégradation maximale des nanocelluloses comparées à des constituants cellulosiques et au dextrose.....	109
Tableau 4.8 Dégradation maximale de la pâte oxydée contenant différentes quantités de carboxylates.....	110
Tableau 4.9 Distribution de taille pour différentes suspensions (0,03 %) de nanofibres de cellulose. ....	114
Tableau 4.10 Essais physiques et optiques pour les pâtes kraft (raffinée et non-raffinée), avec un mélange nanofibres et glaises et seulement avec des glaises.....	116

Tableau 4.11 Rétention et propriétés du papier en fonction de la quantité de nanofibres. ....	133
---	-----

## Liste des équations

$\text{Ca(O)}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(aq)}$	Éq. 2.1 ..... 8
$\text{Ca(OH)}_{2(aq)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Éq. 2.2 ..... 8
$\text{CaCl}_{2(aq)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{NaCl}_{(aq)}$	Éq. 2.3 ..... 13
$\text{Na}^+ + \text{Br}^- + \text{Na}^+ + \text{OCl}^- \rightarrow \text{OBr}^- + \text{NaCl} + \text{Na}^+$	Éq. 2.4 ..... 21
$\%_{glaises} = \frac{\%C_{éch} - \%C_{fibres}}{\%C_{glaises}}$	Éq. 3.1 ..... 48
$\%_{nanofibres} = \frac{(\%_{S1} x m_{S1}) + (\%_{S2} x m_{S2}) + (\%_{S3} x m_{S3})}{(\%_{S1} x m_{S1}) + (\%_{S2} x m_{S2}) + (\%_{S3} x m_{S3}) + m_c} x 100\%$	Éq. 3.2 ..... 52
$F = \frac{D_h}{D_{sp}}$	Éq. 3.3 ..... 54
$F = \frac{(1 - p^2)^{1/2}}{p^{2/3} \ln \left\{ 1 + (1 - p^2)^{1/2} \right\} p}$	Éq. 3.4 ..... 55
$V = \frac{4}{3} \pi a b^2 = \frac{4}{3} \pi (1,8 \text{ nm})^2 x 153,0 \text{ nm} = 2076 \text{ nm}^3$	Éq. 6.1 ..... 159

## Liste des abréviations

ATPPC	Association Technique en Pâtes et Papiers du Canada
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (réflectance totale atténuée)
COOH	Groupement acide carboxylique
$D_h$	Diamètre de la particule mesurée par zetasizer
$D_{sp}$	Diamètre pour une particule sphérique de même volume
$F$	Facteur de Perrin
GCC	Carbonate de calcium moulu
KNR	Kraft non-raffinée
KR	Kraft raffinée
MCC	« <i>microcrystalline cellulose</i> », i.e. Cellulose microcristalline
MET	Microscopie électronique à transmission
$m_c$	masse du culot
$m_{S1}$	masse de la suspension 1
$m_{S2}$	masse de la suspension 2
$m_{S3}$	masse de la suspension 3
NF	Nanofibres
OLED	« <i>Organic light emitting diode</i> », i.e. Diode électroluminescente organique
$p$	côté le plus long/ côté le plus court d'une ellipse oblate
PAM	Polyacrylamide
PCC	Carbonate de calcium précipité
PEI	Polyéthylèneimine
polyDADMAC	polychlorure de diallyl-diméthylammonium
PTM	Pâte thermomécanique
SEPM	Sapin-Épinette-Pin gris-Mélèze
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
$\%C_{éch}$	pourcentage de cendres de l'échantillon
$\%C_{fibres}$	pourcentage de cendres provenant des fibres
$\%C_{glaises}$	pourcentage de cendres des glaises seules
$\%glaises$	pourcentage de glaise contenu dans l'échantillon
$\%nanofibres$	pourcentage nanofibres en suspension
$\%S1$	pourcentage p/p de la suspension 1
$\%S2$	pourcentage p/p de la suspension 2
$\%S3$	pourcentage p/p de la suspension 3

# Chapitre 1 - Introduction

Le coût élevé des fibres vierges représente de nos jours un élément important du coût de production des papiers et cartons. L'industrie papetière vise à substituer ces fibres par des fibres recyclées ou par des agents de remplissage (pigments). Par contre, les problèmes reliés à l'utilisation de ces fibres recyclées ou de ces agents de remplissage limitent la quantité ajoutée. L'avenue privilégiée lors de ce travail de recherche est le remplacement des fibres vierges par des pigments inorganiques. Le développement des technologies d'incorporation devient une nécessité afin de conserver la force de papiers chargés. Les technologies étudiées sont la modification chimique d'une pâte kraft par oxydation au TEMPO pour accroître la teneur en groupements carbonyles de la pâte et l'ajout de nanofibres de cellulose dans le papier. Du point de vue environnemental, certains paramètres environnementaux de l'effluent engendré par cette réaction ont été mesurés.

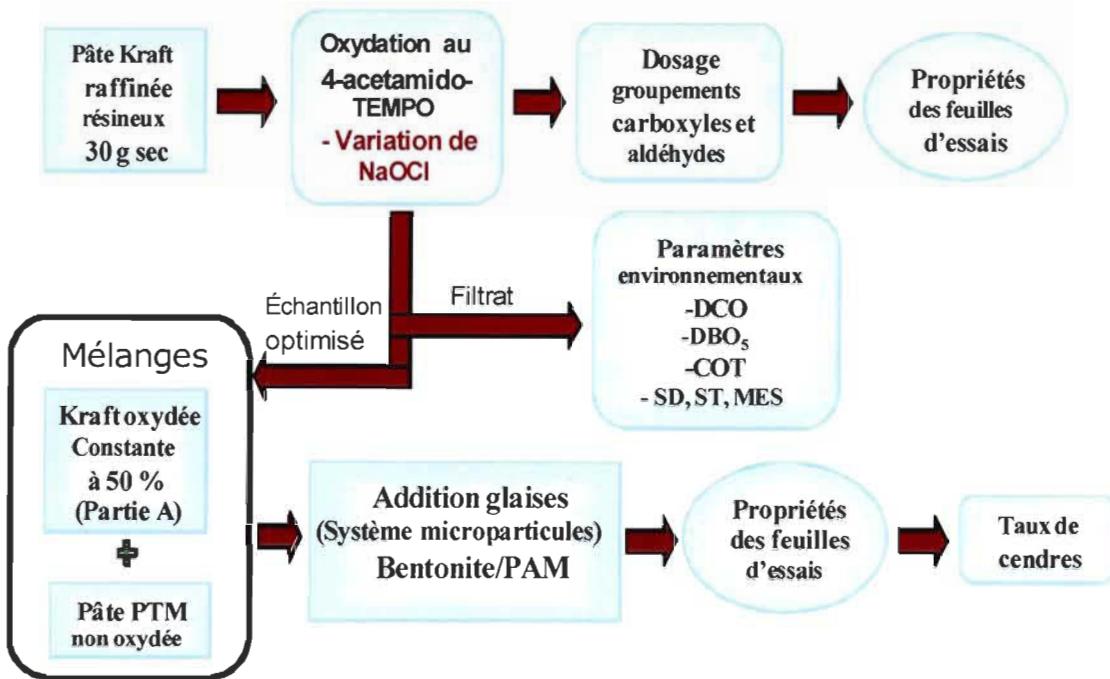
## 1.1 Problématique

Subvenir à la demande de produits de haute qualité en respectant les normes environnementales représente actuellement un défi pour l'industrie papetière. Il est vrai que l'approvisionnement en fibres vierges entraîne la destruction des habitats, l'érosion des sols et la pollution de l'air et de l'eau. C'est pourquoi de nouvelles restrictions sur l'utilisation du bois sont apparues en 2004 [1,2]. À titre d'exemple, l'industrie forestière doit se conformer à la loi 71 et réduire de 20 % sa demande en matière ligneuse du groupe de résineux sapin-épinette-pin gris-mélèze (SEPM) [1]. Cette loi découle directement de la recommandation 9.2 du rapport Coulombe qui a été présenté en 2004 [2]. L'application de cette loi a eu un impact direct sur l'industrie papetière avec l'augmentation importante du coût des copeaux [1]. Cette augmentation a entraîné une hausse considérable du coût de production du papier au point qu'il soit parmi les plus élevés au monde [1]. C'est pourquoi l'industrie désire diminuer la quantité de fibres vierges dans sa production de papiers. Deux avenues sont envisageables, soit le remplacement des fibres vierges par des fibres recyclées ou par des pigments de charge. L'utilisation de fibres recyclées comporte plusieurs désavantages. En effet, les fluctua-

tions de prix, leurs faibles propriétés de résistance, l'encre résiduelle et la présence de contaminants limitent l'utilisation de ces fibres dans le papier [3]. L'intérêt d'utiliser les pigments relève de leur capacité à améliorer les propriétés optiques du papier en plus d'être moins coûteux que les fibres [4]. L'augmentation de la quantité de pigments dans le papier fait partie maintenant des priorités en recherche et développement selon l'agenda 2010 de l'*American Forest & Paper Association* [5]. Cependant, la quantité de pigments utilisée est limitée par leur impact néfaste sur la résistance du papier [4,6,7]. Cela est dû à la perturbation des liaisons interfibres causée par les pigments en surface des fibres [6,7]. Afin de remédier à ce problème, il est nécessaire de développer des procédés afin d'améliorer les forces du papier contenant des taux élevés de pigments.

## 1.2 L'approche de ce projet

Afin de combler la réduction des forces mécaniques du papier contenant des pigments, une modification chimique de la pâte est à considérer. À titre d'exemple, l'oxydation de la pâte avec le 4-acétamido-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxy (4-acétamido-TEMPO) est une méthode connue qui améliore les propriétés de résistance mécanique du papier. Ce type d'oxydation augmente le potentiel de liaisons entre les fibres en créant des groupements carboxyliques sur le carbone 6 des unités anhydroglucosidiques [8]. On observe ainsi une amélioration des forces du papier avec plusieurs types de fibres soit : pâte thermomécanique (PTM) [9], fibres longues thermomécaniques [10] et pâte désencrée [3]. Quant à l'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO d'une pâte kraft, celle-ci est avantageuse sur les plans économique et environnemental, car elle nécessite peu de réactifs. Les groupements aldéhydes formés lors de la réaction d'oxydation des groupements hydroxyles en position 6 sont responsables de l'amélioration du papier en formant des liens hémiacétaux entre les fibres [11]. Compte tenu que l'oxydation de la pâte kraft améliore les propriétés de résistance mécanique des papiers, nous avons choisi d'étudier en premier lieu l'effet l'oxydation de la pâte kraft pour la fabrication de papiers chargés. Le schéma suivant représente notre première approche soit l'oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie pour la formation de groupements aldéhydes.



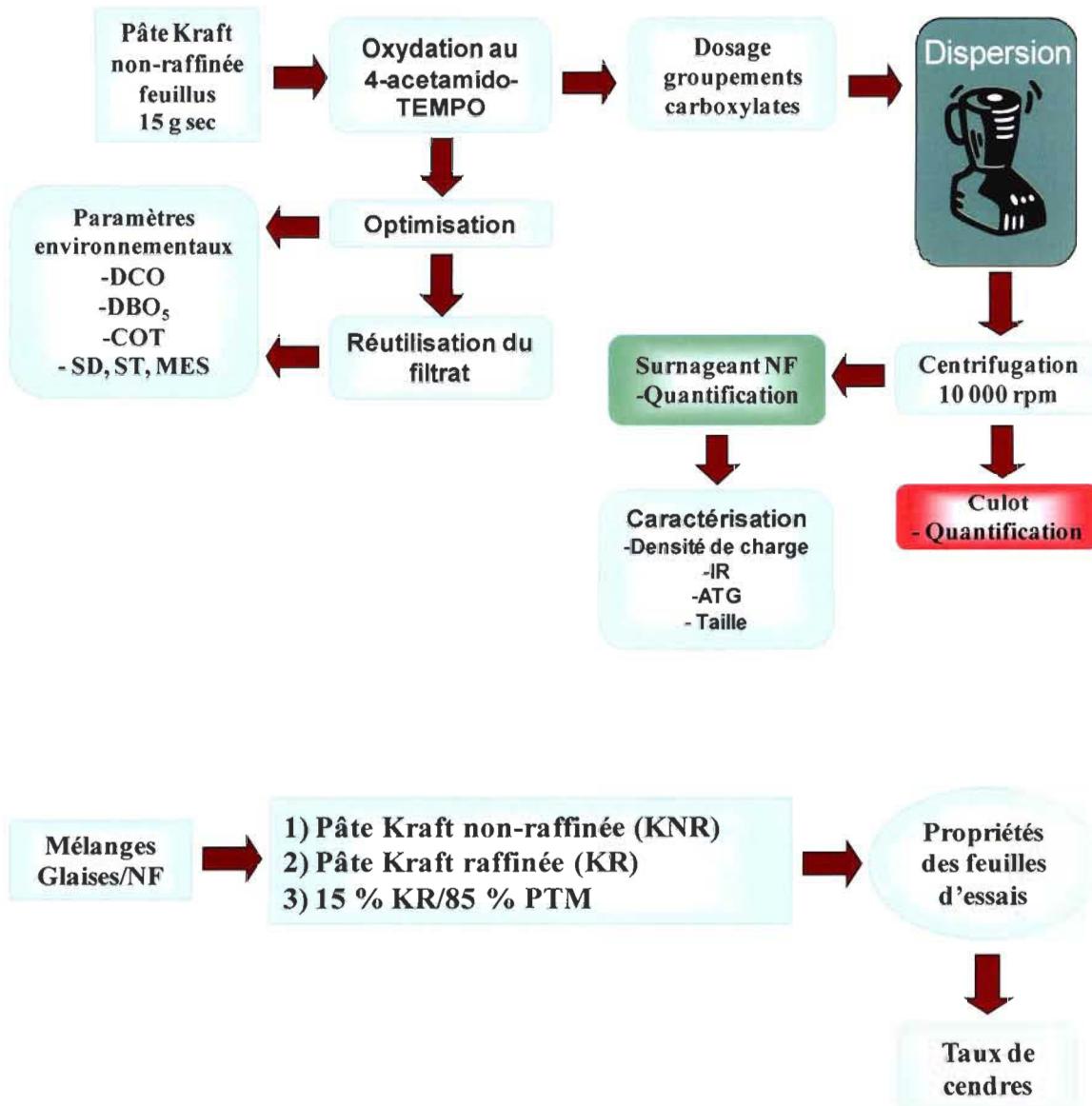
### Approche 1 : Oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie pour la formation de groupements aldéhydes

La seconde approche présentée dans ce travail est l'incorporation de nanofibres de cellulose dans les papiers chargés. Il est connu que le système d'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO présente une voie particulièrement intéressante de fabrication des nanofibres de cellulose [12,13]. Plusieurs applications possibles des nanocelluloses ont été étudiées [14] :

- Agent de force et de structure (nanocomposites) [15,16]
- Application de ses propriétés optiques (transparence) [17,18]
- Agent barrière à l'oxygène [19]
- Matériel conducteur [20]
- Applications médicales [21]
- Stockage de mémoire et capacité magnétique [14]

Dans le cadre de notre projet, c'est la force engendrée par les nanofibres de cellulose qui s'avère utile, celle-ci pouvant prévenir la perte de force causée par la forte teneur en pigment dans le papier. Les nanofibres pourraient augmenter le potentiel de liaison en formant des liens hydrogène avec les autres fibres comme c'est le cas avec les fibres

fines [22,23,24]. En plus d'améliorer les forces, il a été démontré que l'affinité entre les fibres fines et les pigments améliore le taux de rétention [23]. Le schéma suivant représente notre seconde approche, soit la fabrication de nanofibres de cellulose en utilisant l'oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie.



**Approche 2 : Fabrication de nanofibres (NF) via l'oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie et son utilisation dans le papier.**

Par ailleurs, des augmentations de la rétention et de la force ont été observées en utilisant du sucre [7]. Ainsi, en considérant que les nanocelluloses sont fortes et semblables au sucre, nous supposons que celles-ci permettront de contrer la perte de force reliée aux pigments.

Les deux avenues envisagées dans le présent travail sont basées sur l'oxydation des pâtes avec le 4-acétamido-TEMPO. L'étude présentée par Leroux [3] a montré que l'utilisation du réactif TEMPO pouvait avoir des répercussions sur l'environnement dépendant des concentrations utilisées. Les effluents engendrés par le procédé d'oxydation pour nos deux avenues seront analysés afin de déterminer leur impact sur l'environnement.

### 1.3 Les objectifs

L'objectif principal du projet est de fabriquer des papiers contenant 50 % de pigments en conservant une résistance mécanique supérieure ou égale à un papier contenant 30 % de pigments.

Trois objectifs secondaires en découlent. Le premier est d'évaluer si l'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO de la pâte kraft permet d'améliorer les forces de papiers contenant des pigments de charge.

Le second objectif secondaire est de déterminer si la présence de nanofibres de cellulose dans la masse permet d'améliorer les forces d'un papier hautement chargé.

Le troisième objectif est de déterminer l'impact des effluents issus des oxydations de la pâte avec le 4-acétamido-TEMPO. La demande biochimique en oxygène sur 5 jours ( $DBO_5$ ), la demande chimique en oxygène (DCO), les solides dissous (SD), les matières en suspension (MES), les solides totaux (ST) et le carbone organique total (COT) feront partie de l'évaluation environnementale des procédés.

## Chapitre 2 - Revue de la littérature

### 2.1 Les pigments dans le papier

Les pigments utilisés dans les papiers se subdivisent en deux grandes catégories : les pigments de couche et les pigments de charge. La première catégorie sert à transformer la surface des papiers, les pigments sont les éléments essentiels de la couche. Le contrôle de la taille, de la couleur et de la forme des pigments est important et augmente son coût [25]. Les pigments de charge sont moins dispendieux que les pigments de couche, car ils nécessitent une plus faible classification [25].

Avec un coût plus faible que les fibres vierges, les pigments de charge contribuent à diminuer le coût de production du papier [26]. L'objectif principal de notre travail étant de remplacer les fibres vierges des papiers par des pigments, les caractéristiques des pigments de charges et les technologies reliées à leur addition seront discutées dans les sections suivantes.

### Utilisation des pigments et perte de force

En plus de remplacer les fibres, les pigments de charge permettent d'améliorer les caractéristiques d'imprimabilité d'un papier (brillant des encres, absorption de l'encre, etc.) et les caractéristiques de présentation d'un papier (brillant, blancheur, opacité, etc.). On retrouve les pigments dans plusieurs types de papiers comme le papier impression-écriture, les papiers publicitaires (super calandrés) et parfois dans le papier journal [25,26]. Ceux-ci s'insèrent dans les espaces vides entre les fibres et permettent ainsi de produire des papiers plus denses, plus lisses, plus blancs et plus opaques [26]. Le tableau 2.1 montre quelques caractéristiques de papiers supercalandrés (SC) fabriqués en industrie [27]. La plupart des papiers contiennent entre 10 % et 15 % de charges, mais le contenu peut augmenter jusqu'à 35 % dans certains cas [4,26,27]. La quantité ajoutée au papier est limitée par la perte de résistance de celui-ci. Afin d'atteindre notre objectif de

50 % d'incorporation, il est bien important de comprendre d'où provient cette détérioration de force.

**Tableau 2.1 Propriétés de papiers non-couchés avec des pigments.**

Grade <sup>a</sup>	Pigments (%)	Blancheur % ISO	Lissé PPS	Lustre
<b>SCA +</b>	30-35	68-72	0,9-1,1	45-50
<b>SCA</b>	20-30	68-72	1,1-1,3	37-42
<b>SCB</b>	10-15	65-68	1,5-2,0	25-30
<b>SCC</b>	0-5	62-65	2,0-2,5	20-25

<sup>a</sup> Le poids de base pour ces types de papiers sont de 52 à 60 g/m<sup>2</sup>.

La perte de résistance à la traction et à l'éclatement du papier liée à l'utilisation de pigments de charge est connue [6,25-28]. Par contre, le mécanisme relié à cette perte de résistance est dans bien des cas une énigme. Li et al. [28] ont établi dans leurs travaux que le type et la forme des pigments utilisés influençaient différemment cette perte de résistance [28]. À titre d'exemple, l'indice d'éclatement d'un papier diminuera moins en utilisant une glaise qu'en utilisant du talc [28]. Le carbonate de calcium moulu (GCC) a l'impact le plus négatif sur ce paramètre [28]. Pour un type de pigment, la force du papier est plus détériorée lorsque la taille du pigment est petite [28]. Les travaux de Li et al. [28] ont également démontré que les particules épaisses ont une influence négative sur la force plus prononcée que les particules minces.

La perte de résistance est également attribuée à la présence de pigments sur les points actifs de liaisons des fibres [28]. Ainsi, les pigments qui se retrouvent dans les cavités du papier n'affectent pas les forces de celui-ci [28]. Le type et la taille des pigments utilisés sont donc importants pour l'atteinte de notre objectif.

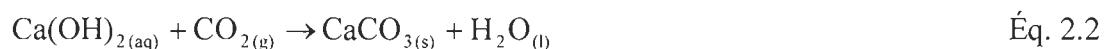
### **Les différents types de pigments**

Les pigments existent sous plusieurs dimensions et sous différentes formes structurales (tétragonal, hexagonal, mono clinique etc). Les principaux types utilisés sont les glaises

et les carbonates de calcium. Quelques renseignements sur les autres types de pigments (talc et dioxyde de titane) seront également présentés dans cette section.

- ***Le carbonate de calcium***

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est utilisé en milieu papetier principalement comme pigment dans la fabrication de papier en milieu alcalin [25,26; 29,30,31]. Il y a trois types de  $\text{CaCO}_3$  utilisés en industrie : le carbonate de calcium moulu (GCC), la craie (carbonate de calcium naturel) et le carbonate de calcium précipité (PCC). Le GCC et la craie sont des produits abondants et peu coûteux qui existent sous forme naturelle à travers le monde [25]. En ce qui concerne le PCC, il est fabriqué par une réaction de précipitation qui peut être effectuée directement à partir des émissions de  $\text{CO}_2$  de l'usine [25]. Les équations 2.1 et 2.2 montrent la réaction de formation du carbonate de calcium précipité.



La synthèse s'effectue à partir de pierres à chaux concassées et chauffées dans un four à 1000 °C. Dans ces conditions, l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) est formé. Ensuite, l'oxyde de calcium est ajouté à de l'eau pour former une suspension d'hydroxyde de calcium ( $\text{CaOH}$ ) dans laquelle une pression de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est ajoutée [25] (éq. 2.1 et 2.2). La forme de carbonate de calcium obtenue sera différente selon les conditions de synthèse.

Une des principales caractéristiques du  $\text{CaCO}_3$  est qu'il est soluble à un pH inférieur à 6, il n'est donc pas utilisable dans la fabrication de papier en milieu acide [29]. Par contre, le  $\text{CaCO}_3$  est utilisé en milieu alcalin, où il peut agir comme tampon [29]. Le potentiel de surface est légèrement positif sur le PCC en raison d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbés sur les particules en suspension dans l'eau [32]. Cependant, cette charge cationique peut devenir anionique en ajoutant des produits organiques comme des dispersants. C'est d'ailleurs le cas avec les suspensions commerciales de GCC, de craie ou de PCC [32]. La dimension

et la blancheur varient selon le type et la source du carbonate de calcium, tel que présenté dans le tableau 2.2 [30].

**Tableau 2.2 Propriétés physiques des différents carbonates de calcium**

Produit	Dimension moyenne (µm)	Blancheur (% ISO)
PCC	0,8-2,5	95-97
GCC	0,8-1,5	95-97
Craie (Danemark)	2,0-2,3	82-90
Craie (Allemagne)	2,0-2,3	80-85

On observe que la craie possède une plus grande dimension, ce qui permet une meilleure rétention mécanique qu'avec les autres types de  $\text{CaCO}_3$ . De plus, la craie possède naturellement la distribution de taille la plus petite. Dans le cas du PCC, il est possible de contrôler la distribution de taille en contrôlant la réaction de précipitation [31,32]. Ainsi, la forme cristalline du  $\text{CaCO}_3$  synthétisée (orthorhombique, prismatique ou scalénoédrique) aura un impact sur la taille de la particule et sur ses propriétés. Quant à la blancheur, elle est beaucoup plus élevée pour le PCC et le GCC. Il n'y a pas un type de  $\text{CaCO}_3$  plus efficace que les autres pour augmenter l'opacité, car l'efficacité varie pour chacun [31].

Lors de la préparation du papier, le  $\text{CaCO}_3$  est retenu mécaniquement sur le matelas fibreux par la filtration, mais il existe aussi des interactions dues aux liaisons chimiques, aux colloïdes et surtout à l'adsorption [32]. La filtration est le mécanisme prédominant pour la rétention du  $\text{CaCO}_3$ , le carbonate de calcium de petite taille est plus difficilement retenu que celui de grande taille [32]. De plus, le  $\text{CaCO}_3$  possède parfois une charge cationique qui lui confère une attraction électrostatique naturelle envers les fibres anioniques [32]. La rétention des charges introduites « dans la masse » n'est pas totale, car une

partie est entraînée dans les eaux blanches. Afin d'augmenter la rétention, on utilise généralement des systèmes de rétention à base de polymères. Les problèmes de rétention sont très complexes et il n'existe pas de solution radicale qui puisse s'appliquer d'une façon universelle. Le système utilisé peut varier selon la charge du  $\text{CaCO}_3$  et la dispersion des colloïdes formés par le  $\text{CaCO}_3$  [32], car la stabilité colloïdale du PCC est particulièrement affectée par la quantité d'ions calcium qu'il génère dans le milieu [32].

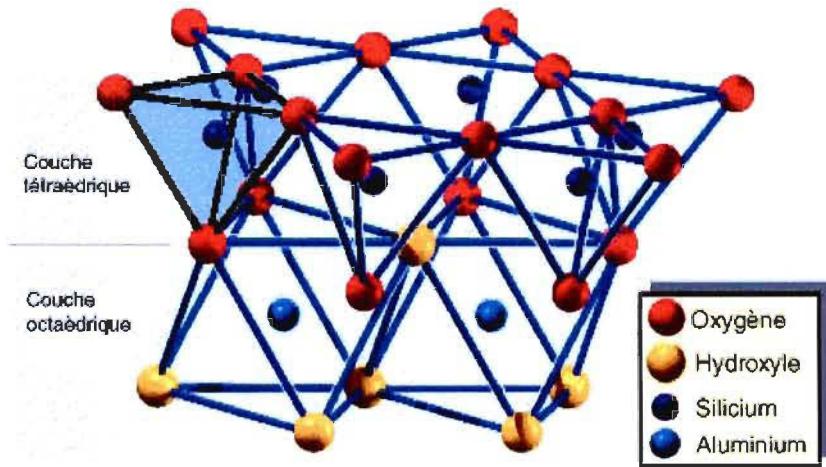
Les systèmes de rétention utilisés en industrie sont nombreux, ils peuvent être composé d'une seule composante, comme le polyacrylamide (PAM, cationique/anionique ou neutre), le polyéthylèneimine (PEI) ou le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (Poly-DADMAC). Ces adjuvants agissent soit par adhérence en «mosaïque», soit par formation de pont. De cette manière, le  $\text{CaCO}_3$  s'adsorbe sur les polymères et sur les fibres et les fines pour former des flocs de plus grande taille. On retrouve également des systèmes à microparticules tels que: PAM + bentonite, amidon + silice colloïdale ou PAM + silice colloïdale [25,30,32], qui agissent différemment mais avec le même objectif qui est une rétention plus élevée.

Il existe un grand nombre d'études visant à augmenter la quantité de  $\text{CaCO}_3$  dans le papier sans trop détériorer les forces. Les nouvelles technologies sur l'ajout de pigments sont présentées dans la section 2.1.3.

- *Les glaises (Kaolin)*

Les glaises sont également utilisées dans la fabrication de papiers; cela est dû à leur faible coût, leur abondance, leur stabilité ainsi que leurs bonnes performances [26]. Les glaises sont des minéraux naturels disponibles dans plusieurs régions du monde comme la Chine, l'Europe centrale, le Brésil et les États-Unis [25]. Bien que leur coût soit faible, les glaises sont plus coûteuses que le  $\text{CaCO}_3$ , ce qui explique leur moins grande exploitation en Amérique du Nord [26]. Celles-ci peuvent être mélangées avec le PCC afin d'avoir un effet synergique sur les propriétés du papier [26].

Afin de mieux comprendre la chimie de la glaise, la structure de celle-ci est présentée à la figure 2.1 . La stabilité de ce produit lui permet d'être utilisé en milieu acide, ce que ne permet pas le  $\text{CaCO}_3$  [26]. Le point isoélectrique du kaolin se situe à pH 2,0 et celui-ci adsorbe fortement les ions hydroxyles à pH supérieur à 6 [33]. De plus, certains atomes d'oxygène et d'hydrogène sont aptes à former des ponts hydrogène [34,35].



**Figure 2.1      Structure du Kaolin [36]**

Selon la source de la glaise, les caractéristiques peuvent différer. Cependant, la taille moyenne est en général inférieure à  $2 \mu\text{m}$  et la distribution est large [25,33,37]. La blancheur du kaolin (82-88 % ISO) est inférieure à celle du PCC [38].

Tout comme le  $\text{CaCO}_3$ , les glaises peuvent être retenues physiquement par filtration ou par attraction sur les fibres [33]. Plus la particule est grosse, plus la rétention sera due à la filtration, tandis que l'adsorption sera le principal mécanisme de rétention des petites particules. Selon le type de glaise utilisé et les conditions de fabrication du papier, le système de rétention utilisé peut varier. Par contre, depuis les années 1980, le système à microparticule est le plus répandu. La plupart du temps, le polyacrylamide est utilisé comme flocculant, tandis que la microparticule peut être soit de la bentonite ou de la silice colloïdale [33]. De nouveaux systèmes de rétention ont également été développés, comme l'utilisation d'un coagulant cationique et d'un polymère anionique [39].

- *Autres pigments*

D'autres pigments peuvent être ajoutés comme agents de remplissage. L'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) et le talc sont parfois utilisés comme pigments de charges, mais seulement dans des situations spécifiques. Dans le cas du talc, celui-ci possède trois principales propriétés : sa structure en feuillet, son lissé et sa surface hydrophobique [25,40]. La structure en feuillet influence positivement la porosité et l'impression [25]. De plus, la surface hydrophobique du talc lui confère une affinité avec les particules responsables de la poix. Ainsi, le talc prévient donc la formation de poix sur le papier [25].

La dimension du talc est en moyenne de 4 à 10  $\mu m$  et le niveau de blancheur est de 75 à 86 % ISO [40]. Par sa structure en feuillet, il est plus facilement retenu que les autres pigments [40]. Le point isoélectrique se situe à pH 3,5, mais celui-ci a un pH de 8,5 dans l'eau [40]. À ce pH, le talc est anionique comme les glaises. Malgré que la rétention soit élevée lors de la filtration du talc, il est tout de même recommandé d'utiliser un système de rétention. Le plus souvent, le talc est ajouté avec les autres pigments présentés auparavant. Ainsi, le système de rétention utilisé sera surtout influencé par les autres pigments comme la glaise ou le  $CaCO_3$  [40].

Quant à l'oxyde de titane, il est parmi les pigments les plus coûteux. Celui-ci est le pigment le plus blanc et le plus opacifiant [26]; il est utilisé en faible quantité et seulement lorsque des papiers très blancs et très opaques sont fabriqués. La taille moyenne du  $TiO_2$  est d'environ 0,25 à 0,40  $\mu m$ , ce qui fait de ce pigment le plus petit utilisé dans la fabrication du papier [41,42]. La charge  $TiO_2$  dépend du dispersant utilisé comme c'est le cas avec le carbonate de calcium, mais la plupart des suspensions sont anioniques [41]. Des systèmes de rétention à deux composantes et à microparticules sont utilisés pour retenir ce type de pigment [41]. Tout comme les autres pigments, certaines études ont été faites sur l'ajout du  $TiO_2$  dans le papier. Ces études sont présentées dans la section suivante.

### **Les technologies sur l'ajout de pigments dans le papier**

L'ajout de pigments dans le papier est étudié depuis longtemps dans un but commun : obtenir un maximum de pigment dans le papier. L'augmentation de pigments dans le

papier fait en sorte que le prix de revient du papier se trouve abaissé. Par contre, l'augmentation de ces charges entraîne une diminution des forces du papier. Afin de contrer ce problème, plusieurs technologies ont été envisagées comme le chargement des pigments à l'intérieur du lumen de la fibre (« *lumen loading* »), l'utilisation de fibres fines, les transformations chimiques comme méthode de renforcement des papiers et la nanotechnologie.

- ***Changement des pigments dans le lumen, le « lumen loading »***

Le « *lumen loading* » est probablement la technique la plus décrite dans la littérature. Cette technique consiste à incorporer les pigments à l'intérieur du lumen de la fibre. Ainsi, les pigments ne peuvent nuire aux liaisons entre les fibres et préviennent la perte de force. Green et al. [43] ont largement étudié cette incorporation de charges dans le lumen, en 1985, ils ont déposé un brevet sur le chargement du dioxyde de titane dans le lumen des fibres [44]. Dans ce cas, le dioxyde de titane est inséré dans le lumen avec une étape d'imprégnation sous plusieurs vitesses d'agitation [44]. Miller et Paliwal [6] ont comparé le *lumen loading* du TiO<sub>2</sub> avec du kaolin. Les résultats obtenus montrent que les glaises sont moins bien incorporées dans le lumen que le TiO<sub>2</sub>. La structure lamellaire de la glaise est responsable de la difficulté à l'incorporer dans le lumen [6]. La méthode d'imprégnation la plus efficace est celle décrite par Middleton et al. [45]. Dans ses travaux, le PCC est mélangé à un agent de rétention avant d'être ajouté à la pâte, ce qui augmente l'efficacité du chargement. L'imprégnation des fibres est certainement une des méthodes les plus communes de « *lumen loading* », mais il existe également des méthodes de précipitation. En 1990, Allan et al. ont déposé un brevet présentant diverses techniques de précipitation de pigments dans le lumen [46]. L'une des techniques préconise l'utilisation de deux sels solubles mélangés à la pâte afin de former un précipité insoluble à l'intérieur du lumen des fibres. Par exemple, du carbonate de sodium pourrait être ajouté à du chlorure de calcium pour former du carbonate de calcium [46] (éq. 2.3).



Dans le même ordre d'idée, Klungless et al. ont proposé la formation d'un précipité de PCC avec de l'hydroxyde de calcium pressurisé avec du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) [47,48]. La précipitation du  $\text{CaCO}_3$  a lieu tel que représenté dans les réactions 2.1 et 2.2.

Le *lumen loading* permet de fabriquer un papier d'une meilleure force avec une certaine quantité de pigments. Par contre, cette technique permet rarement d'atteindre plus de 30 % de pigments. De plus, les réactions de précipitation forment des sous-produits solubles en plus de limiter le contrôle de la forme du pigment [22]. Le *lumen loading* ne permet pas de conserver beaucoup de force, c'est pourquoi des travaux avec des fibres fines ont été proposés [22,23].

- ***Mélange fines et pigments***

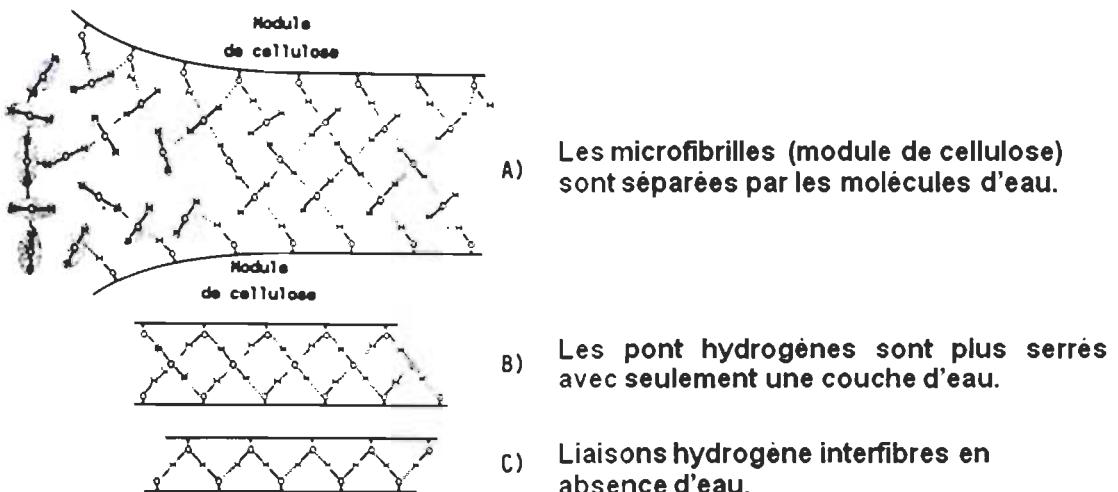
Les travaux de Silenius en 2003 furent les premiers à mentionner l'utilisation de fines avec des pigments [22]. Dans ce cas, du  $\text{CaCO}_3$  était précipité en surface et dans le lumen de fibres fines en utilisant une technique de précipitation similaire aux travaux de Klungless et al. [47]. Cependant, l'utilisation de fibres fines permettait d'augmenter le coefficient de diffusion de la lumière ainsi que les forces du papier, ce que le *lumen loading* ne permettait pas [22]. Silenius a obtenu environ 50 % d'augmentation de force en utilisant des fines sur lesquelles étaient précipitées du PCC [22]. Cependant, cette technique complexe est considérée comme étant trop coûteuse pour être appliquée [23]. Une étude de Xu et al. explique comment les fibres fines peuvent augmenter les forces de papiers qui contiennent des pigments [24]. Premièrement, les fines remplissent les espaces vides contenus entre les pigments et les fibres permettant ainsi une augmentation du potentiel de liaison [24]. Deuxièmement, les fines peuvent s'accumuler sur les points de jonction du PCC avec les fibres [24]. Bien que ces deux conclusions demeurent hypothétiques, il y a nécessairement une contribution des fines aux liens interfibres qui augmente ainsi les forces de papiers contenant des pigments. Il est à noter que Xu et al. utilisaient du PCC avec les fibres [24] alors que Lin et al. utilisaient du GCC [23]. Dans le cas de Lin et al. des fibres fines d'une pâte chimique étaient mélangées avec du GCC et ajoutées à la pâte pour former des feuilles. Cette méthode est intéressante, car elle ne nécessite aucune réaction de précipitation et semble économique. Selon le type de fines utilisé,

des gains de 40 % de l'indice de traction ont été obtenus [23]. Cependant, la quantité de GCC dans le papier n'est pas mentionnée pour ce gain de force. Une rétention maximale de 28 % de pigments est obtenue en utilisant des fines [23], ce qui limite la technique dans le cas où une quantité élevée de pigments est désirée (50 % de pigments).

Une partie de notre projet de recherche est basée sur les principales conclusions de Lin et al. [23].

## 2.2 Modification de la surface des fibres pour la fabrication de papiers

Le caractère hydrophile de la cellulose joue un rôle important lors de la fabrication du papier. La figure 2.2 représente la formation de ponts hydrogène attribuable au caractère hydrophile de la cellulose [26]. Tout d'abord, les fibres sont dispersées en milieu aqueux (gonflement) par la présence de molécules d'eau entre les fibres (A, Figure 2.2).



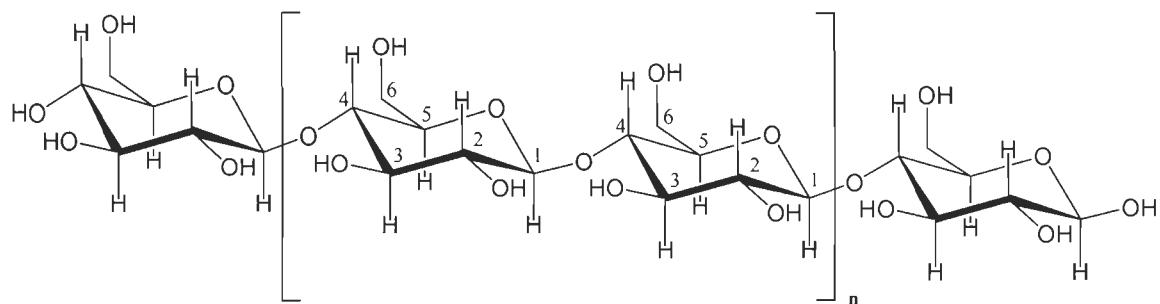
**Figure 2.2** Les ponts hydrogène dans la fabrication du papier.

Par la suite, lorsque l'eau est retirée des fibres par succion et évaporation, il y a possibilité de liaison entre les fibres. Ceci est dû à l'attraction polaire entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la cellulose [26].

Lorsque qu'il n'y a plus d'eau entre les fibres, des ponts hydrogène se forment par la polarisation entre un atome d'oxygène et d'hydrogène de groupements hydroxyles situés en surface des fibres [3,26,49]. Ce sont ces liaisons qui sont responsables de la plupart des forces de résistances du papier [26].

Le potentiel de liaison entre les fibres peut être amélioré avec le raffinage et par l'ajout d'additifs non-fibreux [26,49]. Le raffinage est efficace pour exposer les microfibrilles, ce qui augmente la surface spécifique des fibres et améliore le potentiel de liaison entre elles [49]. Le principal désavantage du raffinage est qu'à partir d'un certain niveau, la traction et l'éclatement ne sont plus améliorés [26]. De plus, le raffinage endommage la fibre et détériore la force intrinsèque, ce qui a pour conséquence de diminuer la résistance à la déchirure [26]. Dans le cas des agents de force, ceux-ci permettent d'augmenter le potentiel de liaison entre les fibres en formant des liens hydrogène ou des liens covalents avec celles-ci [50]. Bien que ces produits soient efficaces, ceux-ci sont souvent des produits dérivés du pétrole dispendieux. Cela n'est pas souhaitable dans les contextes économique et environnemental actuels qui nous portent à utiliser des ressources renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. Ainsi, les travaux préconisés sur la modification chimique de la fibre représentent une avenue intéressante [51].

Une des particularités de la cellulose est le nombre de groupements hydroxyles qui sont modifiables chimiquement. On retrouve entre autre, deux groupements hydroxyles secondaires en C2 et C3 et un groupement hydroxyle primaire en C6. La structure de la cellulose est présentée à la figure 2.3.



**Figure 2.3      Structure de la cellulose**

Les modifications chimiques de la cellulose les plus rencontrées sont : l'oxydation, le greffage, l'estérification et l'étherification. Dans le cadre de cette étude, c'est un mécanisme d'oxydation qui a été étudié. L'oxydation correspond à une réaction pour laquelle des atomes électronégatifs sont ajoutés sur une molécule [52].

## Oxydation de la cellulose

L'oxydation de la cellulose est employée pour former des groupements acides carboxyliques, des groupements aldéhydes ou des groupements cétones sur sa structure. Un groupement acide carboxylique possède deux atomes d'oxygène, ce qui double le potentiel de liaisons hydrogène pour chacun des alcools primaires oxydés. Il a été démontré que la présence de groupements carboxyles influence positivement les liaisons inter-fibres [53]. Les propriétés papetières de différents types de pâtes peuvent être améliorées en augmentant la quantité de groupements acides carboxyliques [3, 8-10].

Les groupements acides carboxyliques peuvent être formés sur le carbone primaire de la cellulose [8,49] sans ouverture de cycle et également sur les carbones secondaires C2 et C3 en ouvrant le cycle [54,55]. Ce dernier type d'oxydation entraîne habituellement une dépolymérisation de la cellulose. Des aldéhydes peuvent également être formés lors des processus d'oxydation des groupements hydroxyles de la cellulose [11,49,54-56]. Ces groupements améliorent les liaisons interfibres en formant des liaisons hémiacétales covalentes avec les groupements hydroxyles [11,56]. La formation de ces liens est particulièrement efficace pour la résistance à la traction de papiers humides, car ceux-ci ne sont pas détruits en présence d'eau. Finalement, les groupements cétones surtout retrouvés sur les carbones 2 et 3 sont appliqués dans des situations différentes, car ils ne sont pas favorables à l'augmentation du potentiel de liaison.

La formation des groupements énumérés précédemment peut être sélective ou non. Certaines des réactions d'oxydation sont plus efficaces que d'autres. Les méthodes les plus communes sont présentées dans la section suivante en incluant leurs avantages et leurs désavantages.

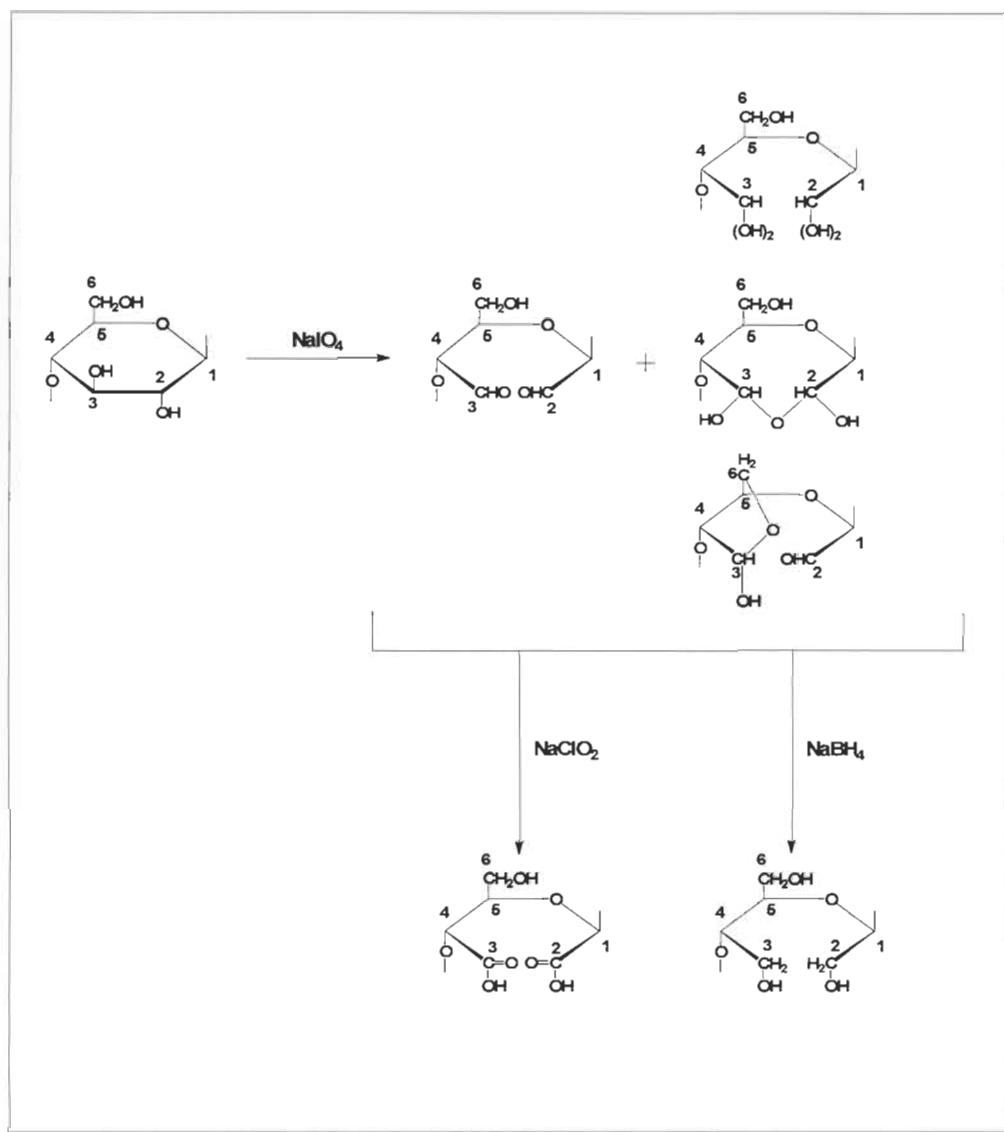
## Méthodes d'oxydation sélectives

Un des critères du choix d'une méthode d'oxydation est la spécificité. Nous avons retenu trois méthodes d'oxydation sélective de la cellulose. La première porte sur l'oxydation de la cellulose avec le periodate de sodium, la seconde avec le dioxyde d'azote et la dernière avec le 4-acétamido-TEMPO. L'oxydation au TEMPO est présentée plus en détail dans la section 2.2.3.

- *L'oxydation au periodate de sodium*

Le mécanisme d'oxydation de la cellulose avec le periodate de sodium est présenté à la figure 2.4 [57]. Cette réaction d'oxydation est sélective, elle introduit principalement des groupements aldéhydes avec scission de la liaison carbone-carbone en position 2 et 3 de la chaîne cellulosique [54,57,58]. Le clivage du lien entre les carbones C2 et C3 entraîne la dépolymérisation de la cellulose [57]. Ainsi, les fibres oxydées au periodate perdent leur force intrinsèque. Cependant, la formation de liaisons hémiacétales entre les groupements aldéhydes et hydroxyles de la cellulose modifiée entraîne des gains de force. En effet, les liens covalents formés sont beaucoup plus « solides » que les liens hydrogène.

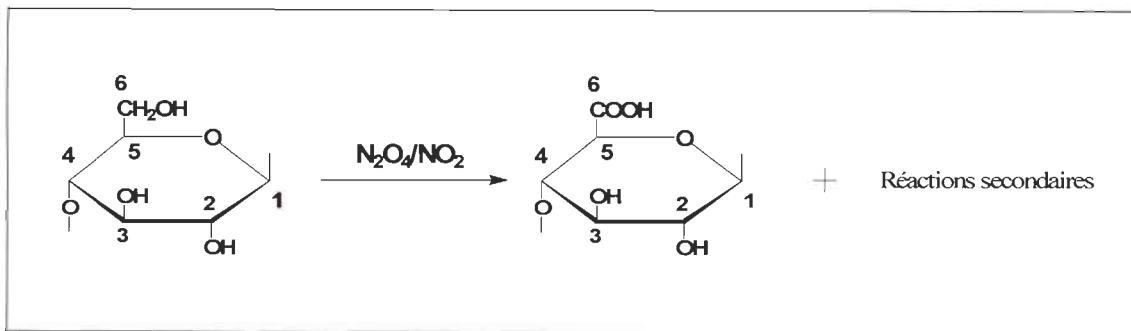
Bien que la réaction soit spécifique sur les carbones C2 et C3, plusieurs produits secondaires sont formés lors de l'oxydation selon le solvant utilisé (Figure 2.4) [57]. La cellulose qui contient deux groupements aldéhydes peut également être oxydée ou réduite (Figure 2.4). L'oxydation est effectuée avec du chlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ) tandis que la réduction se produit en utilisant du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) [57,59,60]. Cette méthode est rarement utilisée pour modifier des fibres pour la fabrication de papiers, la présence d'iode dans le procédé représentant une des principales limites de l'oxydation au periodate [49].



**Figure 2.4** Oxydation de la cellulose avec le periodate de sodium

- **Oxydation au tétraoxyde et dioxyde d'azote ( $N_2O_4/NO_2$ )**

L'oxydation de la cellulose avec le dioxyde d'azote a été largement étudiée. Celle-ci permet d'oxyder partiellement les groupements hydroxyles situés sur le carbone C6 de la cellulose en groupements acides carboxyliques [57,61,62]. Cette réaction d'oxydation de la cellulose est présentée à la figure 2.5.



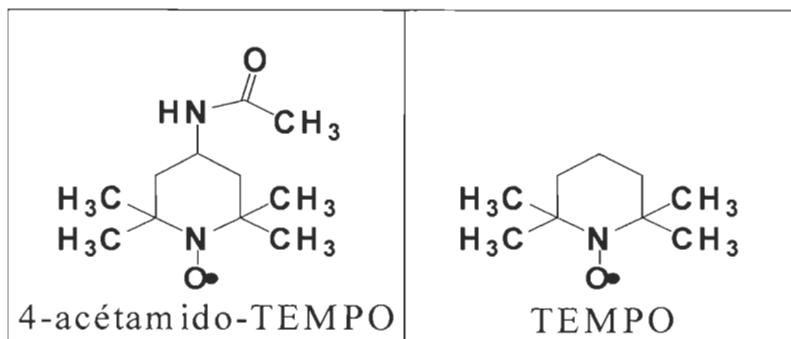
**Figure 2.5 Oxydation de la cellulose avec le dioxyde d'azote.**

La première méthode d’oxydation présentée par Yackel permettait d’obtenir environ 20 % de groupements carboxyles sur des filtres de coton [61]. Contrairement à d’autres oxydations, celle-ci permet de conserver le caractère fibreux de la fibre plutôt que de la dissoudre [61]. De Nooy a suggéré en 1995 un système d’oxydation au dioxyde d’azote à partir du nitrate d’azote en milieu acide [62]. Avec cette méthode, plus de 95 % des hydroxyles primaires de la cellulose sont oxydés en groupements acides carboxyliques [62]. Cependant, il y a également une formation de cétones sur les groupements C2 et C3 ainsi qu’une légère dépolymérisation. La principale faiblesse de cette réaction demeure la présence inévitable de réactions secondaires [57]. Par contre, cette réaction demeure l’une des plus efficaces.

### Oxydation au 4-acétamido-TEMPO

La commercialisation d’un agent oxydant sélectif appelé le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) a permis d’améliorer les réactions d’oxydation sélectives de la cellulose. Compte tenu de sa plus grande solubilité en milieu aqueux et de sa stabilité, le 4-acétamido-TEMPO est le plus souvent utilisé. La structure du réactif 4-acétamido-TEMPO est présentée à la figure 2.6 ainsi que la structure du TEMPO.

Ces molécules diffèrent par la fonction amide située sur le cycle (Figure 2.6) et par leurs propriétés. Beaucoup d’études ont été effectuées en utilisant le TEMPO sans substituant [8,11-13,19,55,56] ainsi qu’avec le 4-acétamido-TEMPO [3,9,10,63].



**Figure 2.6** Structure du 4-acétamido-TEMPO et du TEMPO

Une étude de Shibata et Isogai a démontré que le degré de dépolymérisation de la cellulose est moins affecté en utilisant le 4-acétamido-TEMPO [64]. Le TEMPO et le 4-acétamido-TEMPO montrent des résultats similaires d'oxydation. Dans notre étude, c'est le 4-acétamido-TEMPO qui a été préféré pour les raisons mentionnées précédemment.

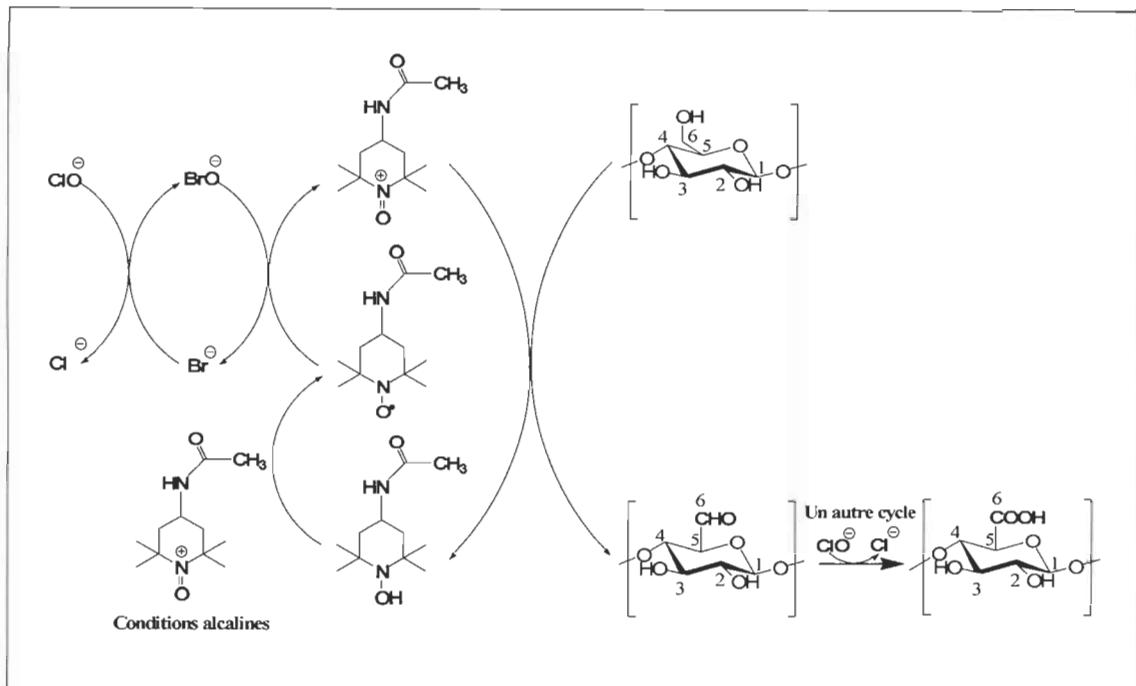
Ainsi, lorsque l'abréviation « TEMPO » est utilisée dans nos résultats et discussions, celle-ci référera au 4-acétamido-TEMPO. Cependant, la revue de littérature inclura les oxydations effectuées avec les deux réactifs.

Le 4-acétamido-TEMPO agit toujours en présence de co-oxydants. Le plus commun est le système TEMPO-NaBr-NaOCl. La réaction générale de ce système est présentée à la figure 2.7 [55].

Lors de la première étape, l'ion hypochlorite formé par la dissociation du NaOCl oxyde l'ion bromure qui provient du NaBr pour former l'ion hypobromite (Éq. 2.4).



Par la suite, l'ion hypobromite oxyde le radical 4-acétamido-TEMPO et forme ainsi son ion oxoammonium.



**Figure 2.7 Oxydation de la cellulose par le 4-acétamido-TEMPO**

Le mécanisme de cette étape est moins connu, mais c'est ce qui est actuellement accepté dans la littérature [55,65]. Certains auteurs illustrent également la possibilité de former directement l'ion oxoammonium à partir de la forme hydroxylamine [3,49], mais ceci n'est pas totalement prouvé [65]. Néanmoins, l'ion oxoammonium est responsable de l'oxydation du C6 de la cellulose [3,8,49,55,65]. Celui-ci, en milieu basique, oxyde sélectivement les groupements hydroxyles primaires en groupements aldéhydes lors d'un premier cycle de réaction et forme ainsi le TEMPO sous sa forme hydroxylamine. Quant à l'hydroxylamine, il réagit avec l'ion oxoammonium en milieu basique pour régénérer le TEMPO sous sa forme radicalaire [55,65]. Par la suite, un autre cycle de réaction permet l'oxydation du groupement aldéhyde formé dans la première étape en groupements carboxyles. Globalement, la formation d'une mole d'acide carboxylique nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl et entraîne la formation de 2 moles de NaCl (Figure 2.7) [3]. Les autres réactifs sont constamment régénérés lors de la réaction, ce qui évite leur consommation. Le TEMPO est donc utilisé principalement en quantité catalytique tandis qu'un excès de NaOCl est ajouté [3,8-12,55,63-65].

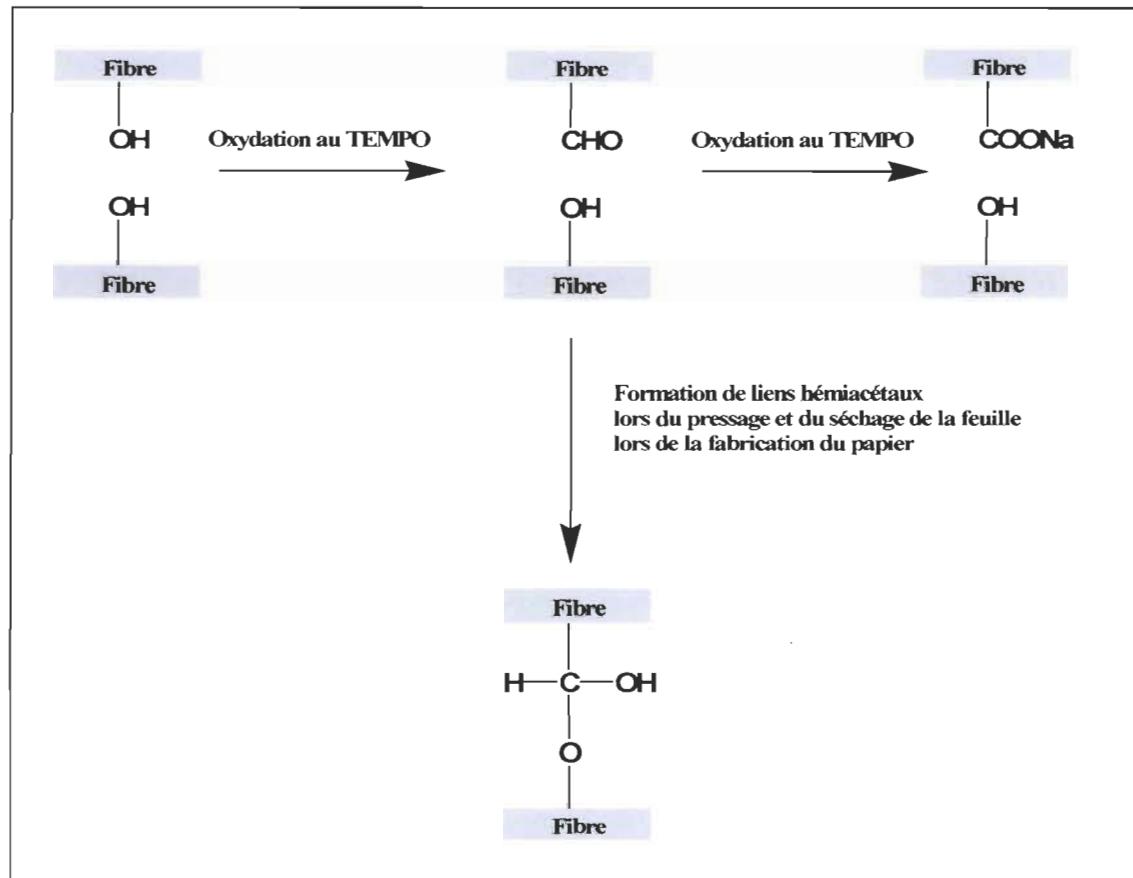
Comme il est mentionné dans la section 2.2, les groupements acides carboxyliques contribuent au potentiel de liaison entre les fibres en augmentant la quantité de liaisons hydrogène. Ainsi, les forces de traction et d'éclatement du papier ont été augmentées sur plusieurs types de papier avec cette oxydation. Par exemple, les forces de traction et d'éclatement de papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft de feuillus ont été améliorées en utilisant un système TEMPO-NaBr-NaOCl [8]. En 2006, Le Roux a procédé à l'oxydation d'une pâte PTM [9], pour ensuite la mélanger avec une pâte non oxydée. Ses résultats rapportent que les forces du papier peuvent être augmentées en utilisant seulement 5 % de pâte oxydée. Law et al. ont démontré que les forces de papiers constitués uniquement de fibres longues de pâte thermomécanique étaient jusqu'à 300 % plus élevées lorsque les fibres étaient oxydées [10,63]. Finalement, la formation de groupements acide carboxylique sur une pâte désencrée a également permis d'augmenter les forces de traction et d'éclatement [3], tandis que la déchirure et la blancheur étaient détériorées [3].

Compte tenu des résultats positifs obtenus concernant l'amélioration des forces et l'objectif visé par notre projet, nous avons entrepris une série d'études dans le but d'évaluer l'efficacité de la pâte oxydée avec le TEMPO sur la fabrication de papiers hautement chargés.

La principale limite de la réaction au TEMPO repose sur l'environnement. En effet, Le-roux a démontré que l'effluent de l'oxydation au TEMPO d'une pâte désencrée avait une demande biochimique en oxygène sur 5 jours plus élevée que les normes [3]. Il est donc nécessaire d'optimiser le procédé avant de porter cette technologie en industrie.

Saito et al., en 2006, [11] ont démontré qu'il était possible d'améliorer les forces du papier en créant des groupements aldéhydes sur la cellulose. L'avantage de cette méthode est que la quantité de réactifs est beaucoup moins élevée que dans les autres oxydations discutées précédemment. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'augmenter les forces du papier en formant une quantité optimale de groupements aldéhydes lors du premier cycle de réaction (Figure 2.7). Dans ce cas, il est évident que ce n'est pas les liens hydrogène qui favorisent les liaisons entre les fibres, mais plutôt des liaisons cova-

lentes [11]. Celles-ci sont des liaisons hémiacétale formées par la condensation des groupements aldéhydes et des groupements hydroxyles tel que présenté à la figure 2.8 [11].



**Figure 2.8 Formation des liaisons hémiacétale avec les groupements aldéhydes.**

Les liens covalents formés sont plus résistants que les liens hydrogène, ils demandent plus d'énergie pour être dissociés. Les forces du papier, en particulier la force de traction humide, sont donc améliorées avec une faible quantité de groupements aldéhydes [11].

Dans notre cas, c'est l'effet des liaisons hémiacétale sur la force sèche qui sera évalué. Saito et Isogai, en 2007, ont augmenté d'environ 30 % l'indice de traction d'une pâte kraft de feuillu lorsque celle-ci contenait 195 mmol/kg de groupements aldéhydes [11]. C'est à partir de ces observations que la première hypothèse de cette étude a été établie.

En effet, les groupements aldéhydes obtenus par l'oxydation au TEMPO devraient permettre de combler la perte de force liée à l'ajout de pigments. Aucune étude n'a jusqu'ici été publiée sur l'utilisation de fibres oxydées avec des quantités élevées de pigments. Il faut également se rappeler que cette réaction s'effectue avec moins de réactifs que les autres méthodes, ce qui représente un atout important sur l'environnement et sur le coût de production.

L'oxydation au TEMPO n'est pas utilisée seulement pour augmenter directement les forces du papier. Le groupement acide carboxylique formé est un site hautement réactif avec lequel on peut greffer des polymères. Il en est de même avec le groupement aldéhyde [56]. Plus récemment, l'oxydation au TEMPO s'est avérée un outil utile pour la préparation de nanofibres de cellulose; nous en discutons plus en détail dans la section 2.3.2 [12,13]. Il est à noter que le TEMPO peut être utilisé avec d'autres réactifs que le NaBr et le NaOCl, mais ces réactions souvent trop lentes ont été ignorées dans le cadre de ce projet.

## **Caractérisation du papier**

Afin de déterminer l'impact de la modification chimique des fibres sur les propriétés des papiers, plusieurs essais ont été effectués. Premièrement, le niveau de blancheur a été déterminé à l'aide d'un appareil Technibrite qui mesure la réflectance (en % ISO) de la lumière visible illuminée par un rayon monochromatique à 457 nm [26]. L'opacité, qui représente la capacité de voir « à travers » le papier, a été mesurée sur le même appareil [26]. Cette propriété est grandement influencée par les pigments et les fibres fines.

Quant à l'indice de traction, il a été déterminé à l'aide d'un appareil Instron. Le principe repose sur la force nécessaire pour briser une bande de papier par rapport à la charge utilisée en kilogramme [26]. Cette propriété est reliée à la quantité et la qualité (force) des liaisons entre les fibres. Dans le cas de l'indice d'éclatement, il s'agit de fixer un échantillon de papier sur l'appareil, ensuite, un diaphragme subit une expansion à une vitesse constante jusqu'à ce que le papier éclate. Pour ce test, la pression hydrostatique

enregistrée lors de l'éclatement du papier est ajustée selon le grammage pour donner l'indice d'éclatement [26]. Cet indice dépend du pourcentage d'elongation des fibres ainsi que des liaisons interfibres.

Dans le cas de l'indice de déchirure, un appareil contenant une lame liée à un pendule est utilisé. Tout d'abord, le papier est fixé perpendiculairement à la trajectoire du pendule. L'échantillon subit un pré-déchirage qui sera prolongé avec le pendule. On enregistre la perte d'énergie potentielle selon la hauteur de l'élan du pendule. De cette énergie est calculée la force nécessaire pour continuer la déchirure de la feuille en gF [26]. Cette force dépend de la force des liens fibre à fibre, de la friction des fibres ainsi que de leur longueur. Il est à noter qu'ici c'est la déchirure perpendiculaire au plan qui est étudiée à l'aide d'un appareil de type Elmendorf.

Ces essais ont été effectués sur des feuilles de 1,2 g selon les méthodes standard de l'ATPPC et serviront à déterminer l'impact de nouveaux liens inter-fibres formés. La détérioration de ces liens par la présence de charges minérales en surface sera également identifiable de la même façon.

### 2.3 Les nanocelluloses

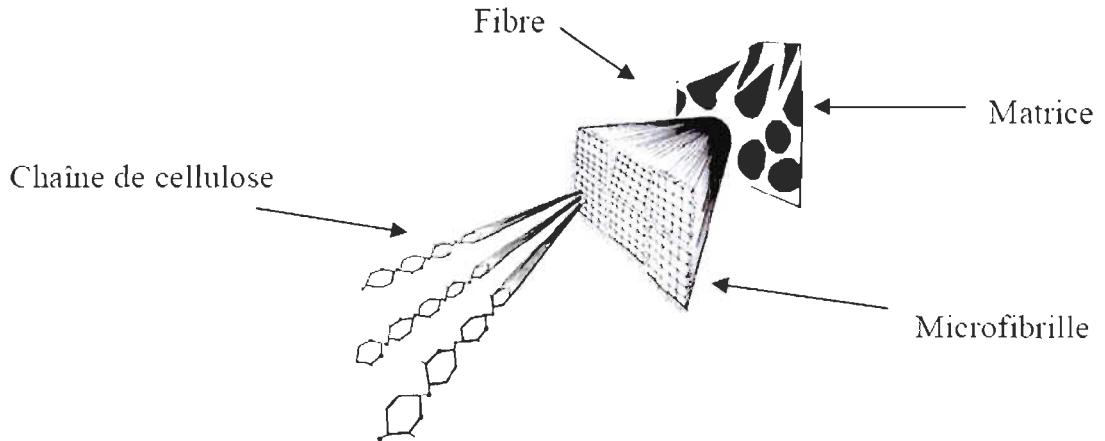
On définit la nanotechnologie comme étant le domaine multidisciplinaire qui concerne la conception et la fabrication, à l'échelle des atomes et des molécules, de structures moléculaires qui comportent une dimension située entre 1 et 100 nanomètres [66]. À cette échelle, les structures moléculaires possèdent des propriétés physicochimiques uniques qui peuvent être exploitables dans beaucoup de domaines. Selon Ressources Naturelles Canada, il y avait plus de 600 produits à base de nanomatériaux disponibles sur le marché en 2008 [67]. En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies : les systèmes de rétention et les nanocelluloses. Dans le cas des systèmes de rétention, la nanotechnologie est utilisée pour diminuer la contamination de l'eau blanche lors de la fabrication du papier [25]. Pour ce faire, des silices colloïdales sont utilisées, cependant, la contamination de l'eau blanche ne sera pas étudiée dans ce projet. Quant à la

nanocellulose, elle est considérée comme une avenue d'avenir pour l'économie de l'industrie papetière [14,67]. Les nouvelles technologies découlant de la nanocellulose permettent d'envisager le développement de nouveaux dérivés de la fibre, de la pâte, de papiers ainsi que des produits composites à base de bois [20,67]. L'avantage de ces technologies est certainement la grande disponibilité de la matière première, la cellulose, dont la production annuelle est évaluée à 1 000 milliards de tonnes [68]. Il devient donc possible de fabriquer un produit à valeur ajoutée à partir d'une ressource renouvelable qui est grandement disponible et biodégradable. Cette possibilité peut permettre éventuellement de diversifier la production de l'industrie forestière.

Dans la présente étude, c'est la production et l'utilisation de la nanocellulose qui seront regardées. Pour nous l'incorporation de nanocellulose dans la masse fibreuse est une avenue intéressante pour l'atteinte de notre objectif principal qui est de fabriquer un papier contenant 50 % de pigments. Pour mieux présenter le concept, nous définirons d'abord la nanocellulose en présentant les différents types. Les méthodes de préparation et les différentes applications seront par la suite présentées. Bien que la fabrication des nanocelluloses s'effectue à partir d'une ressource renouvelable, il faut considérer l'impact sur l'environnement de leur production. Dans la section 2.3.4, l'impact des nanocelluloses sur l'environnement sera discuté.

## **Définition et types**

La nanocellulose représente un sujet de pointe en matière de technologie. Le terme « nanocellulose » réfère aux structures cellulosiques qui possèdent une dimension située entre 1 et 100 nm [14]. Comme son nom l'indique, c'est la cellulose (Figure 2.3) qui est l'unité fondamentale des nanocelluloses. La structure de la cellulose fibreuse est présentée dans la figure 2.9 [55].



**Figure 2.9 Structure d'une fibre de cellulose**

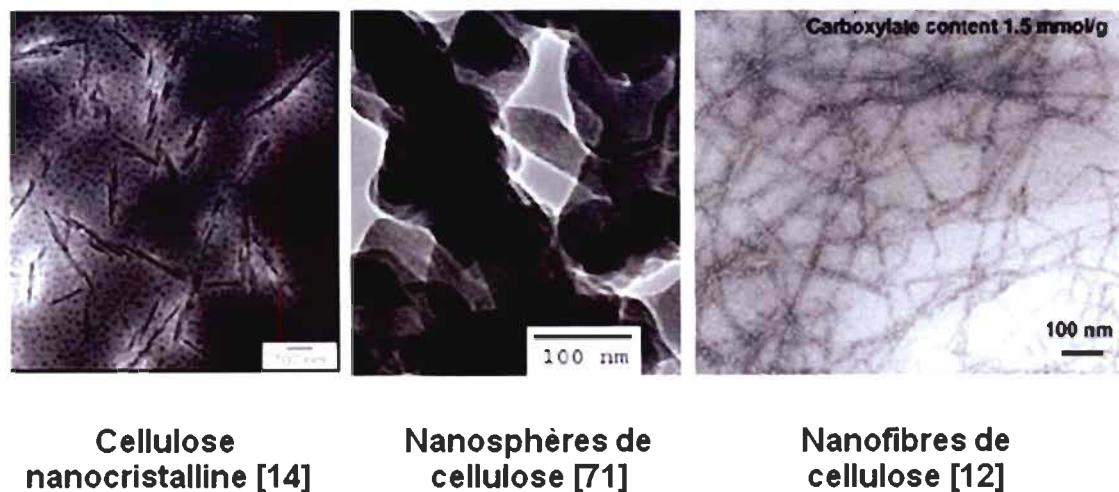
La matrice comporte les fibres cellulosiques enrobées de la lignine qui compose la lame mitoyenne. Quant aux fibres, celles-ci sont constituées de microfibrilles reliées entre elles principalement par des ponts hydrogène [55]. La chaîne cellulosique est l'unité fondamentale de la microfibrille. Évidemment, chacune des unités se retrouve dans une échelle de grandeur différente. À titre d'exemple, une fibre a un diamètre situé entre 15 et 30  $\mu\text{m}$  [68] et une microfibrille mesure environ 5 nm de diamètre [12,69]. Les nanocelluloses se retrouvent dans cette échelle, en regroupant des microfibrilles individualisées ou agglomérées. La taille des chaînes de cellulose est de 0,518 nm [12].

Il a été mentionné auparavant que la taille des nanocelluloses doit être entre 1 et 100 nm. Cependant, la longueur et la largeur de celles-ci peuvent varier énormément selon la méthode de préparation utilisée. Tel qu'il est présenté dans le tableau 2.3, on distingue trois principaux types de nanocellulose dont la taille peut varier selon la source et le procédé de fabrication. Les caractéristiques des nanocelluloses présentées dans le tableau 2.3 sont issues de plusieurs travaux [13,14,70]. Il est à noter qu'actuellement, on assiste au développement de procédés pour lesquels les caractéristiques des nanocelluloses obtenues peuvent grandement différer [14]. De plus, la taille des nanocelluloses peut être influencée par la présence d'agrégats lors de la fabrication [13,70].

**Tableau 2.3 Caractéristiques des nanocelluloses selon la méthode de fabrication et la source.**

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
<b>Réaction chimique</b>	Nanocristalline Nanosphère	Végétaux	100-300 80 (diamètre)	10-20 80 (diamètre)
<b>Chimique + mécanique</b>	Nanofibre	Végétaux	200 à microns	3-5
		Coton	200 à microns	5-10
		Tuniciers	200 à microns	10-20
		Bactéries	200 à microns	10-20
<b>Procédé Mécanique</b>	Nanofibre Nanocristalline	Végétaux	200 à microns 100-300	5-40 5-40
<b>Bioprocédés</b>	Nanofibre	Bactéries	100 nm à plusieurs microns	10-50
<b>Traitements enzymatiques</b>	Nanofibre Nanocristalline	Végétaux	200-4000 100-300	10-50

En effet, la cellulose nanocristalline, les nanosphères de cellulose et les nanofibres qui constituent les trois principaux types de nanocellulose sont présentés à la figure 2.10.



**Figure 2.10 Image MET des différents types de nanocelluloses.**

Premièrement, la cellulose nanocristalline, aussi nommée « whisker », est hautement cristalline, car elle est obtenue principalement par l'hydrolyse (acide ou enzymatique) des zones amorphes de la cellulose. Ces techniques seront discutées en détail dans la section 2.3.2. La longueur des cristaux de cellulose microcristalline est habituellement entre 100 et 300 nm et la largeur se situe entre 10 et 20 nm. Les celluloses microcristallines sont plus larges que les microfibrilles, car celles-ci sont généralement agglomérées [70]

Quant aux nanosphères de cellulose, elles sont aussi préparées à partir d'une hydrolyse acide. Les « billes » obtenues ont un diamètre moyen de 80 nm et ont un excellent potentiel dans la fabrication de nanocomposites [71].

Dans le cas des nanofibres, elles sont obtenues à partir de traitements chimiques de la surface des fibres, par procédé mécanique, par synthèse microbienne ou bien par traitement enzymatique. Les traitements chimiques ou physiques de la surface de la fibre permettent de libérer les microfibrilles qui constituent la fibre [14]. Lors de la synthèse microbienne, les fibres sont fabriquées directement par un microorganisme. Le traitement enzymatique peut également être utilisé comme dans la fabrication de cellulose nanocristalline. Cependant, l'hydrolyse enzymatique n'est pas complète [70]. Les nanofibres obtenues seront beaucoup plus longues que les celluloses nanocristallines et conserveront des parties amorphes [71]. Les nanofibres mesurent en général 3-4 nm de largeur et de 200 nm jusqu'à quelques micromètres en longueurs [12,13]. Les nanofibres sont individuelles ou agglomérées selon la source de la cellulose et le procédé [12,13].

## **Méthodes de préparation**

Les nanocelluloses sont préparées à partir de 6 grandes méthodes : la diminution mécanique, l'hydrolyse acide, l'hydrolyse enzymatique, la dissolution, les bioprocédés et l'ionisation de la surface des microfibrilles [14].

- *Traitements mécaniques*

Le terme raffinage est souvent utilisé dans l'industrie du papier pour décrire l'opération de traitement mécanique des fibres. Habituellement, le raffinage s'effectue sur une suspension de pâte à 4-6 % avec un raffineur conique ou à disques [14,26]. Cette technique permet de développer la fibre, c'est-à-dire que l'on augmente le potentiel de liaison en rendant les fibres plus flexibles et en relâchant des microfibrilles en surface de la pâte.

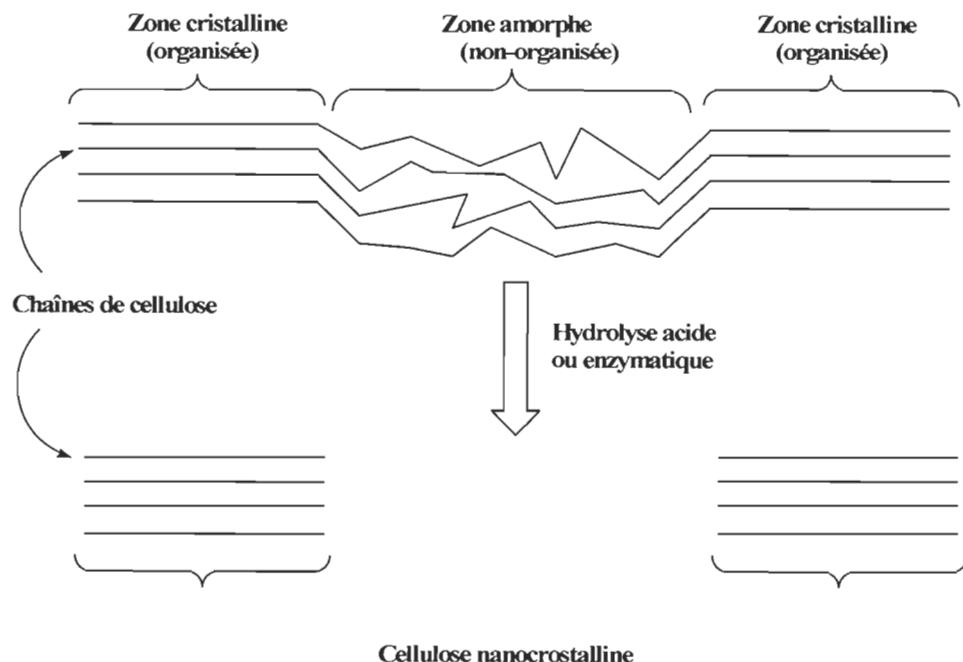
Pour fabriquer des nanofibres, Nakagaito et Yano ont traité 30 fois une pâte kraft dans un raffineur et une fois dans un mélangeur sous haute pression pour obtenir une nanofibrillation de la pâte [72]. Avec ce procédé, les nanofibrilles produites demeurent attachées à la fibre. Une augmentation de la force a été observée, mais la grande consommation d'énergie est la principale limite de cette expérimentation [14].

Une autre méthode développée par Chakraborty et al. consiste à raffiner une pâte kraft sous haute intensité (125 000 rpm) pour ensuite appliquer une étape de « *cryocrushing* » [73]. Le « *cryocrushing* » consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée avec de l'azote liquide [73]. Dans leur cas, des nanofibres individuelles et attachées aux fibres ont été fabriquées. Cependant, tout comme dans le cas précédent, cette technique demande beaucoup d'énergie pour le raffinage ainsi que pour le « *cryocrushing* ». Il est possible d'obtenir des nanofibres plus minces en utilisant l'homogénéisation sous haute pression combinée à d'autres procédés [14]. Cependant, ces techniques permettent rarement d'obtenir une aussi grande efficacité que les méthodes chimiques de fabrication de nanocelluloses.

- *L'hydrolyse acide*

L'hydrolyse chimique est certainement l'une des méthodes les plus utilisées pour la fabrication de nanocelluloses. En général, la technique consiste à dissoudre les zones amorphes de la cellulose afin de libérer uniquement les zones cristallines.

La représentation de cette dissolution des zones amorphes est présentée à la figure 2.11.



**Figure 2.11** Représentation de l’hydrolyse de la cellulose

La méthode reste simple; il suffit d’ajouter la cellulose dans un acide fort, le plus souvent de l’acide sulfurique [74,75,76]. Parmi les études les plus récentes, Li et al. ajoutent 10 g de fibres dans 100 mL d’acide sulfurique 64 % p/p à 60°C pour 30 minutes sous une forte agitation [76]. En général, le produit obtenu est de la cellulose nanocristalline dont la dimension varie entre 100 à 300 nm, mais il est possible d’obtenir des nanofibres plus longues en utilisant des rachis de banane [77]. En utilisant un mélange d’acide (100 mL HCl 12,1 N et 300 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 36,0 N dans 600 mL d’eau) et une sonification à 80°C pendant 8 h, il est possible de former des nanosphères de cellulose [71].

L’avantage de l’hydrolyse acide est la fabrication d’un matériel hautement cristallin. Les principales limites de cette méthode reposent sur la production de sous-produits sulfo-nés, l’utilisation d’acide sulfurique concentré, l’impact environnemental pour la disposition de l’acide résiduel et le faible rendement de cette réaction.

- *L'hydrolyse enzymatique*

Le principe de l'hydrolyse enzymatique est similaire à l'hydrolyse acide. Dans le cas de l'hydrolyse enzymatique, ce sont des cellulases qui hydrolysent les zones amorphes de la cellulose. Les travaux de Henriksson et al. ont démontré que l'utilisation d'enzymes facilitait la désintégration des fibres en nanofibres [70]. La technique de Henriksson et al. consiste à mettre en contact une pâte sulfite raffinée avec des cellulases [70]. Les nanocelluloses obtenues étaient des nanofibres agglomérées. Cependant, suite à une hydrolyse acide subséquente ces nanofibres permettent d'obtenir des nanocelluloses de la taille des «whiskers». Plusieurs tailles et formes de nanocellulose peuvent être obtenues selon les conditions utilisées [12]. L'hydrolyse par un enzyme est toujours accompagnée par une dispersion mécanique des fibres. L'ordre dans lequel ces traitements sont effectués sur la pâte peut varier [78]. Les travaux de Paako et al. ont permis de former des nanofibres de quelques micromètres en longueur et de 5-6 nm en largeur [78].

L'hydrolyse enzymatique permet parfois de remplacer les acides forts par des enzymes plus respectueuses pour l'environnement. Cependant, les méthodes nécessitent souvent l'utilisation d'un raffinage excessif comme il a été présenté auparavant avec la diminution mécanique. Néanmoins, le traitement mécanique nécessité est moins intense lorsqu'une hydrolyse est aussi utilisée.

- *La dissolution*

Sans dissoudre complètement la cellulose, l'utilisation de solvants peut s'avérer utile pour la préparation de nanocellulose. Oksman et al. ont démontré qu'il était possible de séparer de la cellulose microcristalline (MCC) en de fines particules de cellulose nanocristalline en utilisant un solvant [79]. Cette méthode consiste à ajouter une certaine quantité de MCC dans du N,N-diméthylacétamide contenant 0,5% p/p de chlorure de calcium [79]. Ensuite, la suspension est mélangée à l'aide d'un barreau magnétique pendant 12 h à 70°C afin d'amorcer le gonflement de la cellulose. La suspension est par la suite traitée dans un bain ultrasonique pendant 3 heures sur une période de 5 jours [79].

Les « whiskers » obtenus étaient de moins de 10 nm de largeur et la longueur se situait entre 200 et 400 nm.

Les nanocelluloses obtenues possèdent d'excellentes propriétés [79], mais leur production se fait sur une période de temps très longue. De plus, l'utilisation de solvant peut entraîner des problèmes environnementaux.

- *Les bioprocédés*

La production de nanocelluloses par bioprocédé est probablement une des méthodes les plus respectueuses pour l'environnement. La cellulose est produite en particulier par trois types de bactéries : Acetobacter, Acanthamoeba et Achromobacter. L'espèce qui permet la meilleure production est cependant l'Acetobacter car elle n'est pas pathogène et permet de produire des fibres facilement isolables [80]. Les conditions de culture et les substrats utilisés permettent de contrôler la masse moléculaire de la cellulose obtenue ainsi que sa structure [80]. Habituellement, la cellulose obtenue est sous forme de nanofibres agglomérées dont la largeur est d'environ 70  $\mu\text{m}$  et la longueur s'étend jusqu'à quelques microns [80].

Les nanofibres de cellulose obtenues par ce procédé ont un degré de polymérisation très élevé (2000-8000) par rapport aux autres méthodes, ainsi qu'un taux de cristallinité de 60 à 90 %. Avec de telles propriétés, les nanofibres de cellulose bactérienne sont intéressantes dans plusieurs applications [80].

- *Ionisation de la surface des microfibrilles*

L'ionisation de la surface de microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanocelluloses. Lorsque les groupements ioniques sur la cellulose sont des groupements sulfoniques, ceux-ci pourraient améliorer la formation de nanocellulose. Ceci pourrait être le cas lors des hydrolyses acides où des groupements sulfoniques sont formés sur la cellulose.

Cependant, la formation de nanocellulose dépend surtout de la dissolution des zones amorphes de la cellulose. Ainsi, il n'est pas clairement établi que les groupements sulfo-niques ont un rôle sur la préparation de nanocellulose [81].

Un autre groupement ionisable qui peut être formé sur la cellulose est le groupement acide carboxylique. La principale méthode utilisée pour former ce groupement sur la cellulose est l'oxydation avec le TEMPO. Le mécanisme de réaction a déjà été présenté à la figure 2.7. Les groupements carboxyliques formés lors de la réaction sont ionisés lorsque la cellulose modifiée est dans un milieu aqueux neutre. Ainsi, les microfibrilles oxydées sont chargées négativement et ont tendance à se repousser [12,13]. Par la suite, les microfibrilles sont facilement séparées en utilisant un mélangeur mécanique [12,13], des ultrasons [82] ou une simple agitation avec un barreau magnétique [13]. Une schématisation de la préparation de nanocelluloses par cette technique est représentée dans la figure 2.12.

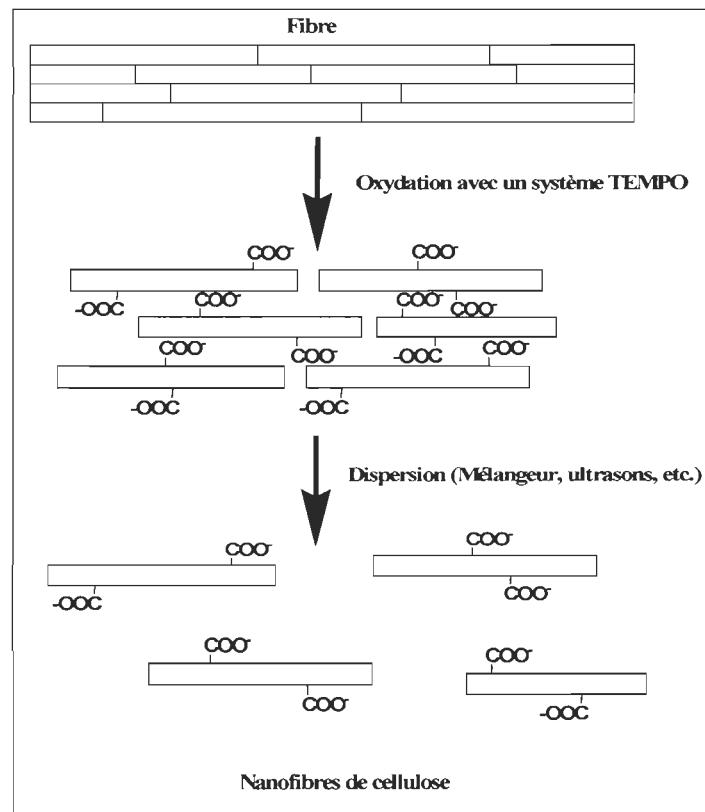


Figure 2.12 Fabrication de nanocelluloses à partir d'une oxydation au TEMPO

L’oxydation effectuée sur la cellulose est plus intense pour la préparation de nanocelluloses que pour la modification chimique de la surface de la pâte. Saito et al., ont démontré qu’un taux de 990 mmol/kg de groupements carboxylates est nécessaire pour transformer 91 % d’une pâte sulfite jamais séchée en nanocelluloses après dispersion [13]. Lorsque ce taux est de 450 mmol/kg, seulement 5 % de la pâte oxydée est convertie en nanocelluloses.

L’oxydation des fibres par le système TEMPO-NaBr-NaOCl permet de diminuer l’adhérence entre les microfibrilles sans toutefois les séparer. Quelques méthodes ont été étudiées pour libérer les microfibrilles oxydées. Selon la source de cellulose utilisée et la quantité de groupements carboxylates formée, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte oxydée en nanocelluloses en effectuant trois traitements successifs de 10 minutes [13] avec un mélangeur domestique. Saito et al. (2007) ont montré qu’une agitation avec un barreau magnétique permet de séparer les microfibrilles [12]. Cette technique permet de mieux préserver les nanofibres, toutefois un temps de 10 jours était nécessaire. En 2009, Johnson a utilisé une sonde ultrasonique pour libérer les nanocelluloses [82]. Cette technique nécessite tout de même une première désintégration de la suspension de pâte oxydée.

Les nanocelluloses obtenues par ces méthodes sont plutôt de la catégorie des nanofibres de cellulose. La largeur de celles-ci est d’environ 4 nm dans tous les cas, tandis que la longueur allait jusqu’à l’échelle du micromètre pour les études de Saito [12,13]. Dans le cas de Johnson et al., les nanofibres obtenues étaient en moyenne de 262 nm [82]. Dernièrement, Hirota et al. ont étudié une technique d’oxydation au TEMPO en milieu acide de cellulose régénérée afin d’obtenir directement des nanocelluloses solubles [83]. Bien que cette méthode possède un potentiel intéressant, le temps de réaction minimal de 20 heures limite son utilisation.

Dans le présent projet de recherche, l’oxydation au 4-acétamido-TEMPO d’une pâte kraft sera utilisée pour fabriquer des nanofibres de cellulose. Cette technique est similaire à l’oxydation au 4-acétamido-TEMPO utilisé pour former uniquement des groupements aldéhydes lors de la première partie. La différence est la concentration de réactif

utilisée qui est plus élevée afin d'obtenir un maximum de carboxylates sur la cellulose. L'oxydation avec le 4-acétamido-TEMPO permet d'obtenir des rendements plus élevés que les méthodes d'hydrolyse acide. Cette méthode est également plus rapide que les méthodes enzymatiques, de dissolution et les bioprocédés. Quant à la dispersion des nanofibres, c'est un mélangeur domestique qui sera utilisé. Cette méthode est efficace et nécessite peu de temps comparativement aux autres méthodes énoncées auparavant.

Des analyses environnementales seront effectuées afin de déterminer l'impact sur l'environnement d'un tel procédé. Afin de limiter la quantité de réactifs utilisée, la réutilisation du filtrat de l'oxydation sera également étudiée.

## **Applications**

Les applications de la nanocellulose sont nombreuses, elles peuvent être utilisées dans les situations suivantes :

- Application de ses propriétés optiques (transparence)
- Matériel conducteur
- Applications médicales
- Agent de force et de structure (nanocomposites)

Les nanocelluloses ont comme propriété optique d'être transparentes [17-19]. Ceci a d'ailleurs permis de mettre au point un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à partir de nanocellulose [14,84]. Le principal intérêt est d'obtenir des matériaux nanocomposites qui sont à la fois résistants et transparents.

Bien que les nanocelluloses ne puissent conduire directement le courant, certaines études ont démontré qu'il était possible d'obtenir un matériau conducteur à partir de nanocelluloses [20]. Ceci est particulièrement intéressant dans la fabrication de papiers électroniques [14].

Il a également été démontré que les nanocelluloses pourraient être utilisées dans le milieu médical. Dong et Roman ont démontré en 2007 la possibilité d'utiliser des agents

fluorescents sur de la cellulose nanocristalline [21]. Cette application permettrait d'attacher des nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier [21]. La croissance de tissus serait également possible en utilisant des nanocelluloses comme points d'ancrage [14]. Une revue de la littérature de Liang et al. montre plusieurs utilisations de nanocelluloses modifiées sur lesquelles des cellules étaient greffées et bien ancrées [85].

L'application la plus étudiée des nanocelluloses reste leur utilisation comme agent de force dans des matériaux composites. En effet, les nanocelluloses possèdent des propriétés physiques très intéressantes lorsque comparées avec des fibres de pâte kraft (Tableau 2.4) [86].

**Tableau 2.4 Propriétés de cellulose nanocristalline avec une pâte kraft de résineux**

Propriétés	Cellulose nanocristalline	Pâte kraft (résineux)
<b>Longueur (nm)</b>	200	1 500 000
<b>Diamètre (nm)</b>	10	30 000
<b>Surface spécifique</b>	6000	1
<b>Force de rupture (MPa)</b>	10 000	700
<b>Module d'élasticité (GPa)</b>	150	20

Une particule de cellulose nanocristalline possède une surface spécifique 6000 fois plus grande qu'une fibre de pâte kraft de résineux. De plus, la force de rupture est 14,3 fois plus élevée dans le cas de la cellulose nanocristalline, le module d'élasticité est également plus élevé (Tableau 2.4).

Il existe plusieurs travaux sur l'application de nanocelluloses comme agent de force [14]. Seulement deux exemples sont présentés dans ce cas-ci. Premièrement, des nanocelluloses préparées par hydrolyse enzymatique sont utilisées dans un matériau nanocomposite contenant de la mélamine-formaldéhyde [15]. Comme autre application, des nanofibres

préparées avec une oxydation au TEMPO sont utilisées conjointement avec du poly(amideamine) epichlorhydrine pour améliorer la force de papiers [16]. Le potentiel de renforcement observé avec les nanocelluloses représente la caractéristique recherchée pour l'atteinte de notre objectif.

## **Les nanocelluloses et l'environnement**

Quel est l'impact réel des nanocelluloses sur l'environnement? Peu d'études indiquent clairement la biodégradabilité des nanocelluloses, mais il est connu que la cellulose est biodégradable [87]. Cette caractéristique est un atout fort avantageux par rapport à certains polymères qui sont des dérivés du pétrole. Dans le cas de la matière première, celle-ci peut provenir des végétaux ou des microorganismes. Ce sont deux matières renouvelables qui se trouvent en grande quantité [67].

Si le bois est utilisé pour fabriquer des nanocelluloses à grande échelle, il serait d'autant plus nécessaire de respecter les normes environnementales associées à l'approvisionnement en bois. Si les applications de la nanocellulose deviennent nombreuses, il y aura une incidence sur l'approvisionnement en bois. Bien que des normes soient en vigueur actuellement au Canada pour l'approvisionnement en bois, ce n'est pas le cas partout dans le monde. Ainsi, l'application de nouvelles législations pourrait être nécessaire. Par contre, si la hausse de l'utilisation du bois entraîne une baisse de l'utilisation de produits pétroliers, les nanocelluloses deviendraient sans doute un avantage pour l'environnement.

Les méthodes de fabrication des nanocelluloses énumérées à la section 2.3.2 pourraient entraîner des conséquences sur l'environnement. L'utilisation de grandes quantités d'énergie pour la diminution mécanique, les acides forts pour l'hydrolyse de la cellulose ainsi que les produits chimiques utilisés lors de l'oxydation au TEMPO sont les principales sources de problèmes environnementaux. C'est pourquoi nous évaluerons l'impact de ces réactions sur l'environnement [88].

Néanmoins, peu de données concrètes existent actuellement sur l'impact des nanocelluloses sur l'environnement. Tout comme les nanotechnologies, il y a beaucoup d'études sur la production et les applications, mais peu de détails sur les effets sur la santé humaine et l'environnement [67]. Des analyses de cycle de vie sur la nanocellulose sont donc nécessaires avant l'utilisation commerciale de ce produit.

## 2.4 Paramètres environnementaux

Sans nécessairement étudier le cycle de vie de la nanocellulose, certains impacts environnementaux seront évalués lors de cette étude. Dans notre cas, c'est l'effluent découlant de la réaction au TEMPO qui sera analysé. Ainsi, des essais seront effectués afin de caractériser le contenu de l'effluent en solides dissous, matières en suspension et carbone organique.

### Normes en vigueur

Il a été mentionné dans les objectifs que certains paramètres environnementaux seront étudiés dans le but évidemment de respecter les normes environnementales. Les principales normes auxquelles les papetières doivent se soumettre découlent du *Règlement sur les fabriques des pâtes et papiers* adopté en 2005 [89]. Quelques normes provenant de ce règlement ont été sélectionnées et présentées dans le tableau 2.5 [89].

Les papetières doivent également se soumettre à un autre règlement concernant les effluents. Il s'agit du *Règlement sur les effluents des fabriques des pâtes et papiers*. Ce règlement touche particulièrement les paramètres suivants :

- la létalité aiguë et l'effet sur *Daphnia magna*;
- la  $\text{DBO}_5$
- les MES
- le volume;
- le pH
- la conductivité électrique

Les normes à respecter sont propres à chacune des usines [90]. De plus, les émissions atmosphériques ainsi que la consommation d'énergie sont également limitées. Ces concepts ne sont pas abordés dans le cadre de ce projet.

**Tableau 2.5 Quelques normes établies par le règlement sur les fabriques de pâtes et papiers**

Paramètre	Norme	Fréquence de l'analyse
<b>Matières en suspension</b>	- 8 kg/tonne (limite moyenne) - 16 kg/tonne (limite quotidienne)	Quotidien et Mensuel
<b>Demande biochimique en oxygène (5 jours)</b>	- 9 kg/tonne (limite moyenne) - 12 kg/tonne (limite quotidienne)	Quotidien et Mensuel
<b>Demande chimique en oxygène</b>	Pas de normes établies	Mensuel
<b>Composés halogénés adsorbables</b>	- 0,8 kg/tonne (limite moyenne) - Entre 1,5 et 2,5 kg/tonne (limite quotidienne)	3 jours non consécutifs par semaine
<b>pH</b>	Entre 6,0 et 9,5	En tout temps
<b>Dioxines et furannes</b>	- 15 pg/L	Mensuel
<b>Toxicité</b>	Sur la truite : inférieur à la létalité aigüe	Mensuel
<b>Hydrocarbures</b>	2 mg/L	Hebdomadaire

Dans notre projet, l'effluent de la réaction au 4-acétamido-TEMPO est analysé. Selon la réaction présentée à la figure 2.7, il y a 2 moles de  $\text{Cl}^-$  qui sont libérées dans la réaction. Ces ions associés à des ions  $\text{Na}^+$  contribueront à la quantité de solides dissous (SD) générée. De plus, les réactifs utilisés (NaBr, NaOCl et TEMPO) se retrouvent également dans le filtrat entraînant ainsi une hausse de SD. Quant aux MES, celles-ci proviennent particulièrement de fibres fines non retenues lors de la filtration. La DBO et la DCO sont

influencées par le TEMPO lui-même et les produits secondaires (oligomères de sucres) formés lors de la réaction [91]. Ce sont les seuls réactifs ou produits contenant du carbone dans la réaction. Conformément à un blanchiment à l'hypochlorite, la faible concentration de NaOCl et de NaBr utilisée lors de l'oxydation entraînera la formation de composés halogénés à l'état de trace s'il y a formation. La présence de dioxines, de furannes et d'hydrocarbures serait également surprenante. Les paramètres mesurés seront donc : la DBO<sub>5</sub>, les MES, la demande chimique en oxygène (DCO), les solides dissous (SD), les solides totaux (ST) et le carbone organique total (COT). Bien que les quatre dernières mesures ne soient actuellement pas réglementées.

## Tests effectués

Une brève description des paramètres environnementaux évalués est présentée dans cette section. Les paramètres sont la DBO<sub>5</sub>, la DCO, les MES, les SD, les ST et le COT.

- ***Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours***

La DBO<sub>5</sub> correspond à la quantité d'oxygène que des bactéries utilisent pour décomposer (ou oxyder) partiellement ou totalement des substances organiques en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O en milieu aqueux. Celle-ci est déterminée en incubant des échantillons dilués pendant 5 jours à 20 °C avec un ensemencement bactérien. Des substances nutritives sont également ajoutées à l'eau de dilution afin de permettre la prolifération bactérienne. Avec cette technique, il est possible de quantifier principalement les substances organiques biodégradables. Certaines matières inorganiques comme les sulfures et les sels ferreux contribuent également à la DBO<sub>5</sub> [92].

- ***Demande Chimique en Oxygène***

La demande chimique en oxygène correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement la matière organique et inorganique oxydable [93]. Les substances oxydables sont oxydées par chauffage en milieu acide en présence d'une quantité connue de bichromate de potassium [93]. La consommation d'oxygène entraîne la réduction du

bichromate de potassium ce qui entraîne un changement de couleur de l'échantillon. L'absorbance de la solution est ensuite déterminée par spectroscopie et permet de déterminer une équivalence en oxygène consommé. Dans notre cas, cette mesure sera influencée par le TEMPO et les dérivés cellulosiques qui ne sont pas retenus lors de la filtration.

- ***Matières en suspension, solides dissous et solides totaux***

Les matières en suspension représentent l'ensemble des matières insolubles présentes dans l'eau. Elles peuvent être constituées de matières organiques et de matières minérales [94]. Elles se retrouvent dans les effluents des pâtes et papiers et peuvent diminuer la pénétration de la lumière dans l'eau ou bien s'accumuler dans les cours d'eau. Ainsi, la chaîne alimentaire des poissons et les zones de fraie peuvent être affectées par les MES [95]. Lors de ce projet, cette valeur sera reliée aux fibres fines qui ne seront pas retenues lors de la filtration et qui se retrouveront dans l'effluent de la réaction. Comme la filtration s'effectue sur büchner, les MES seront en petite quantité.

Quant aux solides dissous, ceux-ci représentent la totalité de matières solubles présente dans un effluent. Les SD sont habituellement constitués d'ions chlorures, de sulfates, de bicarbonates, de calcium, de magnésium et de sodium [96]. Selon notre réaction d'oxydation au TEMPO, les principaux solides dissous seront les ions sodium, chlorure, bromure et hypochlorite. Le TEMPO lorsqu'il est dissout devrait également contribuer à cette valeur. La solubilisation d'oligomères cellulosiques ou de sucres lors de l'oxydation pourrait également augmenter la quantité de solides dissous. Dans le cas des solides totaux, ceux-ci représentent la somme entre les SD et les MES. Ainsi, la quantité de ST dépend de ces deux paramètres. Les MES, SD et ST sont déterminés par méthode gravimétrique.

- ***Carbone organique total***

Le carbone organique total est la mesure de la teneur totale en carbone dans l'effluent. Cette mesure est généralement corrélée avec la DCO et la DBO. Celle-ci permet d'établir la présence de polluants organiques dans un effluent [97]. Afin de quantifier le COT, il suffit de volatiliser un échantillon en l'introduisant dans un tube chauffé à 720 °C contenant un

catalyseur [97]. Les composés organiques sont décomposés en CO<sub>2</sub> à la suite de leur combustion. Le CO<sub>2</sub> obtenu est détecté par un détecteur infrarouge et quantifié à l'aide d'une courbe d'étalonnage [97]. De cette manière, la quantité de carbone organique totale est déterminée. Comme c'était le cas avec la DCO, cette mesure dépendra de la quantité de TEMPO et de dérivés cellulaires non retenus lors de la filtration.

## Chapitre 3 - Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, on retrouve le matériel ainsi que les méthodes utilisées pour les trois principales techniques : la fabrication de groupements aldéhydes sur une pâte kraft raffinée, la fabrication de nanofibres de cellulose et leur utilisation dans des papiers chargés.

### 3.1 Formation de groupements aldéhydes sur la pâte

La formation de groupements aldéhydes s'effectue lorsqu'une pâte est oxydée avec le système NaOCl-NaBr-TEMPO [11]. Dans la première partie de notre étude, nous avons évalué l'effet de la concentration de NaOCl dans le système en termes de groupements carboxyles et carbonyles. Pour chacun de ces échantillons, des feuilles ont été préparées et évaluées. L'échantillon ayant les meilleures propriétés physiques a servi pour l'incorporation des pigments.

#### Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte de résineux

Un échantillon de 30 g sec de pâte kraft de résineux blanchie et raffinée (indice d'égouttage de 419 mL) (Usine Kruger de Trois-Rivières) a été désintégré (5 min, 1,5 % de consistance) et dilué à 1 % de consistance avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, le pH de la suspension a été ajusté entre 10 et 10,5 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 M. Après l'ajustement du pH, le 4-acétamido-TEMPO (0,1 g) préalablement dissout a été ajouté à la suspension et un mélange de NaBr (1 g) et d'hypochlorite de sodium (NaOCl) a été ajouté avec une ampoule à addition. La quantité de NaOCl utilisée variait entre 5 et 60 mmol, car il est le seul réactif consommé lors de l'oxydation [8]. Un contrôleur de pH relié à du NaOH 1 M et de l'acide chlorhydrique (HCl) 1 M maintenait le pH entre 10 et 10,5. Après un temps de 60 min de réaction à température pièce, celle-ci a été arrêtée en ajoutant 10 mL d'éthanol. La pâte oxydée a été filtrée sur büchner et lavée trois fois avec 1 L d'eau déminéralisée. L'échantillon a été conservé à 4 °C pour le dosage des groupements carboxyles et aldéhydes et pour la formation de feuilles. Pour

chaque concentration de NaOCl utilisée, deux échantillons ont été oxydés pour vérifier la reproductibilité.

### **Dosages des groupements carboxyles et aldéhydes**

La quantité de groupements carboxyles a été déterminée avec un titrage conductimétrique basé sur la méthode de Katz et al. [98]. Des échantillons de 6 g sec de pâte ont été mis en suspension deux fois dans 400 mL de HCl 0,1 M pour 45 min. Par la suite, la pâte filtrée et lavée a été séparée en deux échantillons de 3 g sec. Chacun des échantillons de 3 g a été mis en suspension dans 450 mL de solution de chlorure de sodium 0,001 M pour le titrage conductimétrique. Le titrage a été effectué en utilisant un titreur automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150) couplés à un ordinateur. À la suite du titrage, la quantité de groupements carboxyles a été calculée à partir des points d'équivalence.

La quantité de groupements aldéhydes a été déterminée par un titrage conductimétrique précédé d'une oxydation au chlorite de sodium (NaClO<sub>2</sub>) [11]. Pour ce faire, un échantillon de 6 g sec de pâte a été mis en suspension à une consistance de 2 % dans une solution contenant 5,43 g de NaClO<sub>2</sub> et 60 mL d'acide acétique 5 M. Puis, la suspension a été ajustée à un pH de 4-5 et a été agitée pendant 48 heures à température ambiante avec un agitateur mécanique. À la fin de la réaction, la pâte a été filtrée sur büchner et lavée quatre fois avec 1 L d'eau déminéralisée. Par la suite, l'échantillon de pâte oxydée avec le NaClO<sub>2</sub> a été conservé à 4 °C. Les groupements aldéhydes transformés en carboxyles ont été déterminés par la suite par titrage conductimétrique. La différence entre la quantité de carboxyles avant et après l'oxydation avec le NaClO<sub>2</sub> correspond au nombre de groupements aldéhydes.

### **Fabrication de feuilles et évaluation de leurs propriétés**

Pour la pâte originale et les pâtes oxydées, une série de feuilles de  $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$  a été préparée selon la méthode standardisée C.4 de l'Association Technique des Pâtes et Papiers du Canada [99]. Les forces mécaniques des feuilles ont été évaluées selon les méthodes

standardisées D.6H [100], D.8 [101] et D.9 [102]. Le niveau de blancheur a été déterminé en se basant sur la méthode E1 [103].

## Feuilles avec pigments

Les feuilles avec pigments ont été préparées à partir de pâte kraft blanchie raffinée (indice d'égouttage de 419 mL) ou oxydée avec le TEMPO avec 5 mmol de NaOCl. Les pigments utilisés étaient les glaises Infilm 939 (99,5 % < 2 microns), Astra-Glaze (97,9 % < 2 microns) et Premier Dry (92,4 % < 2 microns) de la compagnie Imerys (Sandersville, États-Unis).

Pour préparer les feuilles, des mélanges de pâte kraft, de pâte thermomécanique blanchie raffinée à 79 mL d'indice d'égouttage (Kruger Trois-Rivières) et de glaises (tableau 3.1) ont été dilués à 1 % de consistance avec de l'eau mitigée. Afin de retenir les pigments dans les feuilles, un système à microparticules a été utilisé. Pour ce faire, des échantillons de 10 g de suspension pâte/pigments ont été agités à 800 rpm avec un agitateur mécanique.

Le polyacrylamide (Organopol 5032 (Ciba), 1 g/L) a été ajouté à la suspension avec un dosage de 1 kg/tonne. L'agitation a été maintenue à 800 rpm pendant 30 secondes pour la macrofloculation. Ensuite, la vitesse d'agitation a été augmentée à 1300 rpm pendant 30 secondes pour briser les macroflocs. De nouveau, la vitesse d'agitation a été ajustée à 800 rpm pour l'ajout de la bentonite (Hydrocol OR (Ciba), 4 g/L). La bentonite a été ajoutée avec un dosage de 4 kg/tonne et agitée pendant 30 secondes. La suspension a ensuite été diluée à 0,2 % avec de l'eau mitigée pour la fabrication de feuilles de  $60 \pm 3$  g/m<sup>2</sup> avec une formette anglaise sans recirculation de l'eau blanche.

Les feuilles ont été testées selon les méthodes présentées dans la section précédente. Le taux de cendres à 575°C a été déterminé par la méthode G.10 [104] pour connaître le niveau de rétention des pigments dans le papier.

**Tableau 3.1 Mélanges utilisés pour la fabrication des feuilles contenant des pigments**

Pâte Kraft originale /g	Pâte Kraft oxydé /g	Pâte PTM /g	Pigments <sup>a</sup> /g
12,00	0,00	12,00	0,00
0	12,00	12,00	0,00
13,33	0,00	10,67	6,59
0	13,33	10,67	6,59
15,00	0,00	9,00	14,83
0	15,00	9,00	14,83

<sup>a</sup> Selon les essais préliminaires, nous avons établi une rétention de 40,45 %. Les masses des pâtes et des pigments sont des masses sèches.

La quantité de glaise dans le papier était déterminée selon l'équation 3.1.

$$\%_{glaises} = \frac{\%C_{éch} - \%C_{fibres}}{\%C_{glaises}} \quad \text{Éq. 3.1}$$

- $\%_{glaises}$  = % de glaise contenu dans l'échantillon  
 $\%C_{éch}$  = % de cendres de l'échantillon  
 $\%C_{fibres}$  = % de cendres provenant des fibres  
 $\%C_{glaises}$  = % de cendres des glaises seules après combustion

### Analyse de l'effluent

L'analyse de l'effluent nous a permis d'évaluer l'effet de l'oxydation au TEMPO sur les paramètres environnementaux. Les analyses ont été effectuées sur le filtrat obtenu directement de la réaction, sans lavage. Ce filtrat provenait d'une pâte kraft oxydée avec 5 mmol de NaOCl qui avait été congelé la journée de l'oxydation. Les paramètres évalués sont la demande biochimique en oxygène, la demande chimique en oxygène, les solides dissous, les matières en suspension et le carbone organique total.

Quant à la demande biochimique en oxygène, celle-ci a été mesurée par une méthode électrométrique telle que le prescrit la méthode standardisée du Centre d'expertise en analyse environnementale *MA. 315 – DBO 1.1* [92]. Cette méthode consiste à déterminer

la quantité d'oxygène consommée par des bactéries pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement des substances organiques dans une période de 5 jours [105]. Dans le cas de la demande chimique en oxygène, c'est une méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium. Cette méthode consiste à quantifier l'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les substances organiques oxydables [105]. La méthode standardisée *MA. 315 – DCO 1.0* du Centre d'expertise en analyse environnementale a été utilisée pour la détermination de la DCO [93].

Quant aux matières en suspension, solides dissous et solides totaux, les méthodes proviennent également du Centre d'expertise en analyse environnementale. Premièrement, dans le cas des MES, la méthode utilisée est une méthode gravimétrique (*MA. 115 - S.S. 1.1*) pour laquelle un échantillon de 100 mL de l'effluent a été filtré sur un filtre Whatman 934 AH [94]. La masse après séchage du filtre contenant les matières en suspension permet ensuite de quantifier les MES. Par la suite, les solides dissous sont déterminés par la méthode gravimétrique *MA. 115 - S.D. 1.0* [96]. Dans ce cas, la quantité de solides dissous est connue en évaporant un volume exact d'effluent à 105°C dans un contenant en aluminium. Finalement, les solides totaux représentent la somme des solides dissous et des matières en suspension selon la méthode *MA. 100 - S.T. 1.0* [106].

Le carbone organique total a été obtenu sur des échantillons dilués à environ 50 mg/L de carbone préalablement filtrés sur une membrane de 0,45 µm. Par la suite, les échantillons étaient analysés conformément à la méthode *MA. 300-C 1.0* [97] du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec à l'aide d'un appareil Shimatzu TOC-V<sub>CPH</sub> à 720 °C.

### 3.2 Fabrication de nanofibres de cellulose

Produire des nanofibres de cellulose afin d'améliorer les papiers contenant des pigments était l'objectif de cette deuxième partie du projet. Pour y parvenir, il suffit de former une quantité élevée de groupements carboxylates sur une pâte kraft à l'aide du système

TEMPO [12]. La présence de ces groupements réduit l'adhérence entre les microfibrilles, ce qui facilite l'individualisation de celles-ci avec une désintégration mécanique.

Dans notre cas, un échantillon de pâte kraft a été oxydé à l'aide d'un système TEMPO-NaBr-NaOCl dans lequel les quantités de chacun de ces réactifs étaient supérieures par rapport à la partie précédente. Une pâte kraft de feuillus blanchie a été utilisée plutôt qu'une pâte kraft de résineux pour des fins de comparaisons avec les travaux de Saito et al. [12]. L'oxydation de cette pâte formait des groupements acides carboxyliques qui étaient dosés par titrage conductimétrique. Ensuite, une portion de chacune des pâtes oxydées avec le TEMPO a été dispersée avec un mélangeur domestique afin de former une suspension homogène. À partir de ces portions, des analyses de microscopie électronique à transmission (MET), de tailles et de thermogravimétrie ont été effectuées. Des analyses infrarouges ont également été effectuées sur des films de nanocellulose.

La réutilisation du filtrat de la réaction a été étudiée afin de diminuer la quantité de réactifs utilisée lors de la fabrication de nanocellulose. De plus, le filtrat réutilisé ainsi que celui de la réaction sans réutilisation ont été analysés en déterminant les différents paramètres environnementaux.

### **Oxydation au 4-acétamido-TEMPO de la pâte de feuillus**

Le système d'oxydation employé (TEMPO-NaBr-NaOCl) est le même système que celui présenté dans la section 3.1.1. Cependant, des quantités différentes de pâte et de réactifs ont été utilisées [12]. Un échantillon de 15 g sec de pâte kraft de feuillus, préalablement gonflé pendant une nuit à l'eau déminéralisée à température ambiante, a été désintégré pendant 5 min à 1,5 % de consistance. La suspension était ensuite diluée à 1 % de consistance avec de l'eau déminéralisée en tenant compte du volume de NaOCl à ajouter lors de la réaction.

Comme dans la section 3.1.1, le pH de la suspension a été ajusté entre 10 et 10,5 avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 M. Après l'ajustement du pH, une certaine quantité de 4-acétamido-TEMPO (0,12 g, 0,24 g, 0,36 g et 0,48 g) a été dissoute et ajoutée à la suspension, un mélange contenant des quantités variables de NaBr (0,5 g, 1,5 g, 2,5 g et

3,5 g) et de NaOCl (75, 100, 150 et 225 mmol) a été également ajouté avec une ampoule à addition. Un contrôleur de pH relié à une solution de NaOH 1 M et une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M maintenait le pH entre 10 et 10,5 et la réaction était effectuée à température pièce. Après un temps de réaction donné (3, 5, 7 et 18 heures), la réaction a été arrêtée en ajoutant un excès d'éthanol et le pH a ensuite été ajusté à 7. La pâte oxydée a été ensuite filtrée sur büchner et lavée trois fois avec 1 L d'eau déminéralisée. L'échantillon a été conservé à 4°C pour le dosage des groupements carboxyles, la préparation de nanofibres de cellulose et pour la formation de feuilles.

L'écart-type pour les échantillons préliminaires était de moins de 5 % sur la quantité de groupements carboxyles. Pour l'optimisation de la réaction, chacune des conditions a été effectuée en duplicita.

### **Dosage des groupements acides carboxyliques**

Les dosages des groupements acides carboxyliques ont été effectués selon la méthode de Katz tel et al. [98] telle que présentée dans la section 3.1.2. Cependant, la teneur élevée de groupements à doser a permis d'utiliser seulement 1 g de pâte par dosage. Trois grammes de pâte oxydée ont été mis en suspension deux fois dans 200 mL de HCl 0,1 M pendant 45 min. Ensuite, la pâte a été filtrée et lavée avec de l'eau déminéralisée. L'échantillon de 3 grammes a été ensuite séparé en trois échantillons de 1 g pour effectuer 3 dosages (triplicatas). Chacun des échantillons de 1 g a été mis en suspension dans 450 mL de NaCl 0,001 M en ajoutant 5 mL de HCl 0,1 M normalisé. Finalement, la suspension était titrée avec du NaOH 0,1 M normalisé jusqu'à une pente ascendante de conductivité.

### **Dispersion et quantification des nanofibres de cellulose**

Pour les essais préliminaires, la méthode utilisée provenait de l'étude de Saito et al. [13] en augmentant la quantité de fibres lors de chaque dispersion. Un volume de 300 mL d'une suspension d'environ 0,15 % (p/p) a été dispersé à l'aide d'un mélangeur domestique (Sunbeam, modèle Osterizer 8 vitesses) à vitesse maximale pendant 10 minutes. Afin d'éviter la surchauffe de l'appareil, des temps d'arrêt de 15 secondes étaient néces-

saires à chaque 45 secondes de mélange. La suspension dispersée a été ensuite centrifugée à 10 000 rpm pendant 10 min pour enlever les fibres non dispersées de la solution. Les fibres non dispersées (culot) ont été recueillies en rinçant les tubes avec 50 mL d'eau déminéralisée. Les culots recueillis étaient ensuite redispersés deux autres fois. Les surnageants de chacune des dispersions étaient recueillis et pesés. Trois échantillons de 25 mL de chacune des dispersions ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant une nuit afin de mesurer le pourcentage de solide dans la suspension aqueuse. Le culot restant était également séché et pesé afin de déterminer la quantité de fibres non dispersée. Le pourcentage de fibres en suspension était calculé selon l'Éq. 3.2.

$$\%_{\text{nanofibres}} = \frac{(\%_{S1} \times m_{S1}) + (\%_{S2} \times m_{S2}) + (\%_{S3} \times m_{S3})}{(\%_{S1} \times m_{S1}) + (\%_{S2} \times m_{S2}) + (\%_{S3} \times m_{S3}) + m_c} \times 100 \% \quad \text{Éq. 3.2}$$

$\%_{\text{nanofibres}}$  = % nanofibres en suspension

$\%_{S1}$  = % p/p de la suspension 1

$m_{S1}$  = masse de la suspension 1

$\%_{S2}$  = % p/p de la suspension 2

$m_{S2}$  = masse de la suspension 2

$\%_{S3}$  = % p/p de la suspension 3

$m_{S3}$  = masse de la suspension 3

$m_c$  = masse du culot

Lors de l'optimisation de la réaction, une seule dispersion de 20 minutes a été effectuée sur les suspensions d'environ 0,15 % p/p [12]. Ceci a permis de mieux observer l'effet des paramètres de l'oxydation sur la dispersion.

### Réutilisation de l'effluent

Un échantillon de pâte kraft a été oxydé selon la méthode présentée à la section 3.2.1 en utilisant 150 mmol de NaOCl (5 mol/kg), 1,5 g de NaBr (0,97 mol/kg) et 0,48 g de 4-acétamido-TEMPO (0,15 mol/kg) pendant 3 heures. Le filtrat de la réaction a été recueilli sans ajustement de pH et sans lavage afin de conserver le maximum de réactifs sans les diluer. Ensuite, ce filtrat a été utilisé pour oxyder un autre échantillon de pâte en ajoutant

4,9 mol/kg de NaOCl (résiduel de 0,1 mol/kg après une oxydation) et aucun autre réactif. Ensuite, le filtrat a été recueilli de nouveau pour une autre oxydation et ainsi de suite, jusqu'à quatre cycles.

### **Analyses de l'effluent**

L'effluent obtenu lors d'une oxydation (5 mol/kg de NaOCl, 0,97 mol/kg de NaBr, 0,15 mol/kg de TEMPO pendant 3 h) a été recueilli et congelé. Il a été analysé selon les essais présentés à la section 3.1.5. Il en est de même avec l'effluent obtenu après quatre cycles de réutilisation.

### **Charge des nanofibres de cellulose**

Des suspensions à 0,15 % p/p de nanofibres ( $1284 \pm 43$  mmol/kg de COOH) dispersées ont été diluées à 0,03-0,04 % avec de l'eau déminéralisée. Le pH de ces dispersions a été ensuite ajusté à 2,5, 3,0, 4,0, 7,0 et 10,0 avec une solution de HCl 0,1 M ou avec une solution de NaOH 0,1 M. La masse des échantillons a ensuite été déterminée afin de considérer l'apport du HCl ou du NaOH sur le pourcentage final de l'échantillon (dilution). La charge de ces échantillons était ensuite dosée avec du polyDADMAC 0,001 N à l'aide d'un appareil de demande cationique (Mütek PCD-03).

### **Spectroscopie Infrarouge des nanocelluloses**

Un film de nanocellulose a été préparé à partir d'un échantillon de pâte oxydée possédant  $1537 \pm 32$  mmol/kg de groupement carboxylates. Pour ce faire, une suspension aqueuse de 0,5 % p/p de pâte oxydée a été dispersée pendant 20 minutes au mélangeur. Par la suite, la suspension de nanofibres a été centrifugée afin de récolter seulement les fibres en suspension. Après l'ajustement du pH, un volume de 50 mL de cette suspension a été ajouté à un vase de pétrie et a été séché à l'air libre pendant plusieurs jours. Le grammage du film obtenu était d'environ  $44 \text{ g/m}^2$ . Par la suite, les films ont été analysés par réflectance totale atténuée (ATR) directement sur le film avec un appareil Nicolet iN10MX de Thermo Scientific. La plage spectrale analysée était de 4000 à  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Quant à l'échantillon de pâte kraft initial, celui-ci a été analysé tel quel.

## Analyses thermogravimétriques

La dégradation thermique des films préparés dans la section 3.2.7 a été analysée avec un appareil Diamond Pyris TGA/dTA de Perkin-Elmer. L'augmentation de la température était de 5,00°C/min à partir de 105°C jusqu'à 350°C.

## Microscopie électronique à transmission (MET)

Des suspensions préparées selon la méthode présentée en 3.2.3 ont été diluées à 0,01 % p/p pour l'analyse par MET. Ensuite, un aliquot de 10 µL de cette suspension a été déposé sur une grille et a été coloré avec une goutte d'une solution à 2 % d'acétate d'uranyl [12]. L'échantillon a été observé à plusieurs voltages en utilisant un microscope électronique à transmission de marque Phillips EM 208S.

## Analyse de tailles par Zetasizer

Des suspensions de nanocellulose 0,03 % ont été analysées par l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern de la même façon que Zhang et al. ont mesuré des nanosphères de cellulose [71]. Cependant, comme la particule mesurée n'est pas sphérique, nous devons convertir la mesure en taille réelle avec le facteur de Perrin (Éq. 3.3) [107]. L'équation de Perrin est la suivante :

$$F = \frac{D_h}{D_{sp}} \quad \text{Éq. 3.3}$$

$F$  = Facteur de Perrin

$D_h$  = Diamètre de la particule mesurée

$D_{sp}$  = Diamètre pour une particule sphérique de même volume

Dans notre cas, les nanofibres se comporteraient comme une ellipse prolate plutôt qu'une sphère. Ainsi,  $D_{sp}$  possèderait le même volume que ce type d'ellipse. À partir du facteur de Perrin, il est possible de déterminer le ratio  $p$  qui représente le côté le plus court sur le côté le plus long. Le ratio du côté le plus long sur le plus petit sera donc obtenu à partir de l'Éq. 3.4.

$$F = \frac{(1-p^2)^{1/2}}{p^{2/3} \ln \left\{ 1 + (1-p^2)^{1/2} \right\} p} \quad \text{Éq. 3.4}$$

$F$  = Facteur de Perrin

$p$  =  $b/a$  = côté le plus long/ côté le plus court

Donc, avec  $p$ , on peut déterminer la longueur des nanofibres. Il faut noter qu'une estimation de la longueur par MET est nécessaire pour obtenir la valeur de  $D_{sp}$  de l'Éq. 3.3. Le plus petit côté mesuré est également estimé selon les résultats obtenus par MET. Un exemple de calcul est présenté à l'annexe 1.

### 3.3 Utilisation des nanofibres de cellulose

L'incorporation des nanofibres de cellulose dans le papier a été évaluée en les mélangant avec des pigments. Les papiers obtenus ont été évalués pour leurs propriétés papetières et également analysés par microscopie électronique à balayage.

#### Feuilles avec pigments et nanofibres de cellulose

Une suspension d'environ 0,15 % p/p de nanofibres préparée par dispersion et centrifugation a été mélangée avec une certaine quantité de glaises InFilm 939 (Imerys) et agitée avec un agitateur mécanique. Lorsque les glaises étaient complètement dispersées dans la suspension de nanocelluloses, le pH de la suspension a été ajusté à 2,5 (selon les essais) avec une solution de HCl 0,1 M. La quantité de nanofibres et de glaise utilisée était calculée pour 20 feuilles d'essais. Le dosage des glaises était de 20 %, 45 %, 100 % et 200 % tandis que la quantité de nanocellulose était de 12,5 %. La quantité de nanocelluloses utilisée est tirée d'une étude de Lin et al. [23], qui utilisaient des fibres fines dans un but similaire. Le mélange a été ajouté sur une pâte kraft de feuillus blanchie non-raffinée (indice d'égouttage de 497 mL), sur une pâte kraft de résineux raffinée à 419 mL d'indice d'égouttage (Kruger Trois-Rivières) et sur un mélange de 15 % de pâte kraft raffinée blanchie (419 mL d'indice d'égouttage) et 85 % de pâte PTM de résineux blanchie et raffinée à 79 mL d'indice d'égouttage (Kruger Trois-Rivières). Des essais conte-

nant 1 % et 5 % de nanofibres de cellulose ont été effectués avec le mélange de pâte kraft-PTM en conservant 45 % de glaise. Les pourcentages de glaises et de nanofibres utilisés sont par rapport à la masse sèche de pâte. Des séries de feuilles d'essais ont été effectuées en utilisant seulement les glaises à pH 2,5 pour des fins de comparaison.

Lors de la préparation des feuilles, la quantité désirée du mélange (exemple 0,54 g de glaise et 0,15 g de nanofibres) a été ajoutée à 1,2 g de pâte à 0,15 %. Ensuite, les glaises, les fibres et les nanofibres étaient agitées à 800 rpm pendant 30 secondes. Une première feuille témoin a été préparée afin d'obtenir des feuilles de 1,2 gramme. La quantité du mélange glaise-nanofibres et la quantité de pâte ont été ajustée pour des feuilles de 1.2 gramme. Les feuilles étaient préparées sans recirculation de l'eau blanche.

### **Microscopie électronique à balayage**

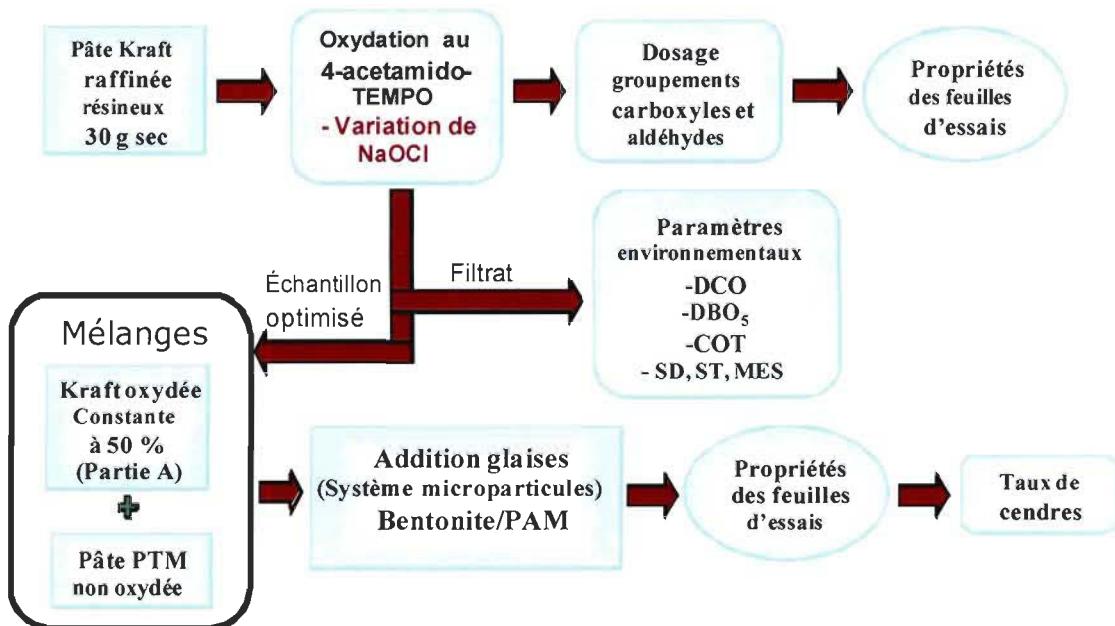
Des images de microscopie électronique à balayage ont été acquises sur quelques types de feuilles préparées selon la méthode présentée dans la section 3.3.1. Une petite section déterminée aléatoirement a été découpée pour être analysée avec un microscope à balayage de type JEOL JSM-5500. Plusieurs grossissements ont été analysés afin de mieux observer la répartition des glaises. Des gouttes de mélanges glaises-nanofibres ont été séchées sur une plaque et ont également été analysées à plusieurs grossissements.

## Chapitre 4 - Résultats et discussion

### 4.1 Introduction

Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales permettant d'améliorer les forces des papiers contenant une forte teneur en pigments, nous avons évalué l'effet de l'oxydation d'une pâte kraft avec le système NaOCl-NaBr-TEMPO en fonction de la concentration de NaOCl ajoutée. Les groupements aldéhydes et carboxyles formés lors de ces oxydations ont été dosés par conductimétrie.

Notre démarche expérimentale a consisté à préparer des feuilles à partir de mélange de pâte kraft oxydée (ou non-oxydée), PTM et pigments et à évaluer les propriétés papetières. La quantité de pâte kraft utilisée dans les mélanges a été fixée à 50 %, les pigments remplaçant la pâte PTM. Le schéma suivant représente l'oxydation de la pâte kraft ainsi que l'incorporation de la glaise dans le papier.



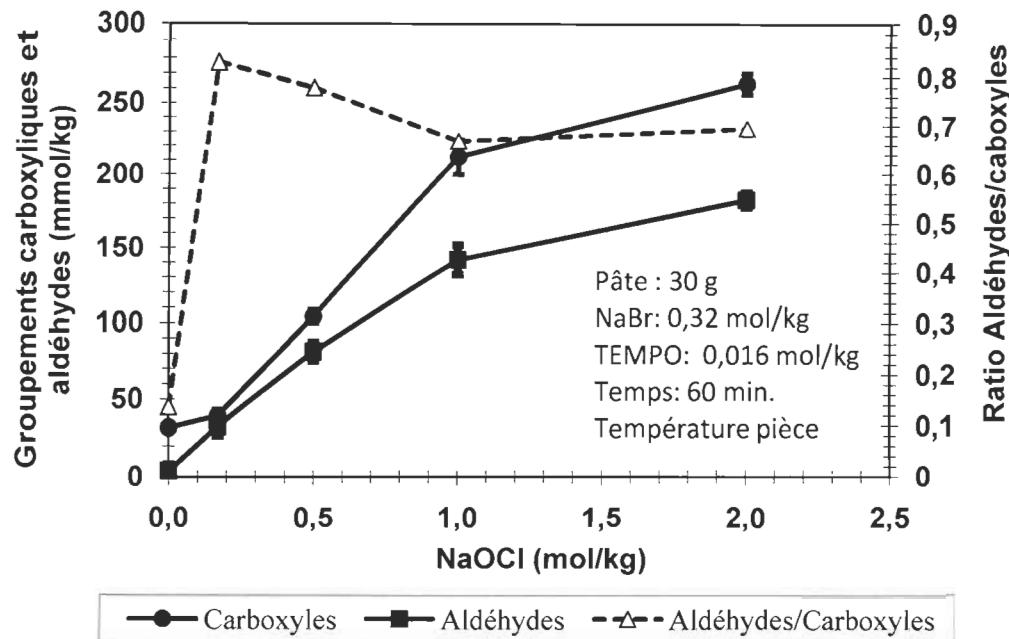
**Approche 1 : Oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie pour la formation de groupements aldéhydes**

Une pâte kraft oxydée forme des liaisons hémiacétales avec les fibres d'une pâte kraft non-oxydée par condensation des groupements aldéhydes et hydroxyles de la cellulose. L'interaction entre la pâte kraft oxydée et la pâte PTM riche en lignine est favorisée surtout par la formation de ponts hydrogène (acides carboxyliques), car la lignine qui enrobe la cellulose risque d'empêcher la formation de liaisons hémiacétales covalentes. Quant à l'interaction entre les glaises et les différentes fibres (PTM ou kraft), elle sera surtout influencée par les groupements anioniques. Ainsi, les groupements carboxylates de la lignine (Pâte PTM) ou issus de l'oxydation de la pâte kraft mène à la répulsion des glaises chargées négativement.

L'utilisation d'un système de rétention favorise l'interaction entre les glaises et les fibres par pontage. Il est à noter que l'utilisation d'une pâte raffinée favorise l'oxydation, car le raffinage accroît la surface spécifique des fibres par fibrillation externe. Quant à la fibrillation interne des fibres par le raffinage, elle permet une meilleure diffusion des réactifs à l'intérieur des fibres ce qui favorise également l'oxydation des fibres.

### **Groupements carboxyles et aldéhydes des pâtes**

La figure 4.1 montre que la quantité de groupements aldéhydes et carboxyles formés sur la pâte dépend de la concentration en NaOCl. Les résultats obtenus concordent avec les travaux de Saito et Isogai [11] et sont conformes au mécanisme réactionnel pour lequel une mole de NaOCl est consommée pour former une mole de groupements aldéhydes. Par la suite, une autre mole de NaOCl est consommée pour convertir le groupement aldéhyde en carboxyle ou pour former un autre groupement aldéhyde [11]. Le ratio aldéhydes/carboxyles est maximal lorsque 0,17 mol/kg de NaOCl est utilisé. À faible concentration, la première étape de réaction est favorisée et peu de groupements carboxyles sont formés à partir des aldéhydes. Dans ces conditions, l'amélioration de la force du papier est optimale.



**Figure 4.1 Groupements aldéhydes et carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl**

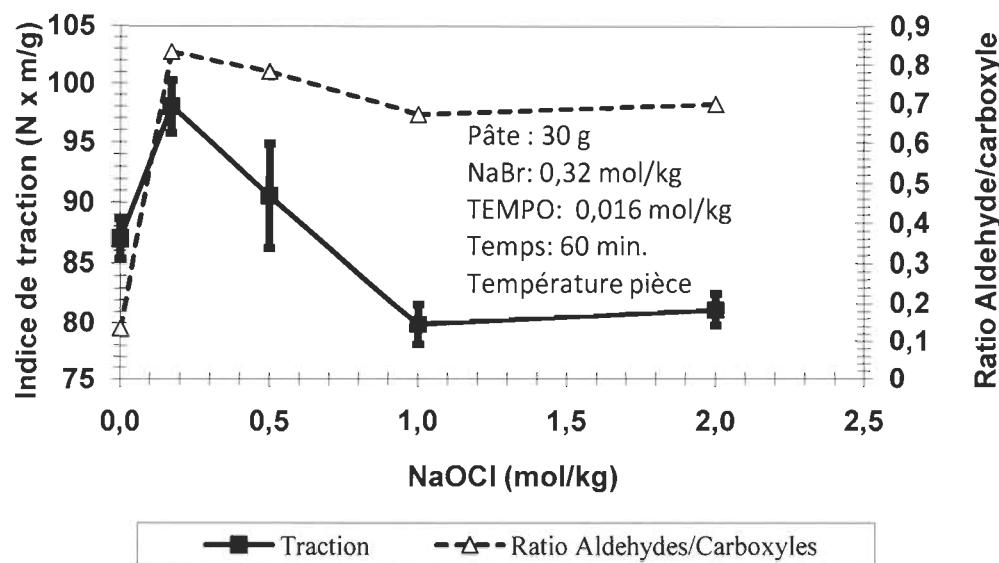
### Propriétés des papiers préparés avec des pâtes oxydées

Les résultats montrent que la concentration en NaOCl influence la quantité de groupements carboxyles et aldéhydes formée à la surface des fibres. Comme les liaisons interfibrés dépendent de ces groupements, nous avons évalué l'effet de la concentration de NaOCl sur certaines propriétés papetières (indice de traction, indice d'éclatement, indice de déchirure, niveau de blancheur).

- *Indice de traction*

Afin de vérifier l'effet du NaOCl sur les propriétés, nous avons fixé la concentration en TEMPO à 0,016 mol/kg et en NaBr à 0,32 mol/kg. La figure 4.2 représente l'indice de traction en fonction de la concentration en NaOCl. À la concentration optimale de 0,17 mol/kg de NaOCl, on observe une augmentation de 12,9% de l'indice. Compte tenu qu'à cette concentration il n'y a que des groupements aldéhydes qui étaient formés, nous pouvons conclure que le gain de force des papiers est attribuable à la formation de liaisons hémiacétales.

Les essais montrent également que malgré une augmentation de la quantité totale d'aldéhydes (Figure 4.1), l'indice de traction diminue lorsque l'oxydation est effectuée avec plus de 0,5 mol/kg de NaOCl (Figure 4.2).



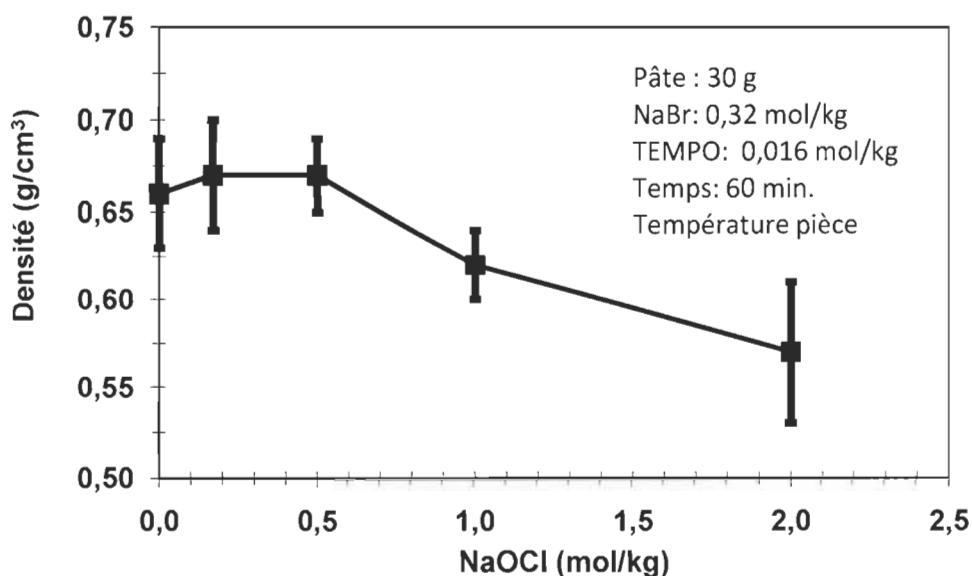
**Figure 4.2** Indice de traction et ratio aldéhydes/carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl

Il est connu que l'oxydation mène à la dégradation de la force intrinsèque des fibres malgré que la traction soit maintenue dans le cas d'une pâte PTM [109]. Par ailleurs, ces résultats nous laissent supposer qu'une partie des groupements aldéhydes déterminés se retrouve à l'intérieur des fibres plutôt qu'en surface, ce qui a pour influence de limiter la formation de liaisons hémiacétales [11]. Lorsque le ratio aldéhydes/carboxyles est élevé, il y a donc une plus grande concentration de groupements aldéhydes en surface que de groupements carboxyliques. Par la suite, les groupements aldéhydes de surface sont les premiers à être transformés en acide carboxylique [11]. Cette tendance a d'ailleurs été observée dans les travaux de Saito et Isogai [11].

Lorsque la concentration en NaOCl est supérieure à 1,0 mol/kg, l'indice de traction devient inférieur à celui de la pâte non-oxydée (Figure 4.2). Ces résultats s'expliquent par une réduction de la fibrillation et une dépolymérisation de la fibre telles qu'observées par Gomes [108] et par Ma et al. [109]. De plus, si un clivage des liens  $\beta$ -glucosidiques sur-

vient lors de l'oxydation, les fibrilles sont plus facilement coupées en étant exposées aux réactifs [8,110].

Si les fibrilles sont coupées lors de l'oxydation, la densité de la pâte (des fibres) augmente, ce qui conduit à la formation d'un papier moins dense et plus faiblement lié [111]. Les résultats concernant la densité en fonction de la concentration en NaOCl sont présentés à la figure 4.3.



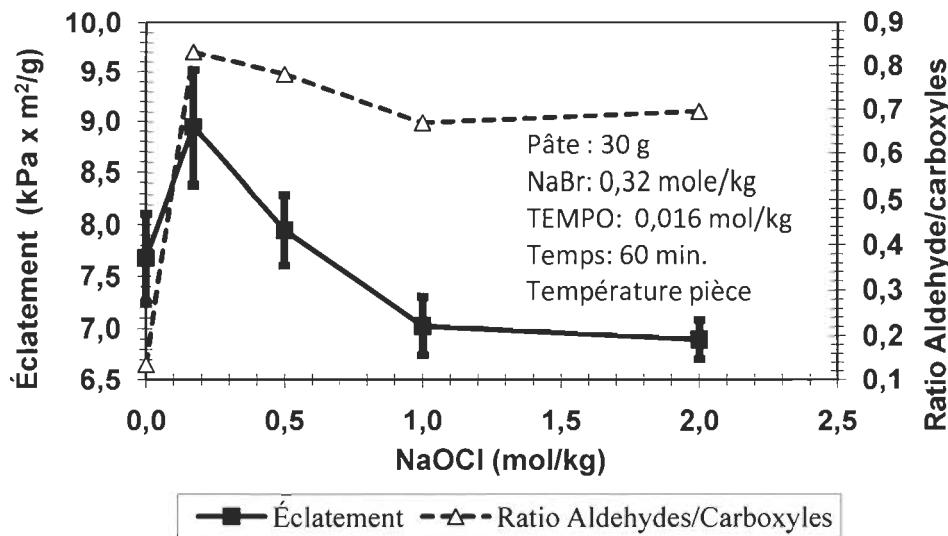
**Figure 4.3 Densité du papier en fonction de la concentration en NaOCl**

La densité du papier permet de mesurer la conformabilité des fibres dans le réseau fibreux, ce qui reflète le potentiel de liaison entre les fibres [111]. Plus un papier est dense, plus il y a de possibilités de liaison entre les fibres. Nos résultats montrent une faible diminution de la densité lorsque la concentration en NaOCl augmente. Ce constat nous indique que lorsque l'on augmente la concentration en NaOCl, la perte de fibrillation des fibres sera plus importante. Une réorientation structurale possible des fibres lorsque qu'une grande concentration de NaOCl est utilisée pourrait aussi expliquer cette baisse de densité.

En conclusion, une densité faible indique un potentiel de liaison entre les fibres plus faible, ce qui a une incidence sur l'indice de traction et l'indice d'éclatement.

- **Indice d'éclatement**

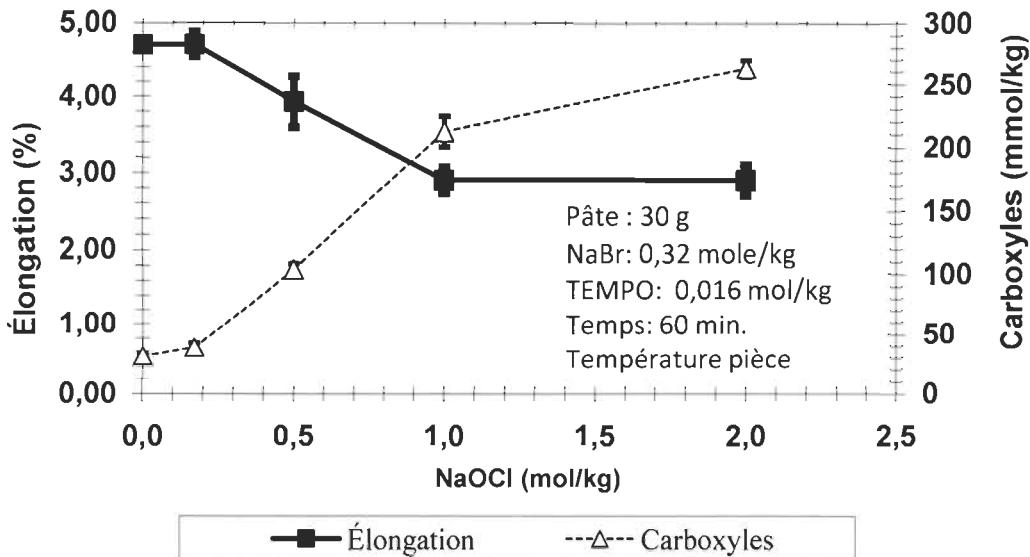
L'indice d'éclatement est une propriété dépendante des liaisons interfibres et est associé à l'elongation des fibres [3,49]. Les résultats obtenus pour l'indice d'éclatement sont présentés à la figure 4.4.



**Figure 4.4      Indice d'éclatement et ratio aldéhydes/carboxyles en fonction de la concentration en NaOCl**

La figure 4.4 montre que les résultats pour l'indice d'éclatement sont similaires à ceux pour l'indice de traction. Une augmentation maximale de 16,5 % de l'indice d'éclatement a été observée en utilisant 0,17 mol/kg de NaOCl. Comme pour la traction, les groupements aldéhydes en surface des fibres sont les principaux responsables de l'amélioration de l'éclatement. L'oxydation successive des aldéhydes en carboxyles en surface de la fibre ne permet pas d'augmenter la force, tel qu'il est observé à 0,17 mol/kg de NaOCl (Figure 4.4). Pour des concentrations supérieures à 0,17 mol/kg, l'éclatement diminue constamment. La perte des fibrilles de la fibre et sa dépolymérisation sont responsables de cette diminution [108,109,111].

La figure 4.5 montre l'effet de la concentration en NaOCl sur l'elongation du papier. Le pourcentage d'elongation a un effet important sur l'indice d'éclatement.

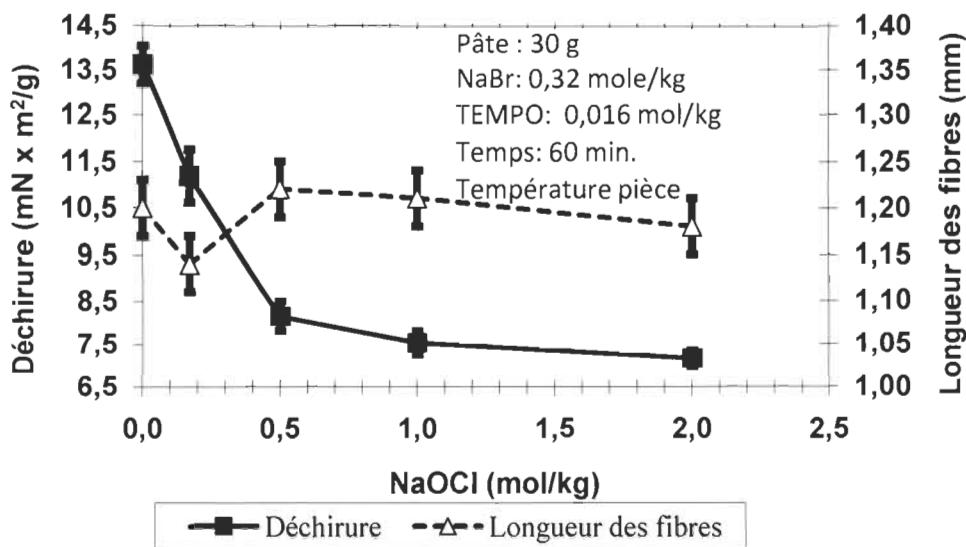


**Figure 4.5 Élongation et carboxyles en fonction de la concentration de NaOCl**

La réduction du pouvoir d'élongation des fibres lorsque la concentration en NaOCl augmente indique que l'oxydation des fibres avec le TEMPO détériore la capacité de plasticité des fibres [8]. À une concentration de 0,17 mol/kg de NaOCl, l'oxydation est trop faible pour affecter la plasticité des fibres. À cette concentration, le pouvoir de liaisons interfibres est amélioré tout en conservant la plasticité des fibres. On remarque également que le pourcentage d'élongation des fibres est fortement lié à la quantité de groupements carboxyles (Figure 4.5). Nos résultats sont similaires à ceux de Kitaoka et al. [8] et de Gomes [108], qui ont observé qu'une concentration élevée en groupements carboxyles réduit la plasticité des fibres kraft.

- **Indice de déchirure**

La figure 4.6 démontre que l'indice de déchirure est fortement influencé par la concentration en NaOCl dans notre système d'oxydation. L'indice de déchirure diminue avec l'augmentation de la concentration en NaOCl et ce même si la longueur de fibres demeure constante.



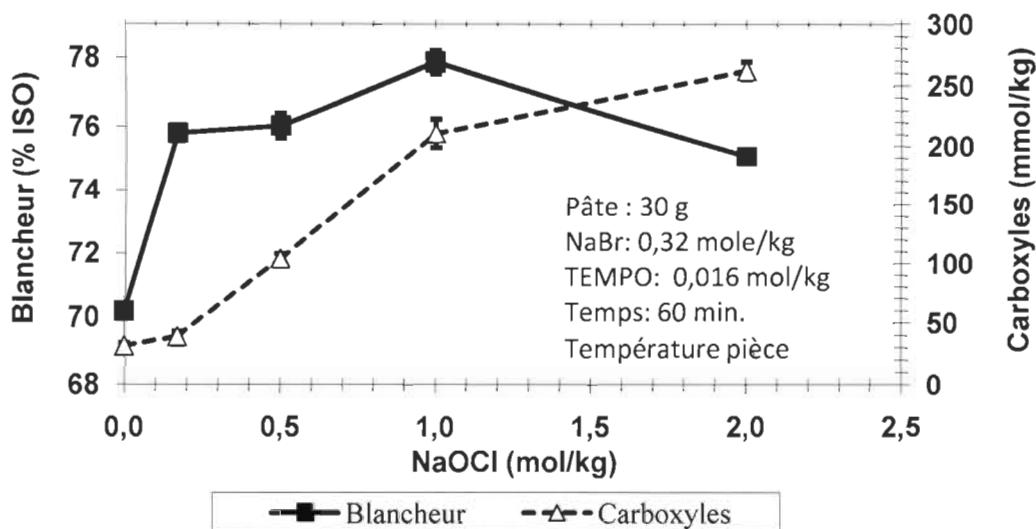
**Figure 4.6    Indice de déchirure et longueur des fibres en fonction de la concentration en NaOCl.**

La déchirure est une propriété qui est grandement associée à la longueur des fibres [111,112]. Ceci est particulièrement accentué lorsque les fibres dans le papier sont faiblement liées [112]. Or, il a été démontré que lorsque le papier est fortement lié, les fibres ont tendance à casser plutôt qu'à glisser [112]. Dans ces conditions, la déchirure du papier est moins dépendante de la longueur des fibres [112], car c'est la force intrinsèque des fibres qui influence la déchirure.

Il est connu que l'oxydation au TEMPO conduit à la dépolymérisation de la cellulose [110], ce qui réduit la force intrinsèque de la fibre [108,109]. Comme la dépolymérisation est rapide, celle-ci affectera la déchirure avec peu de réactifs utilisés. C'est pourquoi une diminution de 40 % de la déchirure est observée en utilisant seulement 0,5 mol/kg de NaOCl. Par la suite, l'indice de déchirure diminue de 12 % en ajoutant 4 fois plus de NaOCl. Afin de préserver un maximum de résistance à la déchirure, il est nécessaire d'oxyder la pâte kraft avec un faible dosage de NaOCl.

- **Niveau de blancheur**

La Figure 4.7 montre l'effet de l'oxydation avec le TEMPO sur les propriétés optiques du papier.



**Figure 4.7 Niveau de blancheur et groupements carboxyles en fonction de la concentration de NaOCl**

Il est bien connu que l'oxydation de groupements carbonyles en groupements carboxyles rend la blancheur des pâtes plus stables à la lumière et à la chaleur. La présence de groupements aldéhydes sur la cellulose ou la lignine résiduelle d'une pâte nuit à la stabilité de blancheur [113]. La figure 4.7 montre un gain de blancheur pour pratiquement tous les échantillons oxydés par rapport à la pâte originale. Pour nos essais, le gain maximum de blancheur (7,9 % ISO) a été observé en utilisant 1,0 mol/kg de NaOCl. Ces résultats sont conformes à ceux de Okita [114], qui attribue cette hausse du niveau de blancheur à la dissolution de la lignine résiduelle ou de matières extractibles contenant des groupements conjugués. Heukelekian a également confirmé ces résultats [115]. Nous pouvons observer qu'il n'y a pas toujours une relation entre les groupements carboxyles et le niveau de blancheur de l'échantillon. Lorsque la concentration est supérieure à 1,0 mol/kg de NaOCl le niveau de blancheur diminue graduellement. Les travaux de Leroux [113] ont montré également une diminution du niveau de blancheur en présence d'une concentration élevée en NaOCl. Celle-ci attribuait cette baisse à la formation de carbonyles sur

la pâte et à la lignine résiduelle. Un surplus d'hypochlorite lors de l'oxydation laisse également supposer la formation de chlorolignine.

En conclusion, la traction, l'éclatement et la blancheur sont optimaux lorsque l'oxydation s'effectue à une concentration en NaOCl de 0,17 mol/kg. La diminution de la déchirure est constante quel que soit le niveau de NaOCl utilisé. Compte tenu que cette détérioration est omniprésente, nous avons décidé d'oxyder la pâte kraft avec 0,17 mol/kg de NaOCl pour fabriquer nos papiers chargés.

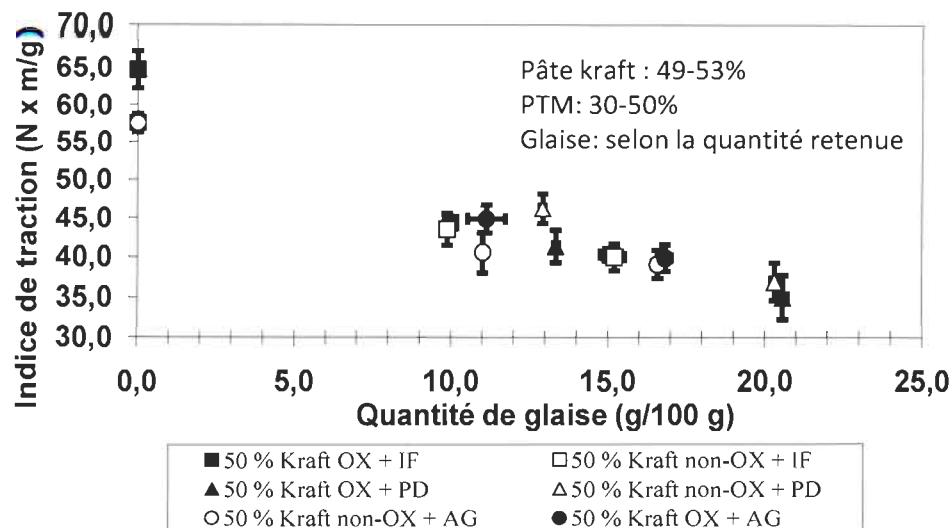
### **Propriétés des papiers contenant des pigments**

Notre papier de base contenait 50 % pâte kraft de résineux (blanchie, raffinée) oxydée et 50 % PTM, les variations de pâte oxydée ont été effectuées en fonction de la quantité de pigment ajoutée à notre papier. Les pigments utilisés étaient les glaises (kaolin) Infilm 939 (IF, 99,5 % < 2 microns), Astra-Glaze (AG, 97,9 % < 2 microns) et Premier Dry (PD, 92,4 % < 2 microns) dans le but d'évaluer l'effet des différentes tailles de pigments. Les résultats obtenus sont exprimés en termes de traction, d'éclatement, de la déchirure et du niveau de blancheur.

- **Indice de traction**

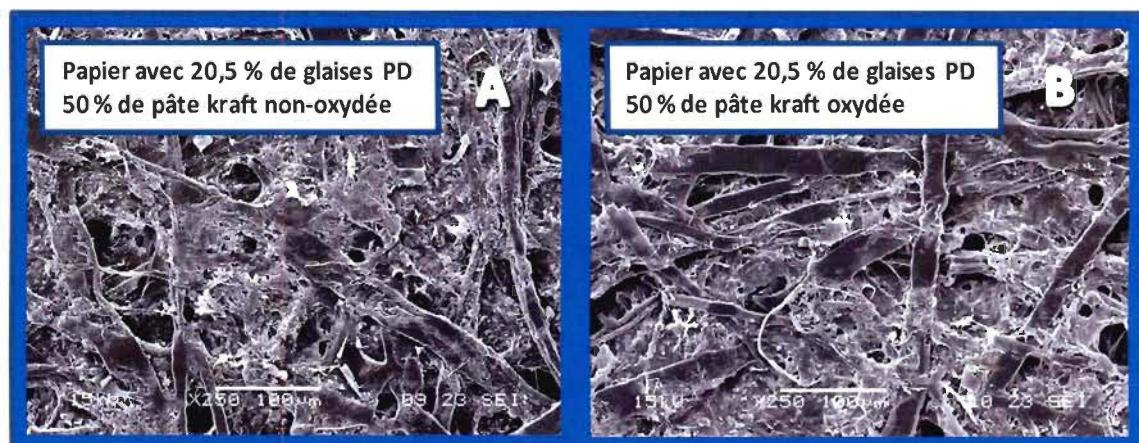
La Figure 4.8 montre l'effet de la présence de glaise dans le papier sur l'indice de traction.

L'indice de traction du mélange contenant 50 % kraft oxydée et 50 % PTM est plus élevé de 12,4 % que le mélange contenant une pâte Kraft non-oxydée. Cette augmentation est due à la formation de liens hémiacétaux entre les chaînes cellulaires. L'indice de traction diminue en fonction de l'augmentation de la quantité de pigment dans le papier, cette observation est en accord avec les travaux de Miller et al. [6].



**Figure 4.8 Traction du papier en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO.**

Nos résultats montrent qu'il n'y a également pas de gain de force lorsque les papiers sont préparés à partir de pâte kraft oxydée contenant des pigments (Figure 4.8). L'absence de gain en traction est dû aux pigments en surface des fibres qui empêchent la formation de liaisons hémiacétales. Des images obtenues par microscopie MEB confirme la présence des pigments en surface des fibres sur les échantillons préparé à partir d'une pâte kraft non-oxydée (Figure 4.9a) et oxydée (Figure 4.9b).



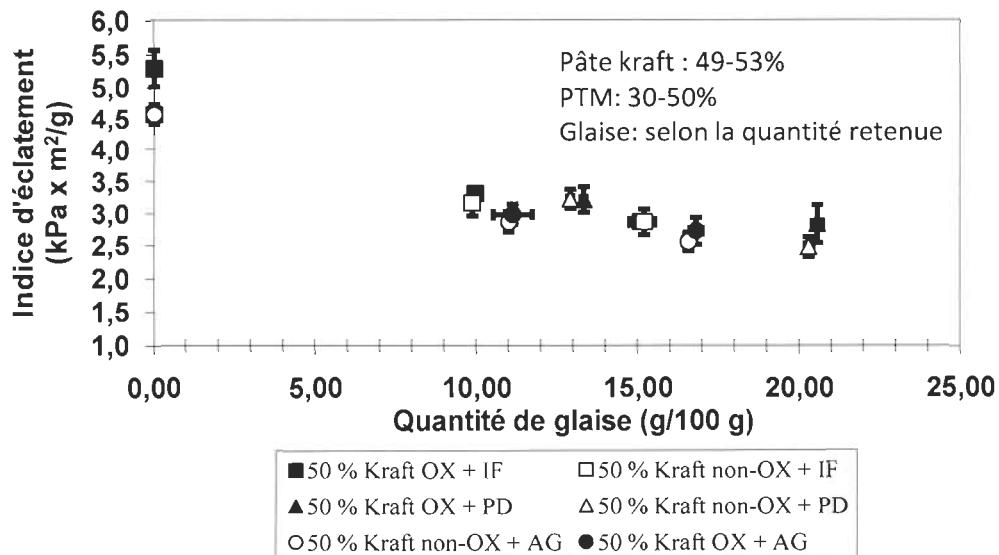
**Figure 4.9 Photos MEB du côté lisse de feuilles contenant 50% de pâte kraft oxydée ou non-oxydée.**

Les groupements aldéhydes formés lors de l'oxydation avec le système TEMPO ne peuvent donc pas contrer la perte de force engendrée par la présence de pigments. On ne remarque aucune variation significative sur la traction avec les différentes glaises.

Par ailleurs, la rétention n'est pas affectée par la présence de groupements aldéhydes sur la pâte. La quantité de glaises retenue dans le papier est semblable avec ou sans l'utilisation de pâte oxydée. La rétention est plus élevée lorsque la glaise utilisée est de plus grande dimension (Ex. PD vs IF à la figure 4.8).

#### • Indice d'éclatement

La figure 4.10 montre l'effet de la présence de glaise dans le papier sur l'indice d'éclatement. Sans glaise, l'indice d'éclatement est plus élevé de 15,7 % lorsque la pâte kraft est oxydée avec le TEMPO. Ce gain est associé à la formation de liaisons hémiacétales entre les fibres.



**Figure 4.10** Éclatement en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO.

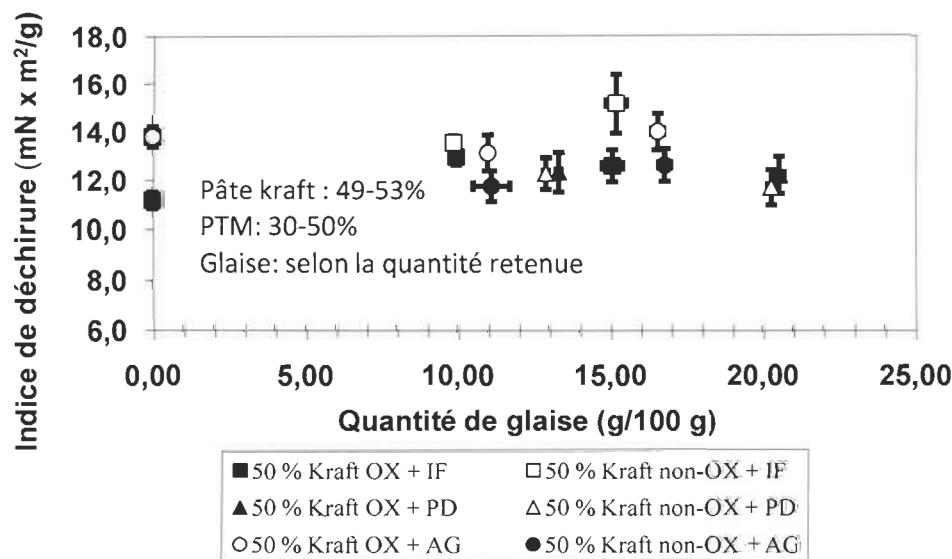
La présence de pigments dans le papier conduit à une diminution de l'indice d'éclatement. Par contre, nous pouvons remarquer une stabilisation de l'indice vers

3 kPa x m<sup>2</sup>/g. Nous supposons que cette stabilisation est en relation avec le pourcentage d'elongation des fibres puisque l'elongation des fibres kraft est reliée à l'éclatement.

Comme c'était le cas avec la traction, l'impossibilité de former des liaisons hémiacétales en présence de pigments ne mène à aucune amélioration de l'éclatement. Les résultats ne montrent aucune différence pour les différents types de glaises.

- **Indice de déchirure.**

La figure 4.11 représente l'effet des pigments sur l'indice de déchirure des papiers. Les résultats démontrent que sans glaise, les papiers fabriqués à partir de pâte oxydée ont moins de résistance à la déchirure (- 18,9 %) que des papiers préparés à partir d'une pâte non-oxydée. Cette perte de force résulte de la diminution de la force intrinsèque des fibres lorsque le papier est fortement lié [112]. Lorsque des pigments sont ajoutés, la déchirure est équivalente entre une pâte oxydée et une pâte vierge. Dans ce cas, le papier devient plus faiblement lié et les fibres auront tendance à glisser plutôt qu'à casser. C'est la longueur des fibres qui influence principalement la déchirure [112].

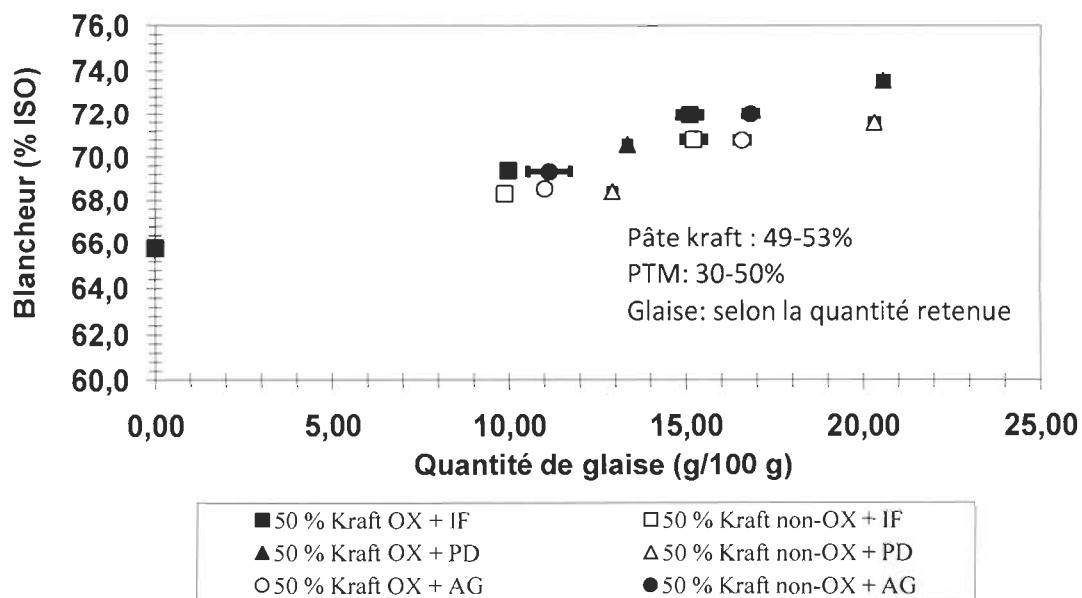


**Figure 4.11 Indice de déchirure en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO**

Comme nos résultats le démontrent, la longueur des fibres n'est pas affectée par l'oxydation (Figure 4.6), l'indice de déchirure est similaire entre nos échantillons. Une seule exception est observée avec la glaise Astra-Glaze où la déchirure de l'échantillon non-oxydé est 20 % plus élevée que son homologue oxydé. Cette différence de force est attribuable à la quantité de pâte kraft qui est plus élevée dans cet échantillon (53 % vs 50 %). Le 3 % de plus de pâte kraft rend le papier lié plus fortement et par conséquent la déchirure est fonction de la force intrinsèque de la fibre. La déchirure est moins élevée pour un échantillon oxydé à cause de la détérioration de sa force intrinsèque [108,112].

- **Niveau de blancheur**

Le niveau de blancheur des échantillons contenant différents taux de pigments a été mesuré (Figure 4.12). Lorsque les pâtes kraft oxydée (76 % ISO) et non-oxydée (70 % ISO) sont mélangées à 50 % de pâte PTM, le niveau de blancheur est peu influencé. La pâte PTM contenant une forte teneur en lignine contribue fortement à la diminution de la blancheur, car elle annule le gain de blancheur dû à l'oxydation de la pâte kraft (section 4.1.2).



**Figure 4.12 Niveau de blancheur en fonction de la quantité de glaise avec (noir) et sans oxydation (blanc) de la pâte avec le TEMPO**

Les résultats montrent que plus la quantité de pigments est élevée, plus le niveau de blancheur augmente. Cette constatation confirme les résultats de la littérature, où l'augmentation de blancheur est l'un des principaux rôles des pigments [26]. En deçà de 12 % de glaise, l'utilisation de la pâte oxydée entraîne un gain de moins de 1 % ISO de blancheur.

La grande proportion de pâte PTM ( $>38\%$ ) est toujours responsable du niveau de blancheur. Lorsque la quantité de glaise augmente à 13 % et plus, l'utilisation de la pâte oxydée permet des gains de 2 % ISO de blancheur. À ce taux de glaise, la contribution de la pâte kraft est plus importante. Généralement, un niveau de blancheur plus élevé est observé en utilisant une pâte oxydée (Figure 4.12), mais la différence reste marginale (en moyenne 1,4 % ISO).

En conclusion, les résultats obtenus montrent que l'oxydation avec le TEMPO peut être bénéfique pour un papier fabriqué sans pigment comme le papier tissu ou certains papiers impression-écriture (section 4.1.2). Cependant, l'oxydation avec le TEMPO perd son utilité avec des papiers contenant des pigments, comme les papiers supercalandrés. La traction, l'éclatement et la déchirure des papiers chargés ne sont pas améliorés en utilisant une pâte oxydée. Les pigments empêchent la formation de liaisons hémiacétales entre les fibres. Quant à la déchirure, celle-ci n'était pas améliorée par l'oxydation avec le TEMPO. Par contre, l'utilisation d'une pâte oxydée améliore légèrement la blancheur.

## Paramètres environnementaux

Les paramètres environnementaux de l'effluent provenant de l'oxydation au TEMPO d'une pâte kraft sont présentés dans le tableau 4.1. L'oxydation a été effectuée sur 30 g de pâte à une consistance de 1% avec 0,17 mol/kg NaOCl, 0,016 mol/kg TEMPO et 0,32 mol/kg NaBr pendant 60 minutes à température pièce.

**Tableau 4.1 Paramètres environnementaux de l'effluent provenant de l'oxydation au 4-acétamido-TEMPO.**

Unités	NaOCl résiduel	MES $\pm 10\%$	SD $\pm 2\%$	ST $\pm 2\%$	DCO $\pm 2\%$	DBO <sub>5</sub> $\pm 2\%$	COT $\pm 5\%$	DCO/DBO
kg/tonne	0 <sup>a</sup>	1,0	25,5	26,5	25,2	1,71	6,71	
mg/L	0 <sup>a</sup>	9,6	246	255,6	243	16,5	64,6	14,73

<sup>a</sup> Sous la limite de détection de  $1 \times 10^{-5}$  mmol/L

- Hypochlorite résiduel**

Compte tenu que le système d'oxydation avec le TEMPO contient une composante chloreé (NaOCl), cette présence peut nuire à une implantation industrielle du procédé. Par contre, dans les conditions expérimentales étudiées, les résultats montrent que le NaOCl est entièrement consommé lors de la réaction (Tableau 4.1).

- Matières en suspension (MES), solides dissous (SD) et solides totaux (ST)**

Les matières en suspension (MES) sont principalement constituées de fibres fines dont la taille est inférieure à celle des pores du filtre. La quantité est faible, car la plupart des fibres fines sont retenues sur le filtre lors de la filtration. La quantité de MES de 1,0 kg/tonne respecte la limite de 8,0 kg/tonne établie par le *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers*. Cette valeur est 89 % moins élevée que ce qui a été observé dans les travaux de Leroux en 2007 avec une pâte désencrée [3]. Cependant, ceci ne serait pas dû à l'oxydation en tant que telle, mais plutôt à la pâte désencrée qui possède initialement une quantité élevée de fibres fines.

Les solides dissous (SD) ont également été dosés. En principe, ceux-ci devraient être constitués de sels, du réactif TEMPO et de dérivés cellulaires dissous résultant de la dépolymérisation [8,91]. Il n'y a pas de normes associées à la quantité de substances dissoutes, la quantité mesurée de 25,5 kg/tonne est donc informative. Celle-ci est 98 %

moins élevée que pour une pâte désencrée oxydée avec le TEMPO [3]. Cette diminution peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Premièrement, il faut mentionner que les concentrations en réactifs sont moindres notre cas. Il y a également les contaminants usuels qui se retrouvent dans la pâte désencrée (matières collantes, encres, etc.) qui sont transformés et dissous lors de l'oxydation, ce qui n'est pas le cas avec une pâte kraft, qui est principalement constituée de cellulose. Finalement, la consistance doublée dans le cas de l'étude de Leroux joue un rôle sur la quantité de substances dissoutes dans le filtrat.

Les solides totaux (ST) représentent la somme entre les solides dissous et les matières en suspension. Dans notre cas, ceux-ci sont constitués de 3,8 % de MES et 96,2 % de SD. Les substances dissoutes sont donc responsables de la quantité de solides totaux mesurée de 26,5 kg/tonne. Tout comme les SD, il n'y a pas de norme associée à la quantité de ST dans l'effluent.

- **Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

Bien que la DCO ne soit pas réglementée, celle-ci représente une bonne indication de la quantité de matière organique se retrouvant dans l'effluent. Les résultats montrent que 25,2 kg d'oxygène par tonne de pâte ont été nécessaires pour dégrader la totalité de la matière organique contenue dans le filtrat (Tableau 4.1). Les matières organiques sont associées au TEMPO et à la cellulose selon la réaction présentée à la figure 2.7. La concentration du TEMPO (0,016 mol/kg; 3,33 kg/tonne) ne peut contribuer à elle seul à la DCO. Il y a donc nécessairement dissolution de dérivés cellulosique (oligomères de cellulose, sucres, etc.). Pour des fins de comparaison, la DCO (kg/tonne) de l'oxydation d'une pâte désencrée était 6 fois plus élevée que dans ce cas-ci [3]. Les contaminants associés à la pâte désencrée et la quantité de TEMPO utilisée expliquent cette différence.

- **Demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO<sub>5</sub>)**

La demande biochimique en oxygène représente la quantité d'oxygène requise pour la dégradation totale ou partielle des matières organiques par des microorganismes. Cette mesure nous informe donc sur la quantité de matière organique biodégradable. La valeur obtenue de 1,71 kg/tonne respecte les limites de 9 kg/tonne imposées par le *Règlement*

*sur les fabriques de pâtes et papiers.* Cependant, ceci démontre également une faible biodégradabilité de l'effluent qui sera discutée ultérieurement avec l'indice de biodégradabilité. Il est difficile d'établir avec certitude quels produits de réaction ont une contribution sur la DBO<sub>5</sub>. Cependant, il est connu que la cellulose possède une DBO de 0,08 g/g et le glucose une DBO de 0,53 g/g [115]. Ainsi, la DBO peut varier en fonction de la quantité de ces deux sous-produits dans l'effluent.

La DBO<sub>5</sub> est 98 % moins élevée dans ce cas-ci par rapport à l'oxydation d'une pâte désencrée [3]. Ceci résulte de la quantité de contaminants retrouvée dans une pâte désencrée.

- **Carbone organique total (COT)**

Le COT permet de quantifier le carbone organique contenu dans l'effluent. Tout comme la DCO, cette valeur sera surtout influencée par le TEMPO et les sous-produits de la cellulose. Théoriquement, le 4-acétamido-TEMPO contribue à 2,11 kg/tonne de COT. Ceci représente 31,4 % de la totalité du résultat obtenu (Tableau 4.1). La proportion restante (68,6 %) est donc associée nécessairement à des dérivés cellulosiques puisqu'aucun autre réactif n'est organique. Cette mesure permet donc de confirmer la formation de sous-produits de la cellulose lors de la réaction.

Tout comme les autres paramètres, les résultats sont plus élevés dans le cas d'une pâte désencrée, ce qui s'explique par la présence de contaminants organiques dans celle-ci [3].

- **Biodégradabilité**

L'indice de biodégradabilité est obtenu avec le rapport de la DCO sur la DBO. Le résultat obtenu de 17,4 indique que les matières organiques retrouvées dans l'effluent sont peu biodégradables. Un ratio inférieur à 3 est nécessaire pour considérer l'effluent facilement biodégradable [116]. Il a été mentionné auparavant que les matières organiques sont constituées majoritairement du TEMPO et de dérivés cellulosiques.

Le TEMPO est difficilement biodégradable, en plus, les dérivés cellulosiques sont encore sous forme de cellulose plutôt que sous forme de sucre, ce qui explique le faible niveau de biodégradabilité. La cellulose est difficilement dégradée en 5 jours [115,117] à cause de la complexité de sa structure [118]. Or, la présence de sucres plus facilement biodégradables [115] ne serait pas significative. La biodégradabilité obtenue dans les travaux de Leroux [3] était plus élevée grâce à la présence de contaminants issus de la pâte désencrée.

En conclusion sur les paramètres environnementaux, l’oxydation au TEMPO dans la formation de groupements aldéhydes respecte les normes associées au *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers*.

Celle-ci est donc être bénéfique dans l’utilisation de papiers qui ne contiennent pas de pigments, car certaines propriétés sont améliorées (section 4.1.2) et l’effluent rejeté respecte les normes.

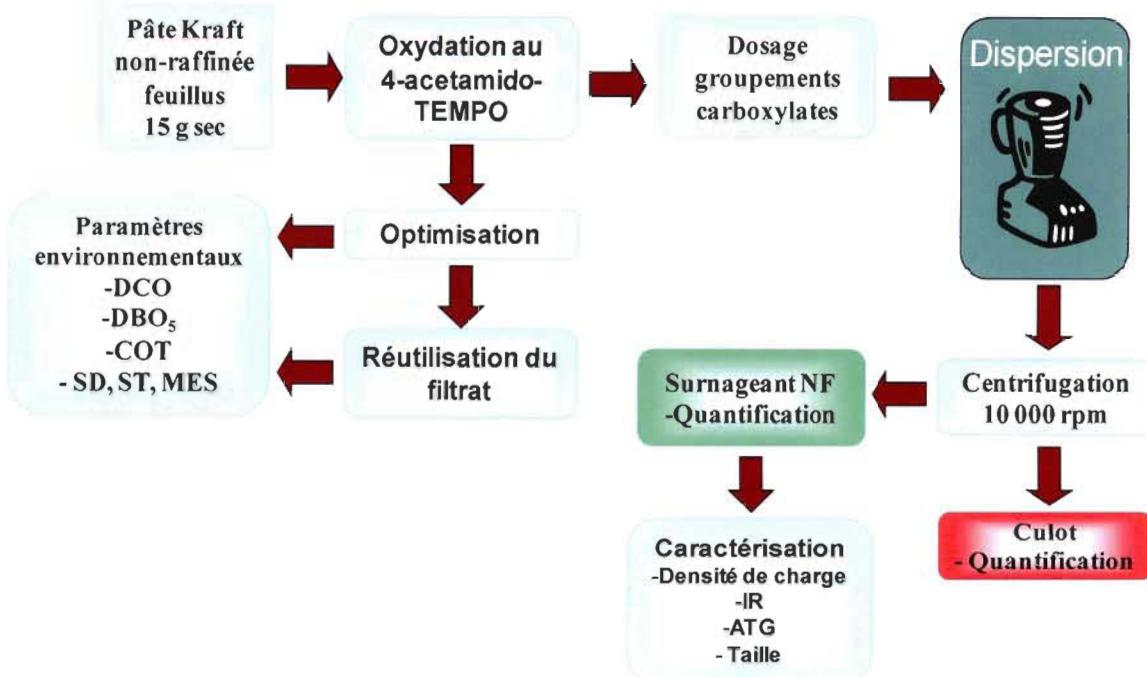
## 4.2 Fabrication et caractérisation de nanofibres de cellulose

L’oxydation au TEMPO permet de fabriquer des nanofibres de cellulose. Après diminution de l’adhérence entre les fibrilles par la formation de carboxylates, une étape de dispersion les sépare en nanofibres de cellulose.

Cette section est différente de la précédente puisqu’elle présente les différents essais effectués pour produire des nanofibres de cellulose.

L’optimisation de la concentration des réactifs, la réutilisation du filtrat de l’oxydation, les paramètres environnementaux et les caractéristiques des nanofibres y sont discutés. Quant à l’utilisation des nanofibres dans le papier, celle-ci sera présentée dans la section 4.3.

Le schéma suivant représente notre seconde approche soit la fabrication de nanofibres de cellulose par l’oxydation avec le TEMPO d’une pâte kraft blanchie.



### Approche 2 : Fabrication de nanofibres via l'oxydation avec le TEMPO d'une pâte kraft blanchie.

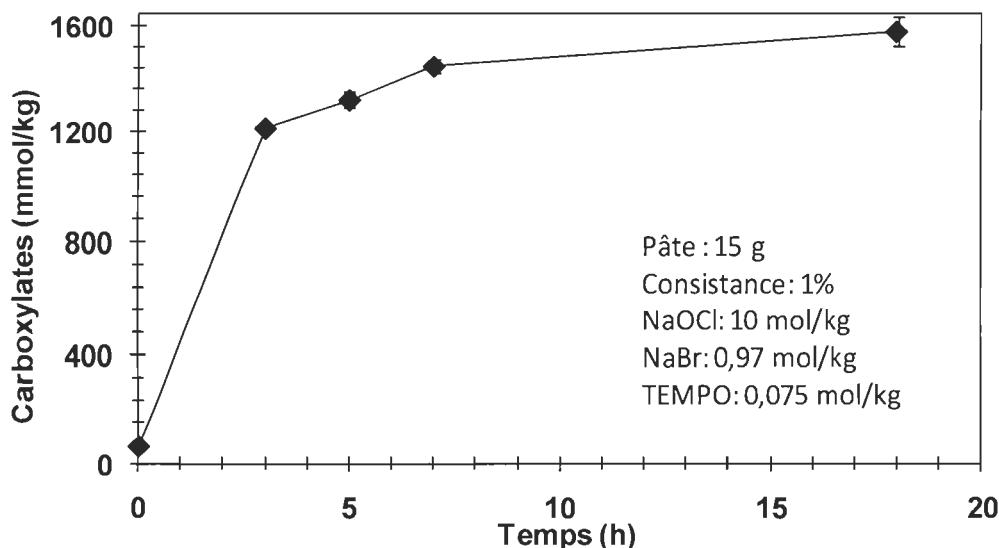
#### Essais préliminaires

Les conditions expérimentales de Saito et al. ont été utilisées pour la préparation de nanofibres de cellulose [12]. Contrairement à celui-ci, nous avons travaillé avec 15 grammes de fibres au lieu de 1 gramme. Les réactifs chimiques et le temps de réaction ont donc été ajustés en conséquence. L'oxydation avec le TEMPO a été effectuée sur une pâte kraft de feuillus qui n'a jamais été séchée plutôt que sur une pâte déjà séchée telle qu'utilisée dans la littérature. En se basant sur les travaux de Saito, nous avons visé une formation de 1500 mmol/kg groupements carboxylates, car cette concentration de carboxylates est efficace pour la dispersion des nanofibres [12].

Les paramètres étudiés sont le temps, la quantité de NaOCl, la quantité de 4-acétamido-TEMPO et la quantité de NaBr. Ces paramètres ont été identifiés lors de travaux de recherche comme étant les principaux facteurs influençant la quantité de carboxyles formée sur la cellulose [63,119].

- **Temps de réaction**

La quantité de carboxylates formée lors de l'oxydation a été déterminée en fonction du temps de réaction (Figure 4.13)



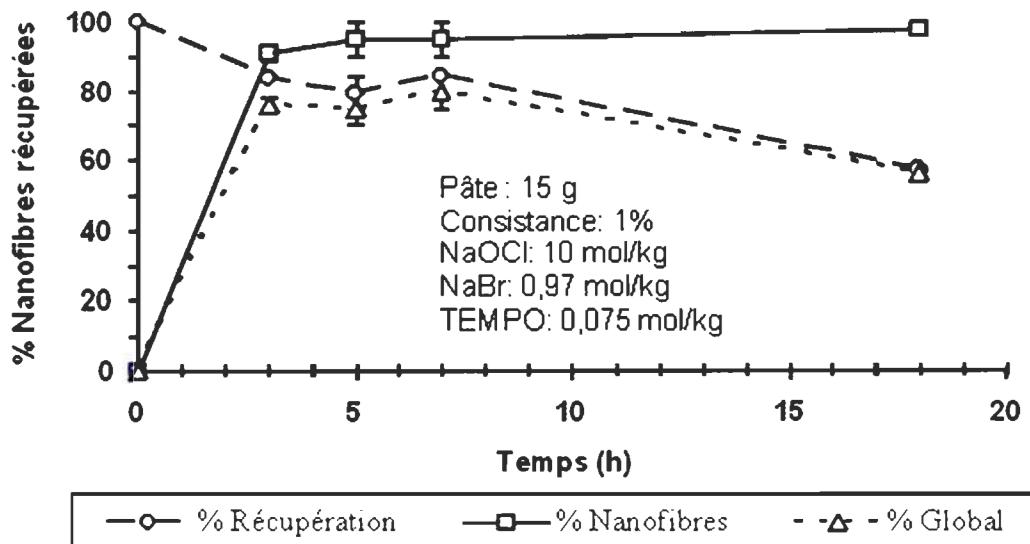
**Figure 4.13 Formation de carboxylates formée lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction du temps de réaction.**

Bien que le ratio NaOCl/pâte a été doublé par rapport aux travaux de Saito et al. [12], le temps de réaction nécessaire à l'obtention de 1500 mmol/kg de carboxylate est beaucoup plus élevé. Initialement, la formation de carboxylates est rapide : 1288 mmol de carboxylates/kg sont formés en 3 heures. Par la suite, la vitesse de réaction diminue et 15 heures de réaction supplémentaires sont nécessaires pour atteindre  $1581 \pm 52$  mmol/kg de carboxylates. L'obtention de 1288 mmol de carboxylates/kg après seulement 3 heures de réaction est due au fait que la réaction débute dans les zones amorphes de la cellulose plus facilement accessibles [120]. Comparativement aux résultats de Saito et al. [12], une quantité plus élevée de pâte demande plus de temps à oxyder, malgré que la quantité de réactifs soit aussi augmentée. La difficulté des réactifs à diffuser à travers le réseau fibreux serait responsable de ce résultat. Le type de pâte peut également influencer la vitesse de réaction selon l'ouverture des pores ainsi que leur hornification [108]. Une

augmentation de la consistance pourrait aussi aider la diffusion des réactifs vers les sites réactionnels des fibres.

La récupération, la quantité de nanofibres formée après trois dispersions successives de 10 minutes [13] avec un mélangeur domestique après la réaction d'oxydation et le pourcentage global ont été évalués en fonction du temps de réaction (Figure 4.14).

Une récupération de pâte d'environ 80 % est observée pour les essais de 3, 5 et 7 heures (Figure 4.14). Quant à la réaction effectuée sur 18 h, un pourcentage de récupération plus faible est obtenu (environ 60 %). Ce résultat nous indique que la dispersion des nanofibres a lieu directement dans le réacteur en verre sous l'effet de l'agitation. Ainsi, les nanofibres déjà suspendues sont trop petites pour être retenues lors de la filtration sur büchner. La formation d'oligomères oxydés et de sucres individuels lors de l'oxydation de la pâte explique aussi la perte de récupération [8,91].



**Figure 4.14** Pâte récupérée, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global selon le temps de réaction avec le TEMPO.

Une difficulté majeure est la récupération de la pâte oxydée en entier après la filtration, car celle-ci est sous forme de gel. Le pourcentage de nanofibres atteint plus de 90 % dans tous les cas, lorsque 3 dispersions successives sont effectuées. Les dispersions ont une

meilleure efficacité lorsque les échantillons contiennent plus de 1200 mmol/kg de pâte (Figure 4.13). Lorsque nous prenons en compte la récupération et la dispersion, le pourcentage global de nanofibres produites est obtenu. Pour un pourcentage global maximal, il n'est pas avantageux de laisser réagir pendant 18 heures. Avec ce temps de réaction, seulement  $56 \pm 1\%$  des fibres initiales forment des nanofibres de cellulose. Pour les autres échantillons, le rendement global était près de 75 %.

Dans les travaux de Saito et al. [12], une récupération de plus de 90 % a été observée avec un pourcentage de dispersion de 97 %. Saito et al. utilisaient une simple agitation magnétique sur 2 g d'échantillon qui lui permettait de prévenir la perte de nanofibres durant la réaction. Notre pourcentage de dispersion correspond aux résultats de la littérature [12].

#### • Quantité de NaOCl

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) est le seul réactif qui est consommé lors de la réaction. La concentration doit être suffisamment élevée afin d'obtenir 1500 mmol de carboxylate par kg de pâte. Afin d'évaluer l'impact du NaOCl sur la formation de carboxylates, des oxydations ont été réalisées avec 5, 10 et 15 mol/kg de NaOCl, en conservant les quantités de NaBr et TEMPO constantes (figure 4.15).

Les résultats obtenus montrent que la quantité de NaOCl utilisée n'influence pas la vitesse de la réaction dans les conditions étudiées. On ne remarque aucune différence significative sur la quantité de groupements carboxyles formée sur la pâte en fonction de la concentration en NaOCl dans le système. Après 5 heures et 5 mol/kg de NaOCl, nous atteignons une formation de 1300 mmol de carboxylates par kg de pâte. La possibilité de former 1500 mmol/kg de carboxylate telle qu'observée dans la littérature [12] est limitée par la cinétique de la réaction.

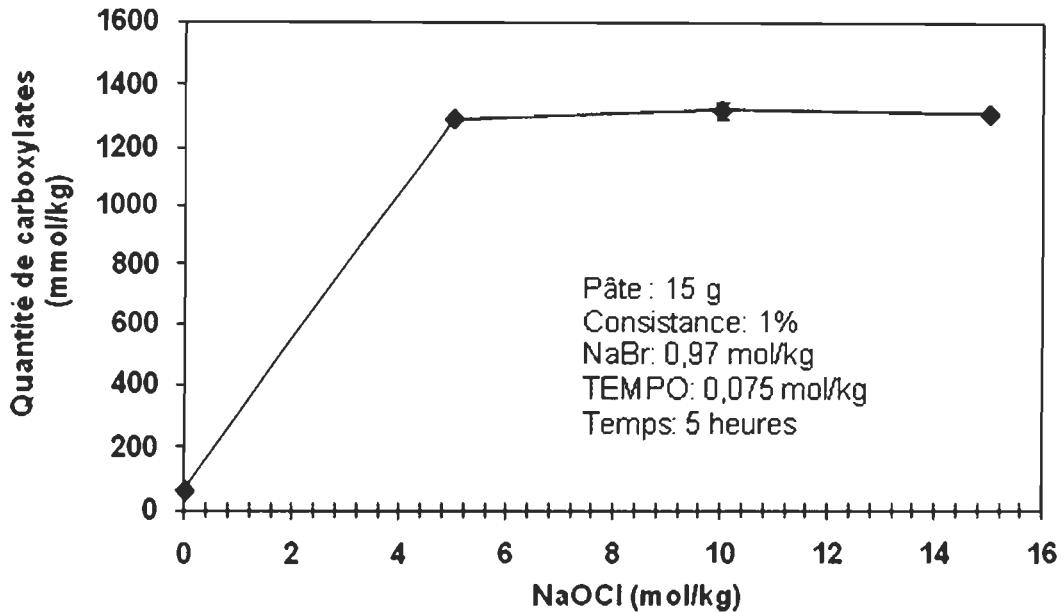


Figure 4.15 Formation de carboxylates lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction de la concentration en NaOCl

La récupération, le rendement de dispersion et le rendement global ont également été évalués en fonction de la concentration en NaOCl utilisée (figure 4.16).

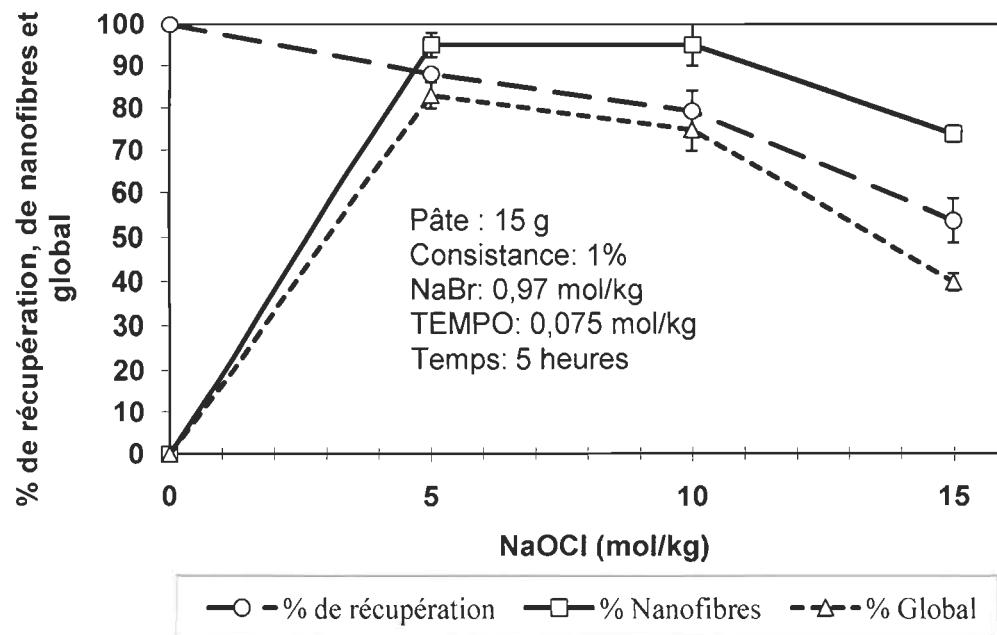
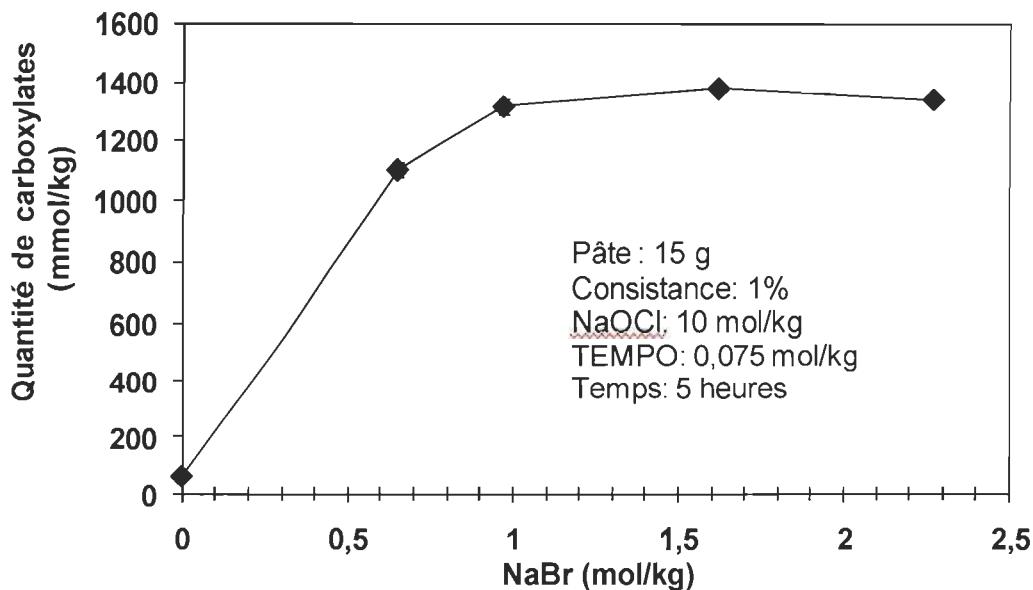


Figure 4.16 Pâte récupérée après l'oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration en NaOCl.

Nous pouvons constater dans la figure 4.15 que le pourcentage de récupération diminue lorsque la concentration en NaOCl augmente. Cette tendance est d'autant plus prononcée lorsqu'on utilise 15 mol/kg au lieu de 10 mol/kg de pâte. Dans ces conditions, la récupération passe de 80 % à 54 %. Cette perte est attribuable à la dépolymérisation de la cellulose qui a lieu en présence de NaOCl [110]. Cette dépolymérisation se produit en particulier lors de l'ajustement du pH à 7 à la fin de la réaction, car les ions hypochlorites sont transformés en acide hypochloreux qui dégrade rapidement la cellulose. Nous avons remarqué que l'effet est moindre lorsque nous utilisons des concentrations en NaOCl inférieures à 10 mol/kg de pâte. Cette différence est normale puisque la majorité du NaOCl est consommé. Dans ces conditions, il y a moins d'ions  $\text{OCl}^-$  libres qui se transforment en acide hypochloreux. La perte de rendement reliée à la concentration de NaOCl a également été observée dans les travaux de Mao et al. [119]. En ce qui concerne le pourcentage de dispersion, celui-ci est significativement plus bas lorsque 15 mol de NaOCl par kg de pâte sont utilisées. Dans ce cas, nous supposons que le NaOCl (sous forme d'acide hypochloreux) a déjà dégradé la majorité des microfibrilles dont l'adhésion avait été diminuée lors de l'oxydation. Les fibres restantes étaient donc plus difficilement mises en suspension lors du procédé de dispersion. Les groupements carboxyles ne sont donc pas le seul facteur influençant la dispersion. Évidemment, le rendement global qui prend en compte la récupération et la dispersion est moins élevé avec 15 mol/kg. À cette quantité, la récupération est moins élevée ainsi que la dispersion. Donc, une utilisation excessive de NaOCl est nocive pour la réaction en plus de l'être pour l'environnement. Lors de l'optimisation de la réaction dans la section 4.2.2, une quantité de 10 mol/kg de NaOCl sera utilisée afin d'obtenir 1500 mmol/kg.

- **Quantité de NaBr**

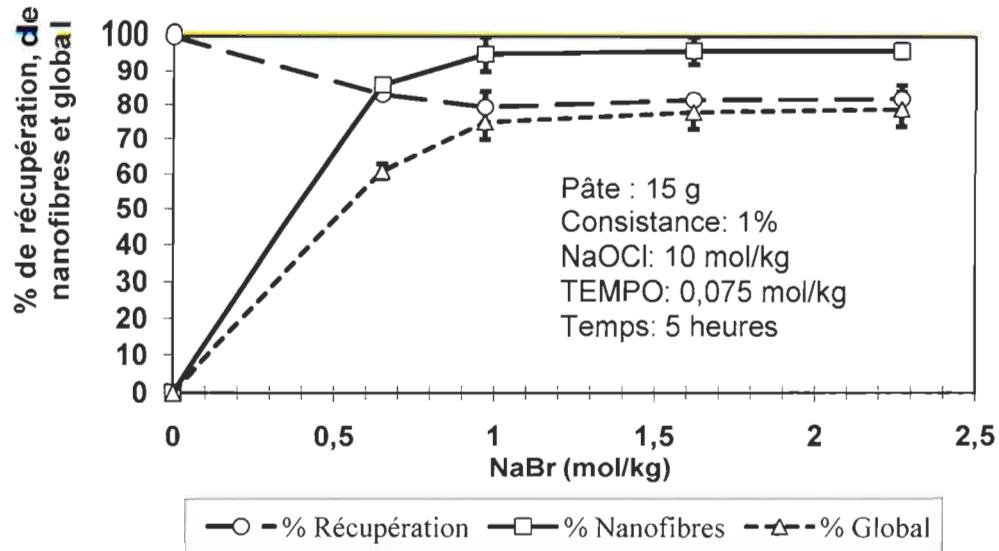
Le NaBr est un co-oxydant de l'oxydation avec le TEMPO qui influence la vitesse de réaction [119,120]. La quantité de groupements carboxylates formée en fonction de la concentration de NaBr est présentée à la figure 4.17.



**Figure 4.17 Formation de carboxylates lors de l'oxydation avec le TEMPO en fonction de la concentration en NaBr.**

Les résultats présentés à la figure 4.17 montrent que le NaBr a un effet sur la vitesse de la réaction. Une formation maximale d'environ 1380 mmol de carboxylates par kg de pâte est atteinte en utilisant 1,5 mol/kg en NaBr. Aux concentrations plus faibles de NaBr, la réaction ne permet pas de former un maximum de carboxylates. Comme il a été observé dans d'autres travaux, le NaBr influence la cinétique de la réaction [119,120]. La récupération de la fibre, la dispersion et le rendement global de la fabrication de nanofibres de cellulose ont également été déterminés en fonction de la concentration en NaBr (figure 4.18).

Nous pouvons observer dans la figure 4.17 que la récupération est similaire pour tous les échantillons, soit d'environ 84 %. Cela permet de conclure que le NaBr n'est pas directement lié à la perte de pâte, car ce dernier ne participe pas spécifiquement à la dégradation de la cellulose. La perte de fibre d'environ 16 % est due à la dispersion des nanofibres directement dans le réacteur. La difficulté à récupérer la totalité de la pâte oxydée explique partiellement cette perte.

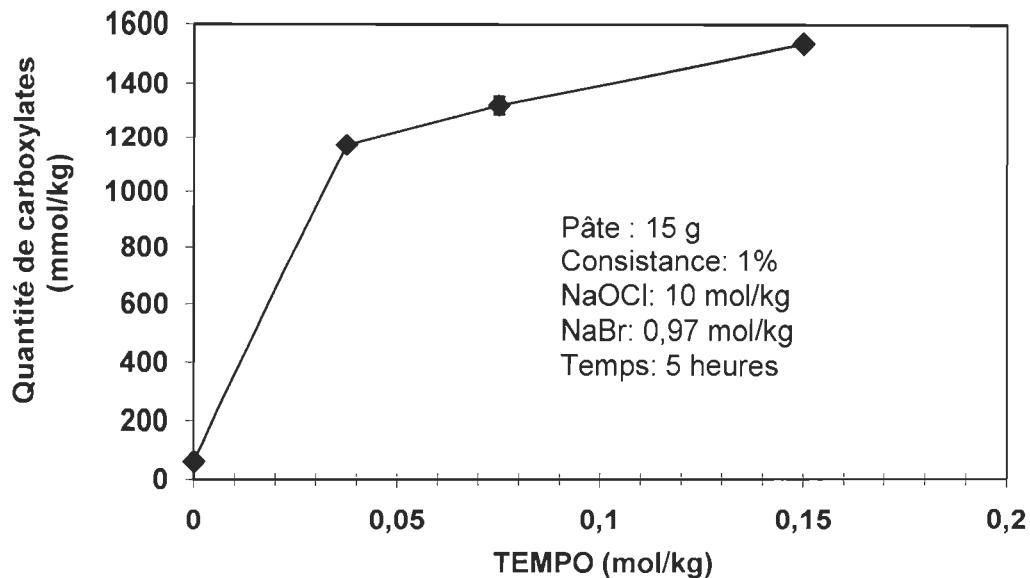


**Figure 4.18** Pâte récupérée après l’oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration en NaBr.

Une concentration de groupements carboxylates de  $1104 \pm 24$  mmol/kg de pâte ne permet pas une aussi bonne dispersion que pour les échantillons contenant environ 1350 mmol de carboxylates par kg de pâte. Comme la récupération n'est pas influencée par le NaBr, le rendement global est surtout influencé par la dispersion. C'est pourquoi l'échantillon préparé avec 0,67 mol/kg possède le rendement global le moins important.

- **Quantité de TEMPO**

Le TEMPO, en plus d'être le principal oxydant, se régénère tout au long de la réaction. Il a été démontré dans la littérature que celui-ci a une influence sur la cinétique de l’oxydation [119,120]. La quantité de carboxylates générée pendant la réaction a été étudiée en fonction de la concentration en TEMPO utilisée (figure 4.19).

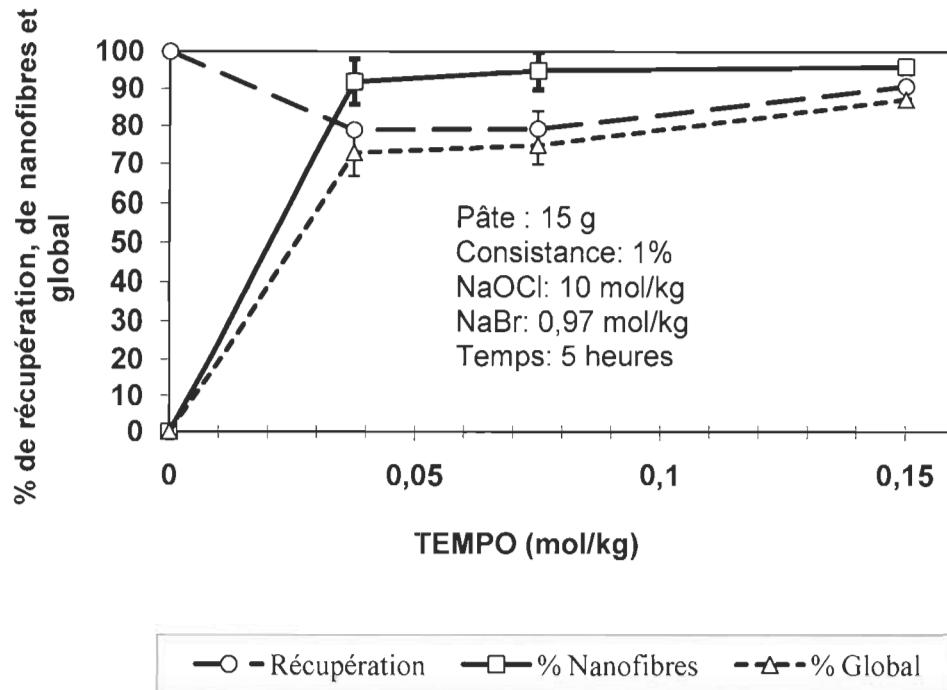


**Figure 4.19 Formation de carboxylates lors de l’oxydation en fonction de la concentration en TEMPO**

Les résultats observés démontrent que le TEMPO influence la vitesse de la réaction. Plus la concentration de TEMPO utilisée est élevée, plus la quantité de carboxylates formée est élevée. D’ailleurs, un taux de  $1537 \pm 2$  mmol de carboxylates par kg de pâte est obtenu en seulement 5 heures lorsque l’on utilise 0,15 mol/kg de TEMPO. Parmi tous les réactifs étudiés, il a l’impact le plus important, car une variation de 0,075 mmol/kg de TEMPO entraîne un gain de 200 mmol de carboxylates par kg de pâte. L’importance du TEMPO sur la vitesse de réaction a d’ailleurs été démontrée dans les travaux de Sun et al. [120].

La quantité de nanofibres préparée lors de l’oxydation est aussi influencée par la concentration de TEMPO utilisée (Figure 4.20). Les résultats obtenus montrent que le pourcentage de récupération est plus élevé lorsque 0,15 mol de TEMPO par kg de pâte est utilisé. La réaction étant plus rapide dans ces conditions, la majorité du NaOCl est consommé pour l’oxydation et non pour une dégradation de la cellulose. Quant au pourcentage de nanofibres, celui-ci est au-delà de 90 % pour toutes les concentrations en TEMPO étudiées. Dans tous les cas étudiés, il y a suffisamment de groupements carboxylates pour permettre une bonne répulsion entre les fibrilles [12]. Pour le rendement global, il

est supérieur de 12 % lorsque 0,15 mol de TEMPO par kg de pâte est utilisé plutôt que 0,075 mol/kg et 0,038 mol/kg. Ceci est dû à la récupération qui est supérieure dans ces conditions.



**Figure 4.20** Pâte récupéré après l’oxydation, nanofibres en suspension (après 3 dispersions de 10 minutes) et rendement global en fonction de la concentration de TEMPO.

Nos essais préliminaires nous permettent de conclure que le TEMPO et le NaBr sont les réactifs les plus importants dans la production de nanofibres de cellulose. Comme les carboxylates sont reliés à la dispersion des nanofibres [12], le TEMPO et le NaBr sont étudiés plus en détails dans la prochaine section.

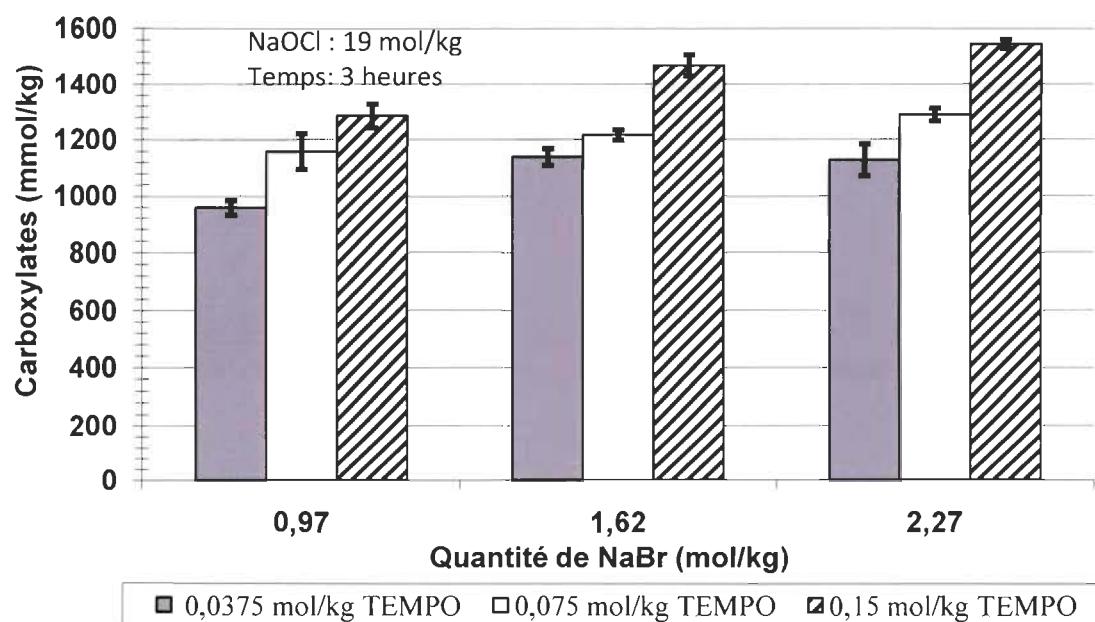
### Optimisation de la réaction

Pour une fabrication industrielle de nanocelluloses, il est nécessaire de réduire le temps de réaction tout en conservant un taux suffisamment élevé de groupements carboxylates. L’objectif de nos prochains essais est de préparer un maximum de nanocelluloses en 3 heures tout en minimisant la quantité de réactifs utilisés. Il a été déterminé lors des

essais préliminaires que le TEMPO et le NaBr ont des effets sur la cinétique. Ces deux paramètres ont été étudiés plus en profondeur en fonction de nos objectifs. Quant à la quantité d'hypochlorite de sodium, nous avons fixé sa concentration à 1,0 mol/kg afin de s'assurer de ne pas en manquer lors de la réaction. Pour cette section, la dispersion a été effectuée une fois pendant 20 minutes plutôt que 3 fois 10 minutes. Cette différence permet de moins diluer le produit final et de gagner du temps. Ces conditions de dispersion avaient été utilisées lors d'une étude de Saito et al. [12].

- **Effet sur les groupements carboxylates**

La quantité de groupements carboxylates formée a été évaluée en premier lieu en fonction de la concentration de NaBr (Figure 4.21).



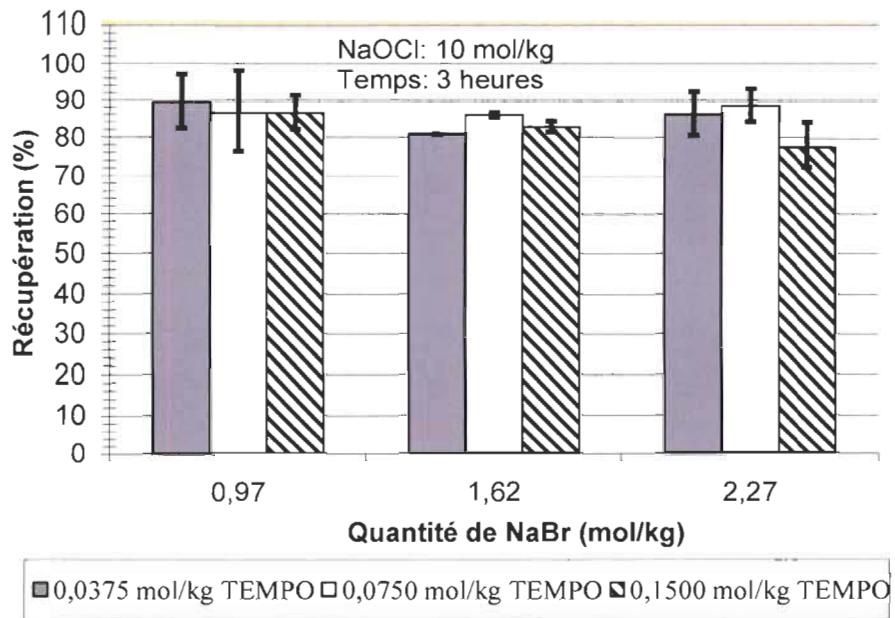
**Figure 4.21 Groupements carboxylates en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO**

Pour chacune des concentrations en NaBr étudiées, les résultats montrent qu'une augmentation du TEMPO engendre une formation accrue de carboxylates. Ces résultats concordent avec nos essais préliminaires et confirment que le TEMPO a un effet sur la vitesse de la réaction. L'influence de la concentration en NaBr est plus faible sur la vi-

tesse de réaction. En augmentant la concentration en NaBr de 0,97 mol/kg de pâte à 1,62 mol/kg de pâte avec 0,0375 mol de TEMPO par kg de pâte (en gris), la quantité de carboxylates augmente de 19 % (Figure 4.21). Si nous augmentons la concentration en NaBr à 2,27 mol/kg de pâte, nous ne remarquons aucun effet sur la quantité de carboxylates formée (Figure 4.21). Pour cette concentration, les groupements carboxylates formés sont limités seulement par le TEMPO. La tendance est moins visible lorsque 0,075 mol de TEMPO par kg de pâte (série blanche) est utilisée (Figure 4.21). Pour cette concentration, une augmentation des groupements carboxyles est observée en utilisant 2,27 mol/kg de NaBr. En analysant ces résultats, on peut affirmer que le NaBr joue un rôle dans la formation des carboxylates. Si on augmente la concentration en TEMPO à un niveau de 0,1500 mol/kg (série hachurée), la quantité de carboxylates formée s'accroît avec la concentration en NaBr (Figure 4.21). Sous ces conditions, la vitesse de formation des carboxylates est reliée à la concentration de NaBr. En conclusion, les deux réactifs étudiés affectent la cinétique de la réaction et la formation de groupements carboxylates, conformément à la littérature [119,120].

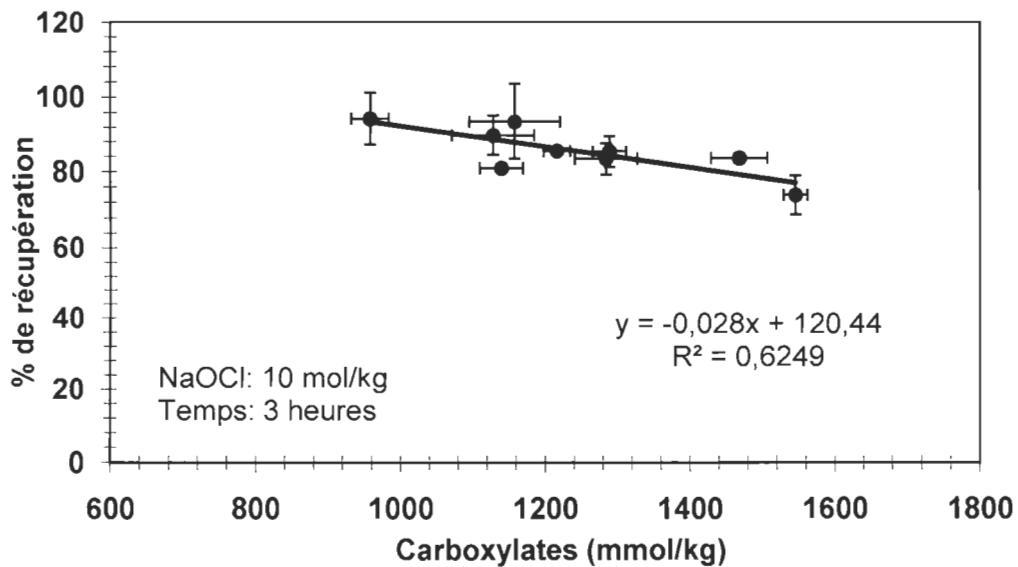
- **Effet sur le pourcentage de récupération**

Sous des conditions sévères, Mao et al. ont démontré que la réaction avec le TEMPO entraîne la solubilisation partielle des fibres [119]. Comme il a été observé dans nos résultats préliminaires, la quantité des réactifs a un impact sur la récupération de la pâte modifiée. La figure 4.22 montre la quantité de pâte récupérée pour chacune des conditions d'oxydation. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage de récupération variait de 79 % à 89 % selon la quantité de réactifs utilisée. Une diminution de 12 % est observée entre l'échantillon oxydé avec moins de réactifs (0,97 mol/kg NaBr et 0,0375 mol/kg TEMPO) et celui oxydé avec le plus de réactifs (2,27 mol/kg NaBr et 0,1500 mol/kg TEMPO). Cependant, ces variations se retrouvent dans notre marge d'erreur et il n'est pas possible de déterminer avec certitude d'où provient la perte de récupération. Il est supposé qu'à faible concentration de réactifs, le TEMPO dégrade moins la cellulose et que la formation de nanofibres de cellulose directement dans le réacteur ne soit pas favorisée.



**Figure 4.22 Pourcentage de récupération des échantillons oxydés en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO**

Pour connaître la relation entre les carboxylates et le pourcentage de récupération, les résultats ont été présentés différemment à la figure 4.23.



**Figure 4.23 Pourcentage de récupération des échantillons oxydés avec le TEMPO en fonction de la quantité de carboxylates**

Les résultats montrent qu'il y a une légère relation entre la quantité de carboxylates et le pourcentage de récupération. Une augmentation de la quantité de carboxylates entraîne une diminution de la récupération. Ce résultat nous permet d'émettre l'hypothèse que plus il y a de carboxylates formés, plus il y a de nanofibres formées directement dans le réacteur. Cette affirmation n'écarte pas la possibilité que la cellulose soit dégradée dans des conditions plus sévères. La faible corrélation ( $R^2 = 0,624$ ) nous indique que ce ne sont pas uniquement les carboxylates qui influencent la réaction. Parmi les autres facteurs, la vitesse d'agitation, la consistance et l'erreur expérimentale due à la récupération de la pâte gélatineuse doivent être considérées.

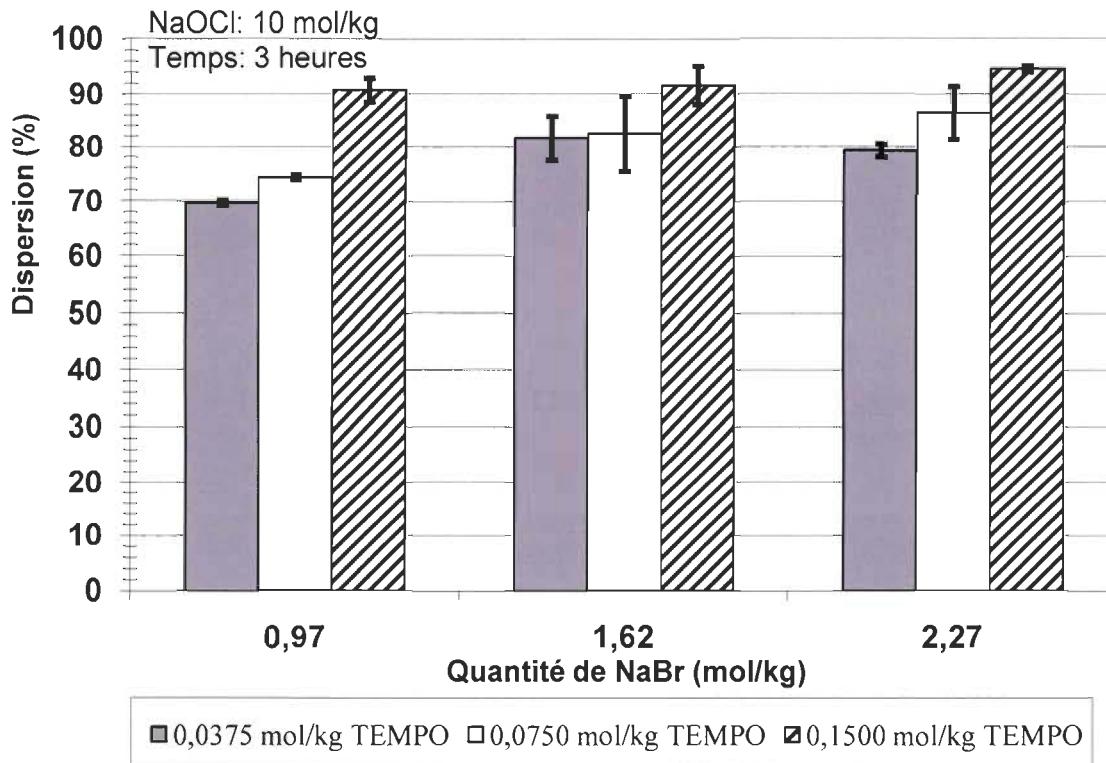
Le pourcentage de récupération de la plupart des échantillons était d'environ  $83 \pm 3\%$  (Figure 4.22). Une perte de fibres est inévitable lors des manipulations et lors de la réaction chimique. La récupération est inférieure à celle de 90 % évoquée par Saito et al. lors de leurs essais sur 1 g de pâte [12]. Le type d'agitation, le montage, la quantité de fibres et la quantité de réactifs sont donc les responsables de cette différence.

- **Effet sur le pourcentage de dispersion**

Un pourcentage de récupération élevé est souhaitable dans le cas où le procédé serait industrialisé. Il en est de même avec la quantité de nanofibres qui est suspendue lors de la dispersion. Ces deux paramètres pour chacun des essais sont présentées à la figure 4.24.

Lors des essais préliminaires, il a été observé que plus de  $95 \pm 5\%$  des nanofibres de cellulose ( $> 1250 \text{ mmol/kg COOH}$ ) se retrouvaient en suspension avec 3 dispersions successives de 10 min avec un mélangeur domestique (Section 4.2.1). Ce pourcentage a également été obtenu en effectuant seulement une dispersion de 20 minutes d'une suspension de 0,15 % de pâte oxydée. L'effet du TEMPO sur le pourcentage de dispersion semble important lorsque 0,97 mol/kg de NaBr est utilisé. Ce pourcentage est 20 % plus élevé lorsque le TEMPO passe de 0,0375 mol/kg à 0,15 mol/kg (Figure 4.24). De plus, il est remarqué qu'un maximum de nanofibres est observé pour tous les échantillons prépa-

rés avec 0,15 mol/kg de TEMPO. Le TEMPO influence positivement la formation de groupements carboxylates et par conséquent la dispersion des nanofibres [12].

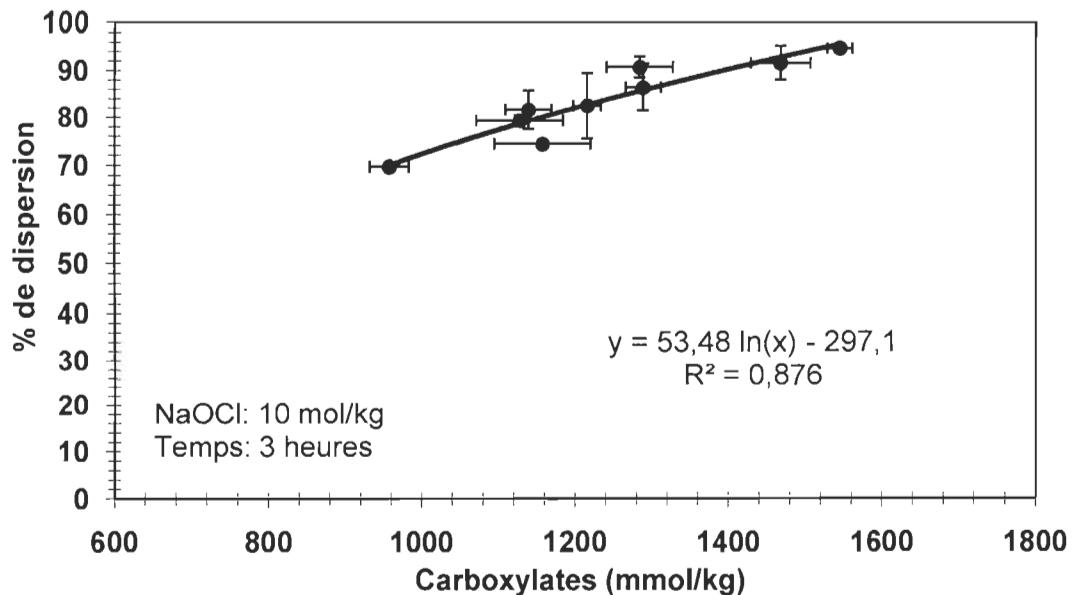


**Figure 4.24 Pourcentage de dispersion des échantillons oxydés en fonction de la concentration en NaBr et en TEMPO**

En ce qui concerne le NaBr, celui-ci permet de former plus de nanofibres en suspension lorsque sa concentration est maximale (Figure 4.24). L'effet est surtout observé pour de faibles quantités de TEMPO.

La relation entre la dispersion des nanofibres de cellulose et les groupements carboxylates est présentée à la figure 4.25.

Les résultats obtenus confirment que le pourcentage de dispersion est maximal lorsque la quantité de carboxylates est optimale. En effet, les groupements carboxylates chargés négativement diminuent l'adhésion entre les fibrilles et permettent une meilleure répulsion [12].



**Figure 4.25** Pourcentage de dispersion des échantillons oxydés avec le TEMPO en fonction de la quantité de carboxylates formée.

- **Rendement global**

Si nous désirons une quantité maximale de nanofibres à partir de la pâte initiale, la récupération et la dispersion doivent être considérées. Une concentration de réactifs optimale doit conduire à l'obtention d'un bon pourcentage de dispersion en plus de ne pas trop dégrader la pâte. Le tableau 4.2 présente une synthèse des conditions réactionnelles d'oxydation de la pâte.

En analysant les résultats du tableau 4.2, nous pouvons éliminer les conditions d'oxydation des échantillons A, B, D et G puisque celles-ci conduisent à un rendement global trop faible. L'aptitude à se disperser (former des nanocellulose) est le second critère, donc les échantillons C, F et I sont favorisés. Si l'on tient compte de l'impact environnemental pour ces trois échantillons, l'échantillon C sera privilégié puisqu'il nécessite moins de réactifs.

**Tableau 4.2 Tableau des résultats de carboxylates, de récupération et de nanofibres pour chacun des échantillons.**

Échantillon	NaBr (mol/kg)	TEMPO (mol/kg)	Carboxylates (mmol/kg)	Récupération (%)	Nanofibres (%)	Rendement global (%)
A	0,97	0,0375	958 ± 26	89,4 ± 6,9	69,8 ± 0,4	62,4 ± 4,8
B	0,97	0,075	1158 ± 63	86,4 ± 10,0	74,4 ± 0,5	64,3 ± 7,5
C	0,97	0,15	1284 ± 43	86,4 ± 4,2	90,8 ± 2,2	78,4 ± 4,3
D	1,62	0,0375	1140 ± 30	80,9 ± 0,1	81,7 ± 4,1	66,0 ± 3,3
E	1,62	0,075	1216 ± 18	85,9 ± 0,6	82,5 ± 7,0	70,9 ± 6,0
F	1,62	0,15	1468 ± 39	82,7 ± 1,3	91,6 ± 3,6	75,7 ± 3,2
G	2,27	0,0375	1128 ± 56	86,0 ± 5,4	79,3 ± 1,2	68,2 ± 4,4
H	2,27	0,075	1289 ± 23	88,4 ± 4,2	86,5 ± 4,9	76,4 ± 4,8
I	2,27	0,15	1545 ± 16	77,4 ± 5,1	94,7 ± 0,6	73,3 ± 4,8

- Réduction de la quantité de NaOCl**

Dans une optique environnementale, la concentration en NaOCl a été diminuée pour un échantillon oxydé avec les conditions de C (Tableau 4.2). Nous avons observé lors de nos essais qu'il était possible d'atteindre environ 1250 mmol/kg de carboxylates avec 5 mol/kg de NaOCl (Section 4.2.1). La comparaison entre des échantillons oxydés avec 5,0 mol/kg de NaOCl et 10,0 mol/kg est présentée dans le tableau 4.3.

Nous pouvons considérer que les résultats obtenus sont similaires (Tableau 4.3). La diminution du NaOCl n'a pas permis d'augmenter la récupération. La concentration en NaOCl de 10,0 mmol/kg influence légèrement la formation de carboxylates. Une différence de 120 mmol/kg de carboxylate est observée, mais elle n'influence pas le pourcentage de récupération et la dispersion des nanocelluloses.

En effet, une quantité de 90 % des fibres se retrouve dans la phase surnageante dans les deux cas (Tableau 4.3); il n'y a pas de différence significative entre les deux échantillons.

En conclusion, l'échantillon de référence sera préparé avec 0,97 mol/kg de NaBr, 0,15 mol/kg de TEMPO et 5,0 mol/kg de NaOCl pendant une durée de 3 heures.

**Tableau 4.3 Comparaison des échantillons oxydés avec 10 mol/kg et 5 mol/kg d'hypochlorite de sodium.**

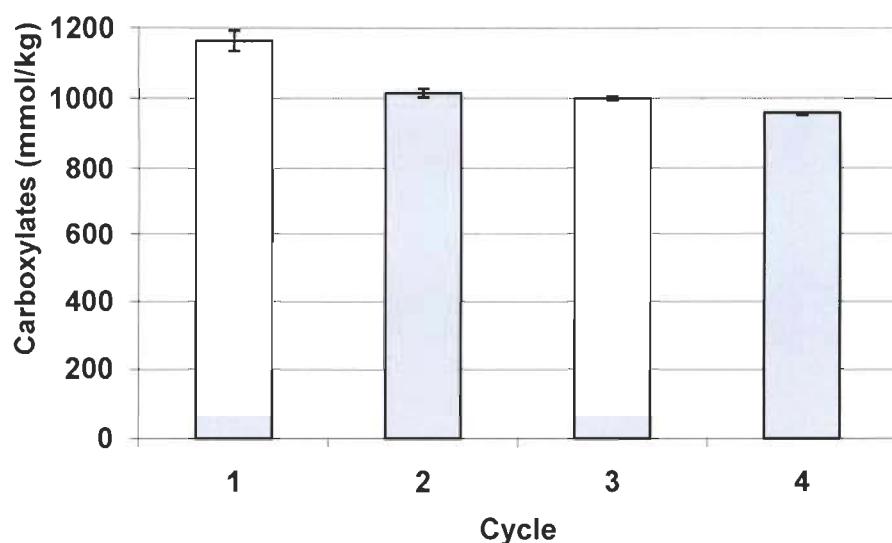
Concentration en NaOCl		
NaOCl (mol/kg)	10,0	5,0
NaBr (mol/kg)	0,97	0,97
TEMPO (mol/kg)	0,15	0,15
Carboxylates (mmol/kg)	1284 ± 43	1164 ± 29
Récupération (%)	86,4 ± 4,2	86,0 ± 2,9
Nanofibres (%)	90,8 ± 2,2	93,2 ± 1,7
Rendement global (%)	78,4 ± 4,3	80,2 ± 3,1

### Réutilisation de l'effluent

En utilisant les conditions réactionnelles mentionnées précédemment, nous avons évalué la possibilité de réutiliser le filtrat. Quatre cycles de réactions successives ont été réalisés en réutilisant le filtrat et en ajoutant seulement du NaOCl. Celui-ci est le seul réactif consommé durant la réaction (Figure 2.7). La quantité de carboxylates, la récupération, la dispersion et le rendement global sont présentés dans cette section.

- **Effet sur le contenu en carboxylates**

La quantité de carboxylates formée lors de la réaction pour chacun des cycles est présentée dans la figure 4.26. La réaction a été effectuée avec 15 g de pâte, 5 mol/kg de NaOCl, 0,97 mol/kg de NaBr et 0,15 mol/kg de TEMPO pendant 3 heures. Les cycles 2, 3 et 4 ont été effectués avec le filtrat du cycle précédent. Pour ces cycles, 4,9 mol/kg de NaOCl ont été ajoutés compte tenu qu'une concentration résiduelle de 0,1 mol/kg de NaOCl demeurait dans le filtrat.



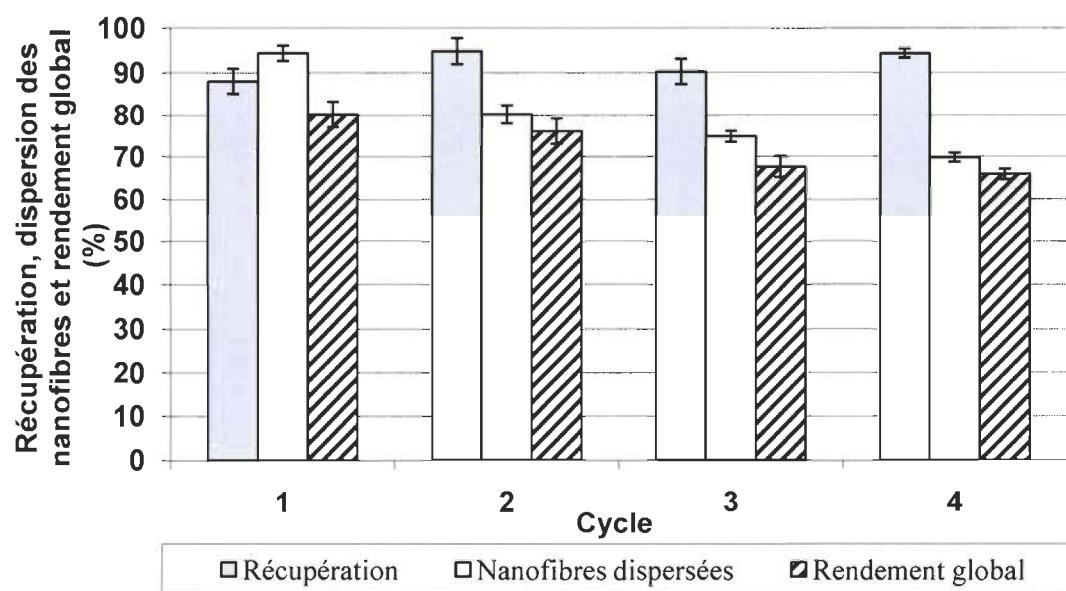
**Figure 4.26 Quantité de carboxylates obtenue pour les différents cycles de réaction.**

Les résultats obtenus montrent que les carboxylates diminuent lorsque le nombre de cycles augmente. La baisse la plus importante (12,8 %) est observée entre le cycle 1 et le cycle 2. Une perte de NaBr ou de TEMPO cause cette diminution de carboxylates et engendre une réduction de la vitesse de réaction [120]. La perte en carboxylates est moins importante lors des autres cycles de réutilisation : 1,4 % (2→3) et 4,1 % (3→4). Nous associons cette différence entre les cycles au fait que l'oxydation est rapide dès le départ, car celle-ci s'attaque initialement aux zones amorphes de la cellulose [120]. Ceci explique que nous atteignons facilement 950 mmol/kg de carboxylates plutôt que 1200 mmol/kg. À partir du deuxième cycle, la perte de réactif a donc un impact moins

important sur la quantité de groupements carboxylates formée. Une étude associe la perte d'efficacité entre les cycles à la diminution de la consistance lors d'ajout de NaOCl [119]. Dans ce cas, il y a un impact plus important entre les cycles 2,3 et 4. Cependant, il reste que l'oxydation des zones amorphes est tout de même facilement accessible malgré un contact moins prononcé à consistance plus faible. L'effet de l'augmentation de la consistance lors des cycles ne peut donc être totalement écarté.

- **Effet sur la récupération, la dispersion et le rendement global**

La figure 4.27 montre l'effet des cycles de réutilisation sur la récupération, la dispersion des nanofibres et le rendement global. La réaction a été effectuée sous les mêmes conditions qu'énumérées précédemment.



**Figure 4.27      Effet de la réutilisation du filtrat sur la récupération, la dispersion des nanofibres et le rendement global.**

Il est difficile d'établir une relation directe entre le nombre de cycles et le pourcentage de récupération. Les résultats montrent que la perte de solides est maximale lors du premier cycle (Figure 4.27). Comme discuté précédemment, cette perte est due à la dispersion de nanofibres directement dans le réacteur lors de l'oxydation au TEMPO. L'avantage de la réutilisation du filtrat est qu'une partie des nanofibres perdues lors de l'oxydation peut

être retenue dans le matelas fibreux lors de la filtration. Cependant, il reste qu'une perte de fibres oxydées était inévitable.

Quant à la dispersion, celle-ci diminue lorsque la quantité de cycles augmente (Figure 4.27). L'impact est le plus important entre les cycles 1 et 2 avec une diminution de 14,2 % de nanofibres dispersées. Cette différence entre nos résultats est due à la diminution des carboxylates telle qu'observée à la Figure 4.26. En effet, moins il y a de groupements carboxylates, moindre est la répulsion électrostatique et par conséquence moins il y aura de nanofibres formées [12].

Le rendement global est semblable pour les deux premiers cycles (Figure 4.27). L'augmentation de la récupération lors du deuxième cycle permet de compenser la perte de dispersion observée avec ce cycle. Pour les cycles 3 et 4, le rendement est inférieur (Figure 4.27); la diminution du pourcentage de dispersion en est responsable. Il n'y a cependant pas de différence significative entre les cycles 3 et 4. La récupération plus élevée du cycle compense la diminution de dispersion des fibres (Figure 4.27).

En conclusion, l'efficacité de production de nanocellulose diminue avec les cycles d'oxydation. La diminution de la quantité de groupements carboxylates engendrée lors de la réutilisation diminue l'aptitude des fibres à se disperser en nanofibres. Cependant, les résultats indiquent que la quantité de carboxylates n'est pas le seul facteur à influencer la dispersion des fibres. En effet, une diminution de la dispersion est observée malgré une quantité de carboxylates quasi constante.

### **Paramètres environnementaux**

La réutilisation du filtrat permet de diminuer la quantité de réactifs utilisée lors de l'oxydation ce qui influence les paramètres environnementaux. Le filtrat réutilisé a donc été analysé et comparé avec un filtrat provenant d'une oxydation sans réutilisation. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4 Analyses environnementales de filtrats d'oxydation avec et sans réutilisation de filtrat**

	Oxydation sans réutilisation	Oxydation avec 4 cycles de réutilisation
<b>NaOCl (mol/kg)</b>	5	4,95
<b>NaBr (mol/kg)</b>	0,97	0,24
<b>TEMPO (mol/kg)</b>	0,15	0,04
<b>Rendement global (kg/tonne)</b>	802 ± 31	724 ± 52
<b>NaOCl résiduel</b>	0,07 mol/kg (44,5 mg/L)	0,09 mol/kg (194,5 mg/L)
<b>MES</b>	3,3 ± 0,3 kg/tonne (27,7 mg/L)	0,34 ± 0,03 kg/tonne (9,5 mg/L)
<b>SD</b>	980 ± 12 kg/tonne (8258 mg/L)	859 ± 7 kg/tonne (24 000 mg/L)
<b>ST</b>	983 ± 12 kg/tonne (8286 mg/L)	859 ± 7 kg/tonne (24 003 mg/L)
<b>DCO ± 2 %</b>	190,2 kg/tonne (1612 mg/L O <sub>2</sub> )	98,2 kg/tonne (2740 mg/L O <sub>2</sub> )
<b>DBO<sub>5</sub></b>	5,2 ± 0,1 kg/tonne (44,3 mg/L O <sub>2</sub> )	3,3 ± 0,1 kg/tonne (92,9 mg/L O <sub>2</sub> )
<b>Indice de biodégradabilité (DCO/DOB<sub>5</sub>)</b>	36,4	29,5
<b>COT</b>	79,9 kg/ton (668,9 mg/L)	51,8 kg/ton (1476 mg/L)

- **Hypochlorite de sodium (NaOCl) résiduel**

Les résultats montrent que la concentration de NaOCl résiduelle en mol/kg de pâte augmente lorsque le filtrat est réutilisé (Tableau 4.4). La perte d'efficacité de l'oxydation avec le TEMPO lors de la réutilisation est responsable de ce résultat. Les quantités plus faibles de carboxylates obtenues pour les cycles 2, 3 et 4 (Figure 4.26) impliquent une consommation moindre de NaOCl lors de ces oxydations. La concentration résiduelle en mg/L de NaOCl est 4,4 fois plus élevée lorsque le filtrat de l'oxydation est réutilisé (Ta-

bleau 4.4). Ce résultat indique que le NaOCl non consommé durant les réactions se concentre dans le filtrat à travers les cycles.

- **Matières en suspension (MES), solides dissous (SD) et solides totaux (ST)**

Lorsque le filtrat est réutilisé, les MES, SD et ST (en kg/tonne de pâte) diminuent de 91,3 %, 12,3 % et 12,6 % respectivement. La diminution des MES (généralement fibres fines) était due à leur rétention dans le matelas fibreux lors des filtrations successives. Les résultats sont faibles dans les deux cas et respectent la norme de 8 kg/tonne établie avec le *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers*. Ces faibles résultats s'expliquent par la filtration des pâtes oxydées sur Büchner, ce qui permet la rétention de la plupart des fibres fines.

Quant aux SD, ceux-ci sont principalement constitués de sels, de TEMPO, de produits de dégradation de la cellulose et de nanofibres dispersées. Une grande partie de la diminution des SD est associée à la diminution de 75 % de la quantité de TEMPO et de NaBr utilisée (Tableau 4.4). Cette diminution correspond à 98 kg/tonne lorsque convertie, ce qui confirme que les réactifs ne sont pas les seuls à contribuer aux SD. Or, la diminution de la quantité de nanofibres dispersées dans le filtrat est un élément qui permet de réduire la quantité de SD. Une dispersion moins efficace limite la quantité de fibres dispersées directement dans le réacteur, ce qui a pour incidence de diminuer la quantité de solides dissous en kg/tonne. Lorsque l'on utilise plusieurs cycles pour le filtrat, la dégradation de la cellulose est moins présente, car la réaction perd de son efficacité et devient plus douce sur la cellulose.

Les ST sont constitués de moins de 1 % de MES et de plus de 99 % de SD, donc la variation des ST est grandement reliée aux SD. La concentration en SD et en ST (en mg/L) augmente avec les 4 cycles de réutilisation. Cette hausse est attribuable à la formation de chlorure de sodium (NaCl) lors de l'oxydation [3]. En effet, 4 fois plus de NaOCl a été ajouté dans le même filtrat, ce qui a pour conséquence la formation de 4 fois plus de NaCl lors de l'oxydation (selon la quantité de NaOCl consommée). D'autres solides dis-

sous associés à la cellulose (nanofibres et produits de dégradation) sont également concentrés dans le filtrat durant les cycles.

- **Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

En kg/tonne, la demande chimique en oxygène diminue de 48 % lorsque le filtrat est réutilisé (Tableau 4.4). Ce résultat nous indique que la quantité de produits organiques tels que le TEMPO, produits de dégradation de la cellulose et nanofibres diminue avec la réutilisation. Le réactif TEMPO diminue avec la réutilisation car aucun ajout de ce réactif n'est effectué lors des cycles. Pour ce qui est des produits de dégradation de la cellulose et des nanofibres dispersées dans le réacteur, ceux-ci diminuent lorsque l'oxydation devient moins efficace. Les valeurs de 190 kg/tonne et de 98,2 kg/tonne de DCO demeurent tout de même très élevées. Tout comme les SD et les ST, la DCO augmente en mg/L avec la réutilisation du filtrat, car les matières organiques se concentrent avec les cycles.

- **Demande Biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO<sub>5</sub>)**

Les matières organiques biodégradables peuvent être mesurées par la DBO<sub>5</sub>. Elle est occasionnée par la présence de sucres dissous et de dérivés cellulosiques libérés lors de l'oxydation de la cellulose. Le tableau 4.4 montre que la réutilisation permet également de diminuer la DBO<sub>5</sub> en termes de kg/tonne. Les valeurs obtenues par la DBO<sub>5</sub> sont relativement basses avec 5,2 kg/tonne et 3,3 kg/tonne avec et sans réutilisation du filtrat. Ces valeurs sont en accord avec la norme quotidienne de 12 kg/tonne que l'industrie papetière doit respecter. Par contre, ce résultat indique que l'effluent de l'oxydation avec le TEMPO est difficilement dégradable par des microorganismes sur une période de 5 jours. Quant à la concentration en mg/L, celle-ci double avec 4 cycles de réaction. Cette variation suit la même tendance que la DCO.

- **Indice de biodégradabilité**

L'indice de biodégradabilité représente le rapport DCO/DBO<sub>5</sub>. Celui-ci permet de déterminer si l'effluent sera dégradé par un traitement secondaire (DCO/DBO<sub>5</sub> < 3) [116]. Les rapports obtenus de 36,4 et 29,5 démontrent que l'effluent est peu biodégradable. Or,

il a été discuté auparavant que le TEMPO, les produits de dégradation de la cellulose et les nanofibres sont les principaux produits contribuant à la DCO. Pour dégrader totalement le TEMPO, 36,6 kg/tonne d'oxygène seraient nécessaires pour l'échantillon non réutilisé. Avec réutilisation, cette valeur est de 9,9 kg/tonne. Ainsi, la contribution du TEMPO sur la DCO serait de 19,3 % et de 0,10 % respectivement. Ce produit semble peu biodégradable, car l'oxygène nécessaire à la dégradation du TEMPO est plus élevé que la valeur de la DBO<sub>5</sub> obtenue (Tableau 4.4). Ainsi, le TEMPO explique une partie du faible indice de biodégradabilité.

Les portions de DCO restantes de 80,7 % sans réutilisation et 99,9 % avec réutilisation sont donc reliées à des produits dérivés de la cellulose. Dans le cas où des nanofibres sont dispersées lors de l'oxydation, celles-ci contribueraient à la DCO. Or, ces nanofibres ne seraient pas facilement biodégradables. En effet, la cellulose est lentement biodégradée parce que celle-ci nécessite l'apport de plusieurs enzymes [118]. La faible vitesse de biodégradation de la cellulose a d'ailleurs été démontrée dans certaines études [115,117]. Bien que les nanofibres soient biodégradables, la vitesse à laquelle le processus se fait en limite sa biodégradabilité. Dans le cas où l'oxydation aurait dégradé la cellulose en sucres, la DBO<sub>5</sub> aurait été plus élevée. Le glucose et les autres sucres sont facilement dégradés en 5 jours [115]. En bref, l'effluent serait peu biodégradable, car celui-ci comporte de la cellulose sous forme de nanofibres, qui sont difficilement dégradés par des microorganismes en 5 jours.

- **Carbone organique total (COT)**

Le COT, tout comme la DCO, permet de quantifier les matières organiques. Cependant, le COT permet de connaître exactement la quantité de carbone organique retrouvée dans l'échantillon. Comme il a été observé avec la DCO, les résultats démontrent que la quantité de COT diminue en kg/tonne lorsque l'effluent est réutilisé (Tableau 4.4). Ainsi, la diminution du TEMPO, des produits de dégradation et de nanofibres avec les cycles de réaction est responsable de la baisse du COT. Près du double de la quantité en mg/L est observé lorsque le filtrat est réutilisé (Tableau 4.4). Ceci est conforme aux autres résul-

tats qui indiquent que les produits de réactions, organiques dans ce cas-ci, se concentrent dans le filtrat réutilisé.

## Oxydation de différentes pâtes

Afin d'évaluer la préparation de nanofibres avec d'autres types de pâtes, des oxydations ont été effectuées sur une pâte thermomécanique (PTM) et sur une pâte kraft de résineux raffinée. Les conditions utilisées sont les mêmes que celles déterminées dans la section 4.2.2. Les résultats obtenus pour ces deux pâtes sont présentés dans le tableau 4.5.

**Tableau 4.5 Carboxylates, récupération et pourcentage de nanofibres obtenus pour les différents types de pâte.**

Type de pâte	Carboxylates (mmol/kg)	Récupération (%)	Nanofibres (%)	Rendement global (%)
Kraft de feuillus non raffinée	1164 ± 29	86,0 ± 2,9	93,2 ± 1,7	80,2 ± 3,1
Kraft résineux raffinée	1141 ± 7	91,8 ± 5,2	97,4 ± 1,5	89,4 ± 5,3
Pâte thermomécanique	824 ± 4	97,4 ± 3,3	< 2	< 2
La réaction a été effectuée sur 15 g de pâte avec 5 mol/kg NaOCl, 0,97 mol/kg de NaBr et 0,15 mol/kg de TEMPO pendant 3 heures à température ambiante.				

Les différentes pâtes kraft oxydées contiennent le même nombre de carboxylates en plus d'avoir un pourcentage de récupération similaire. Cependant, le pourcentage de nanofibres est plus élevé de 4,2 % avec la pâte kraft de résineux raffinée (Tableau 4.5). Le raffinage engendre la fibrillation des fibres et facilite donc la dispersion des fibres oxydées en nanofibres. De plus, un traitement mécanique permet également de réduire la quantité de réactifs nécessaire à la fabrication des nanofibres de cellulose. Une étude sur différentes conditions de raffinage ou la fibrillation des fibres par ultrasons pourrait donc nous informer sur l'effet des traitements mécaniques sur la production de nanofibres.

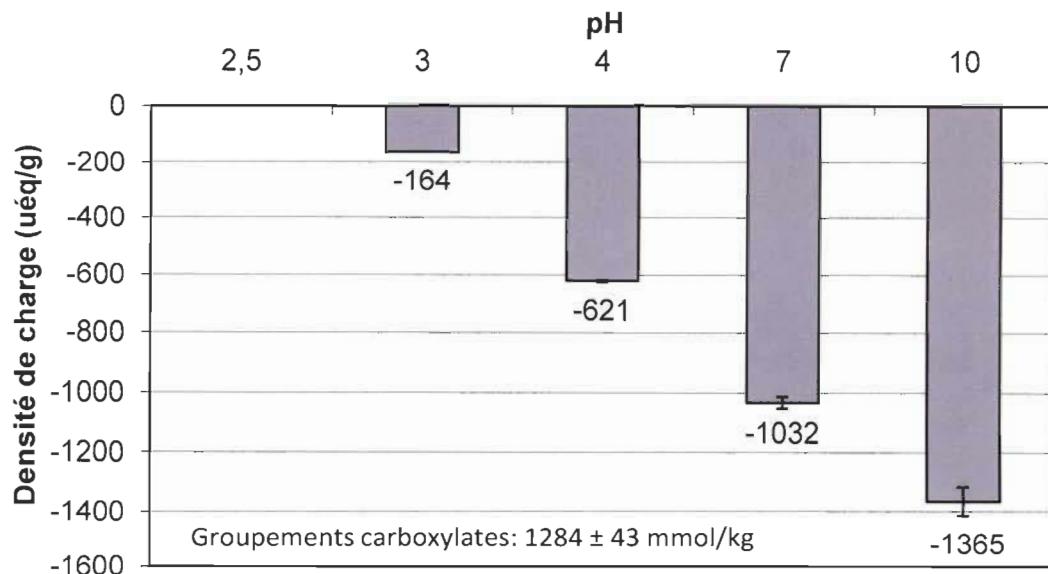
Une fibrillation mécanique de la pâte avant de passer à l’oxydation peut être économiquement rentable avant de passer à l’oxydation. De plus, un prétraitement mécanique pourrait s’avérer bénéfique pour l’environnement en réduisant la quantité de produits chimiques utilisée. Cependant, l’énergie requise pour le traitement mécanique de la pâte doit être considérée sur les plans économique et environnemental.

Quant à la pâte mécanique, le taux de carboxylates formé lors de la réaction est inférieur à celui des pâtes kraft (Tableau 4.5). La présence de lignine diminue l’accessibilité du TEMPO à la cellulose en plus de consommer les réactifs. Ainsi, la lignine autour des fibres est nuisible à la dispersion des fibres en nanofibres. Nous avons constaté qu’aucune nanofibre n’a été quantifiée lors de la dispersion (Tableau 4.5). Avec ce système, il n’est pas possible de former des nanofibres de cellulose directement à partir de la pâte PTM sous ces conditions. Pour produire des nanofibres, une surdose des réactifs est nécessaire [114], ce qui est néfaste pour l’environnement.

### **Charge des nanofibres de cellulose**

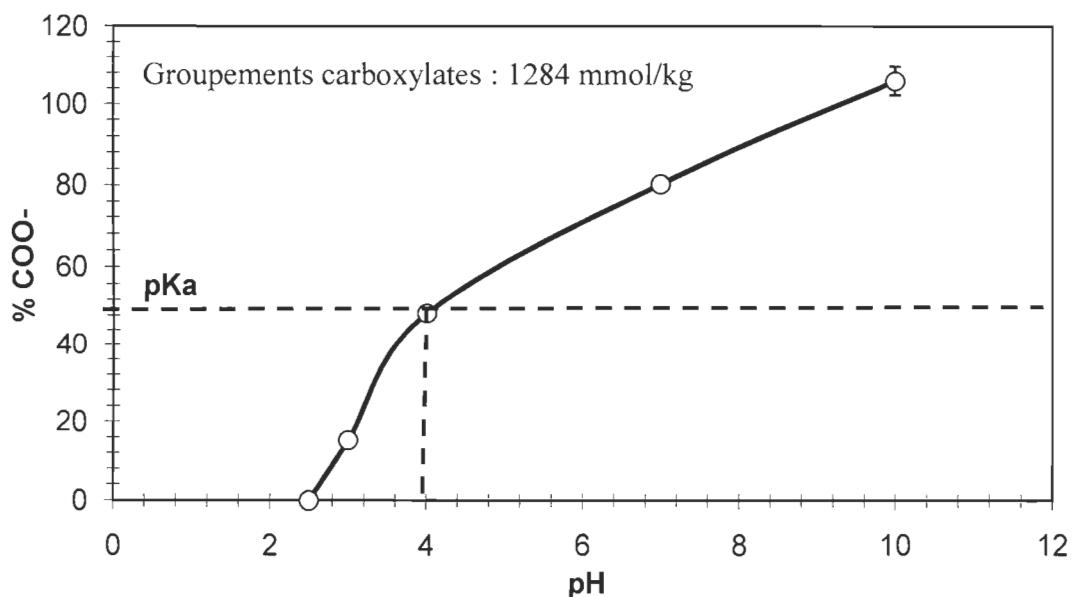
Dans la présente section, nous évaluons en particulier quelques caractéristiques des nanofibres. Il est connu que la charge négative des groupements carboxylates est importante pour la dispersion des nanofibres [12]. C’est pourquoi la densité de charge pour différents pH a d’abord été déterminée par demande cationique sur des suspensions diluées à 0,03-0,04 % (Figure 4.28).

Les résultats démontrent qu’à pH 2,5, tous les groupements  $\text{COO}^-$  sont sous la forme  $\text{COOH}$ . Par la suite, lorsque le pH augmente, il y a de plus en plus de  $\text{COO}^-$  suite à la perte de protons (Figure 4.28). Lors de la dispersion, le pH des suspensions de nanofibres était de  $7,0 \pm 1$ , ce qui correspond à une densité de charge d’environ  $-1032 \mu\text{eq/g}$ . La densité de charge des fibres oxydées est plus élevée que la densité de charge de fibres fines ( $-18$  à  $-25 \mu\text{eq/g}$ ) observée par Lin et al. [23]. Ceci confirme que l’oxydation permet de former des groupements carboxylates qui sont chargés négativement.



**Figure 4.28 Densité de charge des nanofibres à différents pH.**

En tenant compte de la quantité de groupements carboxyles dosés lors du titrage conductimétrique, il est possible de déterminer le pourcentage de groupements qui est ionisé (Figure 4.29).



**Figure 4.29 Groupements acides ionisés en fonction du pH.**

La figure 4.29 démontre que le pKa des nanofibres se situe à un pH d'environ 4,0. Ceci est en accord avec les valeurs de 3,6-4,0 tirées de la littérature [121]. Les groupements sont totalement ionisés lorsque le pH atteint 10. De plus, lorsque la dispersion était effectuée à pH 7 (sans ajustement), 80 % des groupements étaient ionisés. Bien que peu de détails puissent être tirés de ces observations, celles-ci seront utiles pour la compréhension du comportement des nanofibres de cellulose à différents pH.

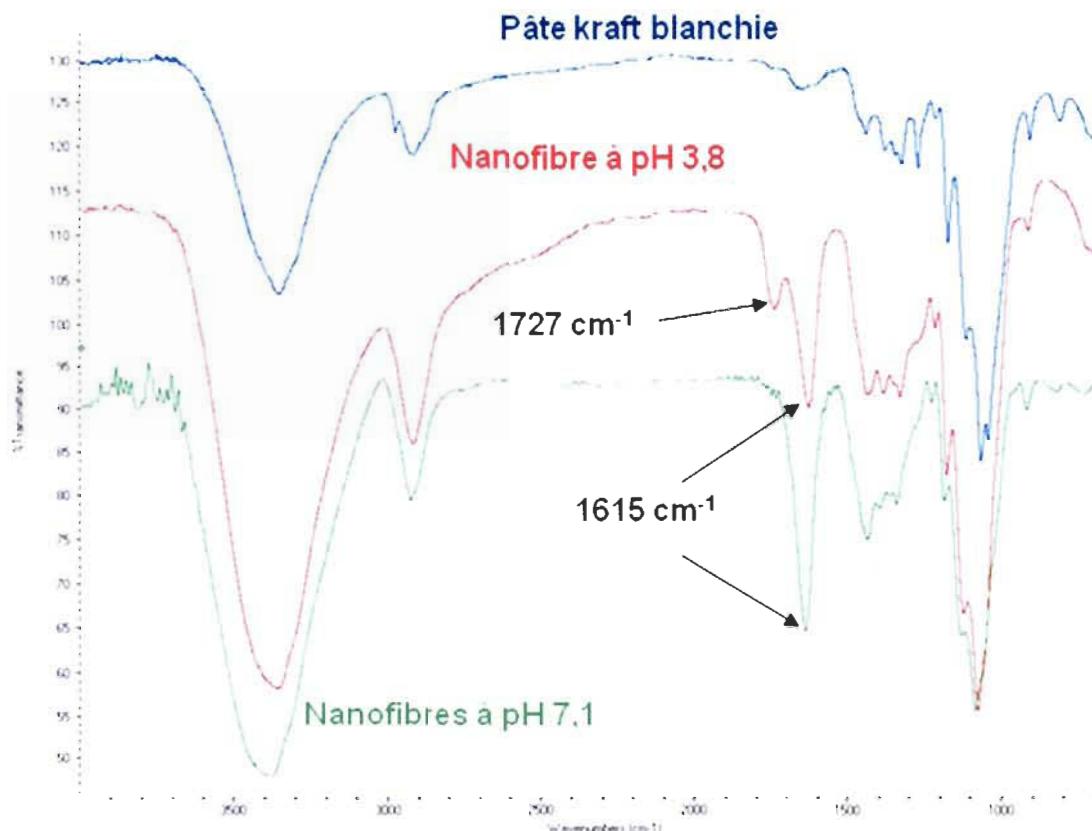
## Spectroscopie Infrarouge

Les groupements carboxylates la cellulose oxydée ont été caractérisés par analyse FTIR. Cette méthode, extrêmement rapide et simple, permet de révéler la présence de certains groupements fonctionnels caractéristiques. L'attribution des différentes bandes de spectres de cellulose a fait l'objet de nombreuses études. Dans cette section, seules les bandes présentant un intérêt pour notre étude seront citées. Le spectre FTIR de la cellulose peut être décomposé suivant les fonctions qui la constituent :

- 1) Les alcools
  - a. De 3000 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ , on trouve principalement les vibrations élongationnelles des liaisons O-H des fonctions alcools.
  - b. Les bandes situées à 1315, 1335, 1430 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O-H des groupes alcools.
  - c. Entre 950 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent les bandes de vibrations des liaisons C-O de ces mêmes groupes.
- 2) Les groupements aliphatiques : la bande aux environs de 2900  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.
- 3) La bande à 1160  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation anti-symétrique de la liaison glycosidique C-O-C.

- 4) La bande peu intense à  $1636\text{ cm}^{-1}$  est due à de l'eau résiduelle dans la cellulose.
- 5) La bande à  $1317\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation du lien O-H

La figure 4.30 représente les spectres FTIR-ATR de la pâte non modifiée, de films de nanofibres de cellulose à pH 3,8 et de nanofibres de cellulose à pH 7,1. Les films de nanocelluloses contenaient  $\sim 1500\text{ mmol/kg}$  carboxylates.



**Figure 4.30** Spectres infrarouge de la pâte kraft et de films de nanofibres.

Les nombres d'onde associés à chaque bande ainsi que leur interprétation sont présentés plus exhaustivement dans le tableau 4.6.

**Tableau 4.6 Différentes bandes observées pour chacun des films. (1) représente la pâte Kraft de feuillus blanchie, (2) nanocelluloses à pH 3,8, et à pH 7,1 (3)**

No. de bandes	Nombre d'onde 1 / cm <sup>-1</sup>	Nombre d'onde 2 / cm <sup>-1</sup>	Nombre d'onde 3 / cm <sup>-1</sup>	Intensité	Assignation	Groupement associé
1	3340	3346	3354	Forte	Vibration d'elongation asymétrique du lien O-H (liens hydrogène)	Hydroxyles primaires ou secondaires
2	2902	2905	2899	Moyenne	Vibration d'elongation symétrique et asymétrique du lien C-H	Groupements méthyles (CH et CH <sub>2</sub> )
3	-----	1727	-----	Faible	Vibration d'elongation du lien C=O	Groupements Carboxyles (COOH)
4	-----	1614	1611	Moyenne	Vibration d'elongation de CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Groupements Carboxylates (COO <sup>-</sup> )
5	1429	1425	1410	Moyenne	Déformation du lien C-H Déformation du lien O-H	Groupements méthyles (CH et CH <sub>2</sub> ); Hydroxyles primaires ou secondaires
6	1375	1372	1373	Moyenne	Déformation du lien C-H	Groupements méthyles (CH et CH <sub>2</sub> )
7	1317	1317	1316	Moyenne	Déformation du lien O-H	Hydroxyles primaires ou secondaires
8	1162	1163	1161	Moyenne	Vibration d'elongation du lien C-O	Groupements alcool secondaire
9	1107	1109	1106	Forte	Vibration d'elongation du lien C-C Vibration d'elongation du lien C-O d'une unité glucosidique	Chaîne de carbone : Éther dans une unité glucosidique
10	1059	1062	1061	Forte	Vibration d'elongation du lien C-O d'un hydroxyle	Hydroxyles primaires ou secondaires

Les films de nanofibres présentent les mêmes bandes spectrales caractéristiques de la cellulose que la pâte kraft d'origine. Cependant, nous pouvons constater sur le spectre l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la vibration d'elongation de COO<sup>-</sup> (groupement carboxylate) à 1615 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est observée pour les deux films de nanocellulose et elle est caractéristique des groupements carboxylates sous forme de sel [122]. Lorsque l'on abaisse le pH à 3,8, nous pouvons observer l'apparition

d'une bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  qui représente l'elongation du lien C=O d'un groupement carboxyle protonné [122]. On peut donc affirmer qu'à pH 3,8, les nanofibres sont partiellement ionisées.

Les bandes d'absorption à  $1615\text{ cm}^{-1}$  et  $1727\text{ cm}^{-1}$  indiquent que le substrat cellulosique a réellement été modifié et sont en accord avec les travaux de la littérature traitant de la production de nanofibres de cellulose avec l'oxydation avec le TEMPO [12,13].

### Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ou TGA) est une méthode basée sur la perte de masse des échantillons en fonction de la température. Cette méthode donne accès à la température de dégradation des polymères. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.31.

Les courbes de dégradation obtenues sont comparables à plusieurs études sur la cellulose oxydée [82,123,124,125,126]. Pour tous les pH étudiés, la dégradation s'amorce plus rapidement dans le cas des films de nanocellulose (bleu, jaune et vert) par rapport à la pâte initiale (orange). L'augmentation de la surface spécifique des nanofibres est à l'origine de cette dégradation plus rapide.

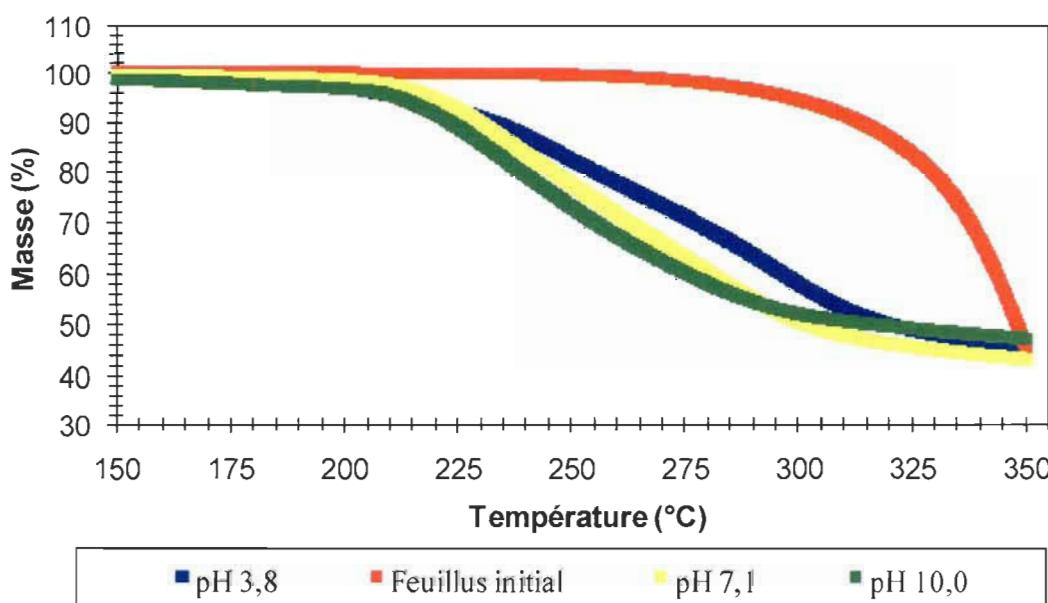
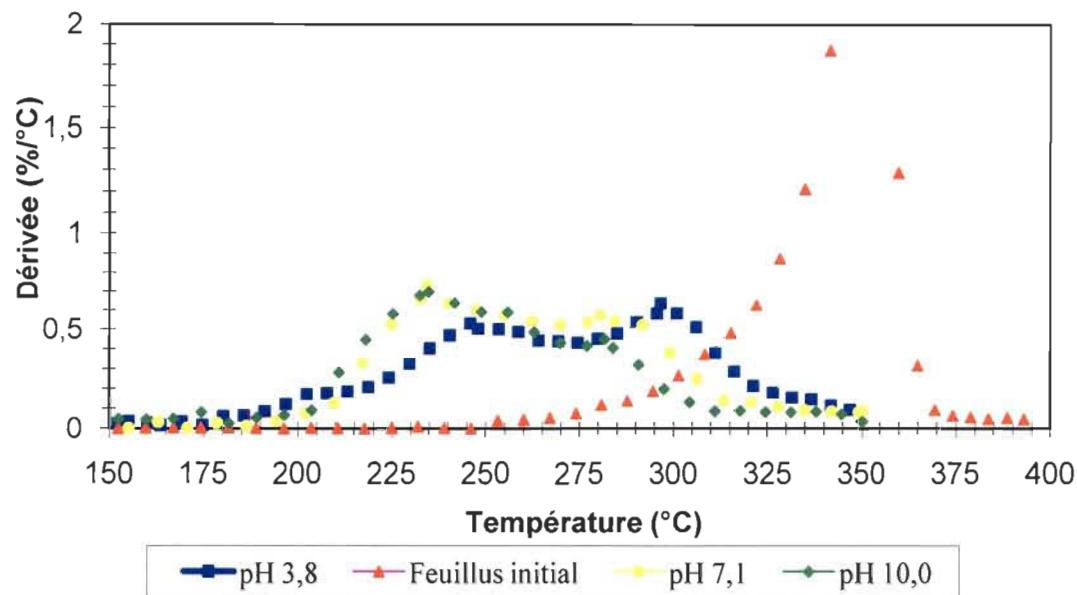


Figure 4.31 Dégradation thermique des films de nanofibre en fonction du pH.

Afin de mieux comprendre les résultats obtenus par analyses thermogravimétriques, un graphique de la dérivée de la perte de masse est présenté à la figure 4.32.



**Figure 4.32 Dérivée de la dégradation thermique des films de nanofibre à différents pH.**

Selon El-Sakhawy [124], il y a deux étapes de dégradation dans ce domaine de température : la déshydratation de la cellulose et la fragmentation des chaînes cellulosiques. Nous pouvons remarquer qu'à pH 3,8, le premier pic de décomposition maximale de la cellulose s'observait à 247°C (Figure 4.32). Cette valeur est plus élevée d'environ 12°C par rapport à la nanocellulose à pH 7,1 (dégradation maximale à 235°C) et à pH 10,0 (dégradation maximale à 234°C).

Cela nous indique que lorsque les carboxyles de la cellulose sont protonnés, on retrouve des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, ce qui rend plus difficile la déshydratation. Le même phénomène se produit avec le deuxième pic à 296°C qui est également plus élevé à pH 3,8, car les liens hydrogène entre les nanocelluloses augmentent la température de dégradation.

Les pics de dégradation maximale observés avec les nanofibres oxydées sont moins élevés que la pâte d'origine et d'autres constituants cellulosiques (Tableau 4.7).

**Tableau 4.7 Dégradation maximale des nanocelluloses comparées à des constituants cellulosiques et au dextrose.**

Échantillon	Pic 1 (°C)	Pic 2 <sup>a</sup> (°C)
$\alpha$ -cellulose	346	-----
Cellulose microcristalline	331	-----
Dextrose	322	-----
Pâte Kraft de feuillus	350	-----
Nanofibres pH 3,8	247	296
Nanofibres pH 7,1	234	281
Nanofibres pH 10,0	234	280

<sup>a</sup> Il apparaît deux pics seulement lorsque la cellulose est oxydée.

Les résultats démontrent que plus les unités cellulosiques d'un échantillon (excluant les nanofibres) sont petites (Dextrose < cellulose microcristalline <  $\alpha$ -cellulose < pâte kraft), plus ceux-ci possèdent un point maximal de dégradation bas (Tableau 4.7). On attribue cette dégradation plus rapide à la surface spécifique des échantillons [82]. Avec une surface spécifique plus élevée, la portion massique d'échantillon consommée par degré Celsius est plus grande [82]. La baisse de la température de dégradation de la cellulose oxydée est comparable aux observations de Johnson et al., pour qui la température passait de 318 °C à 225-231 °C [82]. En plus de l'augmentation de la surface spécifique, la présence de groupements carboxyles influence la stabilité thermique de la cellulose [125].

Afin de confirmer cette dernière affirmation, plusieurs échantillons de pâte oxydée [A-G] (non de films) ont été analysés par thermogravimétrie (Tableau 4.8)

**Tableau 4.8 Dégradation maximale de la pâte oxydée contenant différentes quantités de carboxylates**

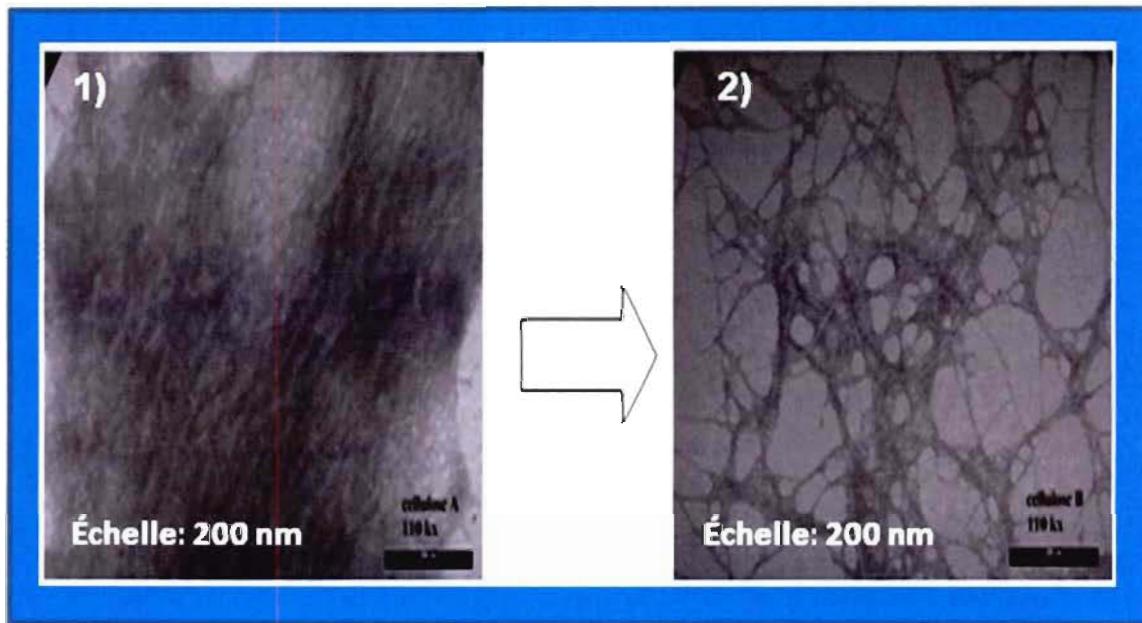
Échantillon	Carboxylates (mmol/kg)	Pic 1 °C	Pic 2 °C
<b>Pâte initiale</b>	64	350	
<b>A</b>	1128	266	304
<b>B</b>	1137	261	305
<b>C</b>	1215	262	304
<b>D</b>	1267	264	303
<b>E</b>	1276	264	303
<b>F</b>	1501	263	301
<b>G</b>	1545	263	297

Les résultats démontrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons oxydés malgré une différence de carboxylates de plus de 400 mmol/kg (Tableau 4.8). Nous pouvons conclure que la quantité de groupements carboxyles n'a pas d'effet significatif sur la dégradation thermique de la cellulose dans le domaine étudié. Cependant, l'oxydation dans tous les cas conduit à une diminution de la stabilité thermique par rapport à l'échantillon initial (Tableau 4.8).

Une différence est observée lorsque les pics des pâtes oxydées (Échantillon F) sont comparés aux pics obtenus avec les films (Tableau 4.7). Comme il a été mentionné auparavant, c'est la surface spécifique des nanofibres qui explique cette diminution du pic de dégradation maximale. Ainsi, les nanofibres de faible taille (haute surface spécifique) issues de la pâte oxydée sont plus facilement dégradées avec l'augmentation de température. Ces résultats avaient été observés avec les travaux de Johnson et al. [82].

### Microscopie électronique à transmission des nanofibres

Afin d'observer la morphologie des nanofibres de cellulose, la microscopie électronique à transmission (MET) est un outil de choix. La figure 4.33 présente des clichés MET d'une pâte oxydée au 4-acétamido-TEMPO avant et après la dispersion au mélangeur.



**Figure 4.33** Image MET d'un échantillon de pâte oxydée (1460 mmol/kg) avant (1) et après (2) dispersion de 20 minutes avec un mélangeur domestique.

Les images montrent que les nanofibres sont fortement agglomérées avant la dispersion. Sous l'effet de la dispersion mécanique, les nanofibres se séparent (Figure 4.33). Selon les travaux de Saito et al. [12], la quantité de groupements carboxylates formée lors de l'oxydation au TEMPO influence fortement l'agglomération des nanofibres. La figure 4.34 représente les images MET de trois échantillons contenant des quantités de carboxylates différentes.

Selon les travaux de Saito et al. [12], une quantité de carboxylates élevée engendre une séparation des fibres plus facilement. Les images MET ne permettent pas de confirmer clairement cette affirmation (Figure 4.34). En effet, l'agglomération est plus importante

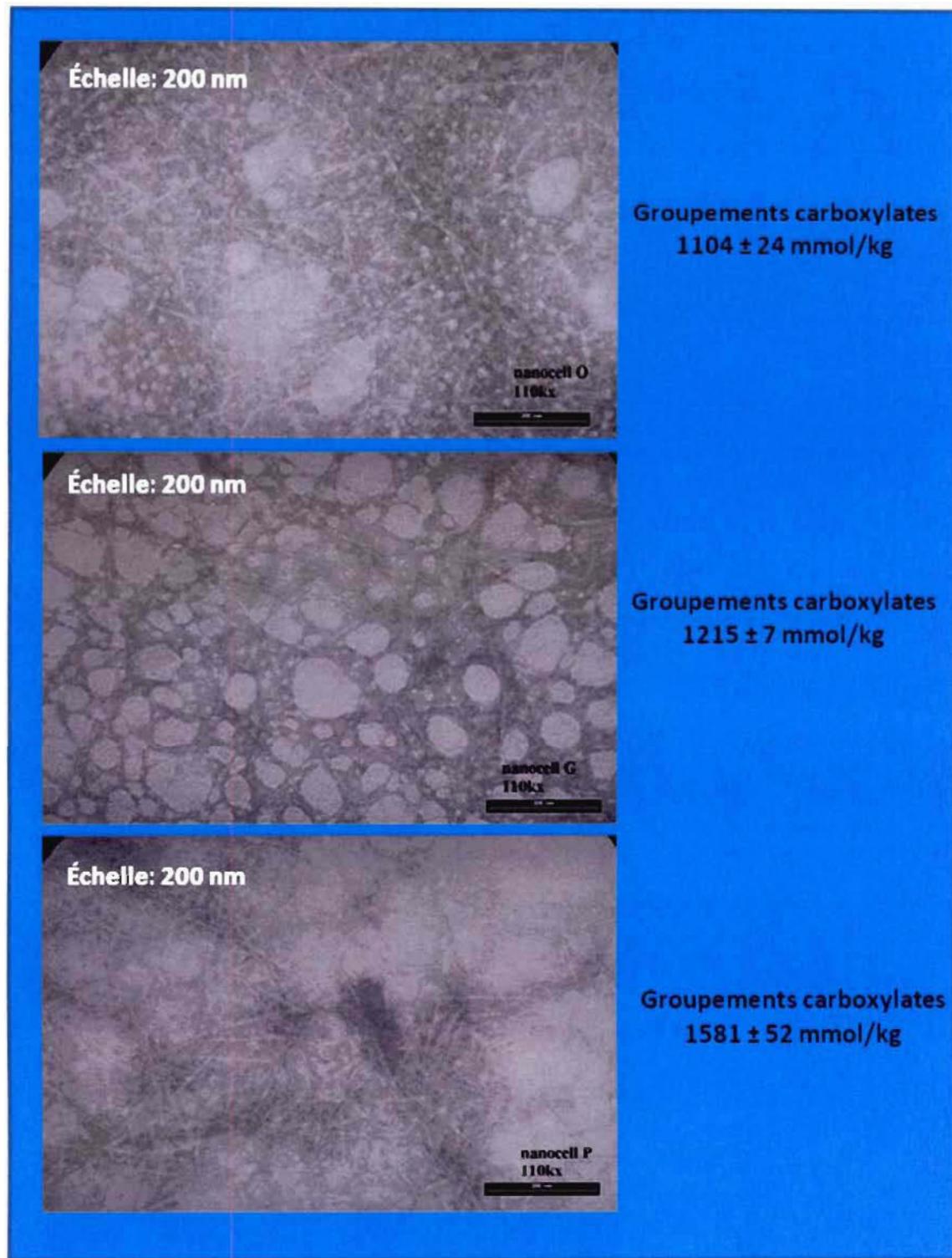
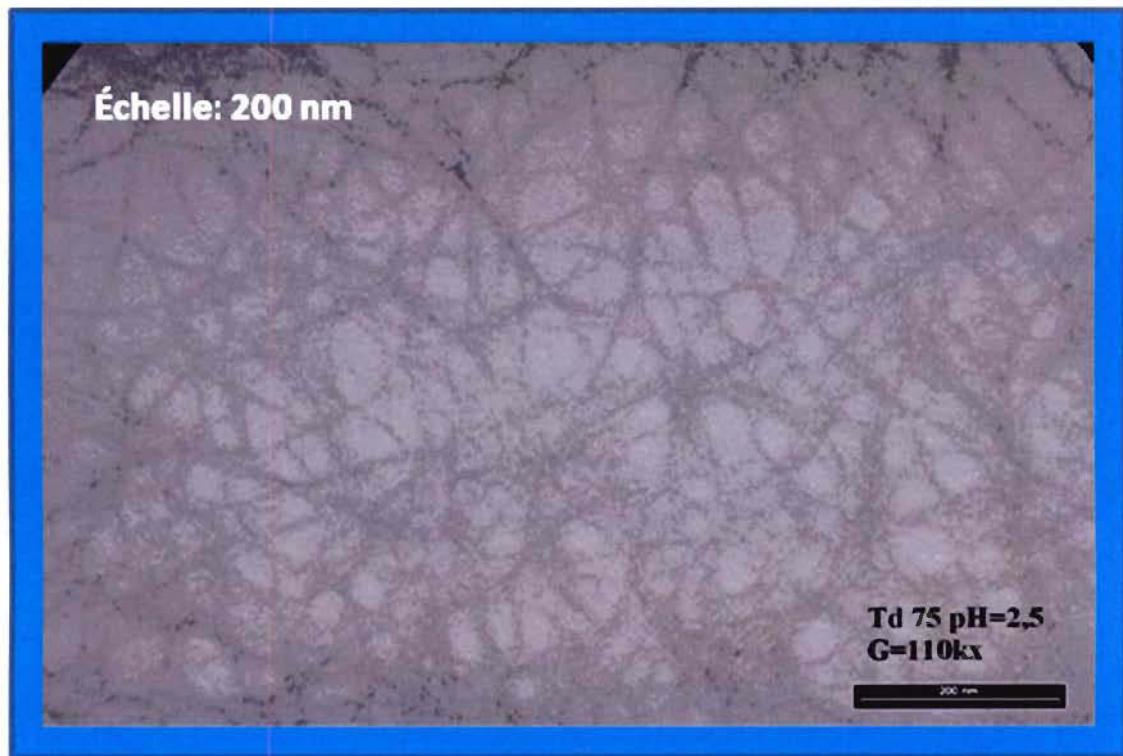


Figure 4.34 Image MET d'échantillons contenant des concentrations différentes en carboxylates.

que celle observée par Saito et al. [12] avec une pâte de feuillus jamais séchée. Par contre, une agglomération similaire a été observée par Johnson et al. [82] avec une quantité de 1200 mmol/kg de carboxylates. Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisée une pâte non séchée; le type de pâte utilisé semble donc influencer la morphologie des nanofibres obtenues.

Les nanofibres ont également été mesurées à l'aide du logiciel Image J. Des moyennes de  $306 \pm 112$  nm pour la longueur et de  $3,6 \text{ nm} \pm 1,0 \text{ nm}$  pour la largeur ont été observées sur un échantillon de 25 nanofibres. Ces valeurs sont comparables aux observations de Johnson et al. [82], pour qui les nanofibres mesuraient  $262 \pm 156$  nm de longueur et 2,5-4 nm de largeur. Encore une fois, ces valeurs diffèrent des observations de Saito et al. [12] dont la longueur des nanofibres était de quelques micromètres.

Une image MET d'un échantillon à pH 2,5 a été acquise afin de vérifier l'effet de la protonation de groupements carboxylates sur la morphologie des nanofibres (Figure 4.35).



**Figure 4.35** Image MET d'un échantillon de  $1164 \pm 23$  mmol/kg de carboxylates à pH 2,5.

Lorsque les groupements carboxylates sont protonnés, un espace entre les fibres est observé. Ceci pourrait être dû au gonflement des nanofibres en présence de molécules d'eau. En effet, les groupements carboxyles protonnés sont polaires et hydrophiles.

### Analyse de la taille par Zetasizer

Des suspensions de nanofibres de cellulose (0,03 %) ont été analysées par l'appareil Zetasizer 3600 de Malvern selon la méthode présentée par Zhang et al. [71]. Les résultats obtenus pour trois échantillons avec des quantités de carboxylates différentes sont présentés dans le tableau 4.9.

Comme les résultats de tailles reportées par l'appareil sont en équivalent sphérique, les résultats mesurés dans le tableau 4.9 ont été corrigés en tenant compte du facteur de Perrin. Les longueurs sont du même ordre de grandeur que celles observées par microscopie électronique à transmission. Cependant, les valeurs obtenues par diffusion de la lumière étaient tout de même inférieures à celles observées à la microscopie. Ceci signifie qu'il y a eu une surestimation de la longueur des fibres par MET.

**Tableau 4.9 Distribution de taille pour différentes suspensions (0,03 %) de nanofibres de cellulose.**

<b>Distribution</b>	<b>Échantillon 900 mmol/kg</b>		<b>Échantillon 1300 mmol/kg</b>		<b>Échantillon 1500 mmol/kg</b>	
	<b>Mesurée<sup>a</sup></b> <b>/nm</b>	<b>Calculée<sup>b</sup></b> <b>/nm</b>	<b>Mesurée</b> <b>/nm</b>	<b>Calculée</b> <b>/nm</b>	<b>Mesurée</b> <b>/nm</b>	<b>Calculée</b> <b>/nm</b>
<b>Début<sup>c</sup></b>	38,7	118,1	47	183,8	44,6	163,5
<b>Milieu<sup>c</sup></b>	42	142,7	53,6	244,9	49	201,6
<b>Fin<sup>c</sup></b>	45,3	169,3	59,7	308,5	53,4	243,1

<sup>a</sup> Mesure moyenne de 3 essais.

<sup>b</sup> Calculée avec le facteur de Perrin (Annexe 1).

<sup>c</sup> Correspond aux tailles correspondantes au début, au milieu et à la fin de la distribution.

Le faible échantillonnage de mesures avec Image J (25 échantillons) est responsable de cette erreur. Quant à la méthode de mesure de taille par diffusion de la lumière, une approximation du volume initial de la particule a été nécessaire dans la conversion de la taille mesurée en taille réelle. Ainsi, la valeur numérique obtenue par diffusion de la lumière n'est pas exacte. Celle-ci indique seulement qu'il y aurait eu une surestimation de la taille lors des mesures effectuées par Image J.

#### 4.3 Propriétés physiques de feuilles avec des nanocelluloses

Pour évaluer l'effet de la présence de nanofibres de cellulose dans un papier, des feuilles contenant des nanofibres (préparés avec 0,97 mol/kg de NaBr, 0,15 mol/kg de TEMPO et 5,0 mol/kg de NaOCl pendant une durée de 3 heures) et des pigments ont été préparées. La première série d'essais a consisté à préparer des feuilles avec deux types de pâte kraft (non-raffinée et raffinée) en incorporant des nanofibres de cellulose et des glaises. Quant à la deuxième partie, des mélanges glaises-nanocelluloses à pH 2,5 ont été ajoutés à une pâte kraft raffinée et à un mélange kraft-PTM afin de simuler une formulation d'un papier super-calandré.

Le schéma suivant représente le cheminement d'incorporation de la glaise et des nanofibres dans divers papiers composés de pâte kraft et d'un mélange de pâte kraft/PTM



Schéma représentant le cheminement d'incorporation de la glaise et des nanofibres

## Ajout de nanofibres et de glaise sur des pâtes kraft

Pour les premiers essais, un mélange contenant 45 % de glaises (par rapport à la masse sèche de pâte) et 12,5 % de nanofibres a été ajouté à une pâte kraft non-raffinée et à une pâte kraft raffinée. À partir de ces mélanges, des feuilles ont été préparées et testées. Les résultats obtenus pour ces essais sont présentés dans le tableau 4.10.

Les résultats obtenus pour la pâte kraft non-raffinée démontrent que l'utilisation conjointe de glaises et de nanofibres augmente les indices de traction de 58,8 % et d'éclatement de 76,3 % (Tableau 4.10).

**Tableau 4.10 Essais physiques et optiques pour les pâtes kraft (raffinée et non-raffinée), avec un mélange nanofibres et glaises et seulement avec des glaises.**

Échantillon <sup>a</sup>	Kraft NR	Kraft NR + NF <sup>b</sup> - glaises	Kraft NR. + Glaise	Kraft R	Kraft R + NF- glaises	Kraft R + NF- glaises pH 2,5	Kraft R + Glaises
Quantité de glaise (%)	0	0,85 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0	1,64 ± 0,05	27,01 ± 0,80	0,40 ± 0,02
Traction (N•m/g)	15,59 ± 1,47	24,13 ± 2,26	15,20 ± 0,88	76,40 ± 3,33	72,67 ± 6,18	41,36 ± 2,16	81,30 ± 2,26
Éclatement (kPa•m <sup>2</sup> /g)	0,61 ± 0,05	1,04 ± 0,05	0,59 ± 0,04	6,95 ± 0,26	6,44 ± 0,49	3,01 ± 0,31	6,78 ± 0,43
Déchirure (mN•m <sup>2</sup> /g)	2,63 ± 0,16	4,75 ± 0,44	2,87 ± 0,64	17,01 ± 0,55	13,73 ± 0,79	11,11 ± 0,61	18,3 ± 0,53
Blancheur % ISO	88,2 ± 0,7	86,7 ± 0,1	87,3 ± 0,1	71,07 ± 0,13	67,70 ± 0,08	76,9 ± 0,15	71,29 ± 0,09
Opacité (%)	81,6 ± 1,0	82,3 ± 1,0	82,3 ± 1,0	70,9 ± 1,0	64,2 ± 1,0	80,91 ± 1,0	71,7 ± 1,0
Rétention de glaise (%)	-----	2,72 ± 0,05	0,29 ± 0,05	-----	5,30 ± 0,17	94,54 ± 2,84	1,30 ± 0,09

<sup>a</sup> NR = non-raffinée et R = raffinée

<sup>b</sup> NF = Nanofibres de cellulose

Ces deux propriétés sont dépendantes des liaisons interfibres, ce qui démontre que les nanofibres de cellulose sont bénéfiques pour ces liaisons. Il a été démontré dans plusieurs travaux que c'est l'angle des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre qui permet cette augmentation de force mécanique [68,127,128]. En réalité, plus l'angle des microfibrilles est petit par rapport à l'axe de la fibre, plus il y a de liaisons qui sont orientées tout le long de l'axe de la fibre [128]. Cela nous porte à conclure que dans notre cas les nanofibres de cellulose sont orientées avec un angle faible, sur les fibres ce qui explique l'augmentation des forces de traction et d'éclatement du papier. La formation de liens hydrogène, tel qu'observée dans plusieurs travaux [3,8-10], permet également d'augmenter le potentiel de liaison entre les fibres. Dans cette partie de notre étude, la présence de groupements acides carboxyliques sur les nanofibres favorise le potentiel de liaisons hydrogène entre les fibres.

Quant à l'indice de déchirure, celui-ci augmente de 58,8 % lorsque les glaises ajoutées sont accompagnées de nanofibres de cellulose (Tableau 4.10). Cependant, cette propriété n'est pas dépendante directement des liaisons entre les fibres comme c'est le cas avec les deux propriétés discutées précédemment. La déchirure est surtout influencée par la force intrinsèque et la longueur des fibres [112]. Une étude de Gurnagul et al. [129] démontre que pour différentes pâtes kraft, l'indice de déchirure est directement proportionnel à la longueur de fibres lorsque celles-ci sont faiblement liées. La longueur moyenne des fibres n'augmente pas avec l'ajout de nanofibres de cellulose, ce qui indique que ce n'est pas la longueur de fibres est responsable. Nous supposons que des liaisons hydrogène entre les nanofibres et la pâte kraft sont responsables de ce gain en déchirure [112].

En ce qui concerne le niveau de blancheur, une différence de 0,6 % ISO (Tableau 4.10) entre les échantillons est observée; la présence de nanofibres n'affecte donc pas le niveau de blancheur. Quant à l'opacité, elle peut être influencée par les nanofibres, de la même façon dont les fibres fines influencent habituellement cette propriété. [23]. Dans notre cas, l'opacité est surtout influencée par les fibres courtes de la pâte kraft de feuillus.

La quantité de glaise retenue dans les feuilles préparées à partir d'une pâte kraft non-raffinée passe de 0,09 % à 0,85 % lorsque des nanofibres sont utilisées, ce qui corres-

pond à une rétention de 2,72 % au lieu de 0,29 % (Tableau 4.10). Bien que cette valeur soit neuf fois plus élevée, celle-ci demeure faible. Les glaises et les nanofibres peuvent se lier par affinité de charge, tel que décrit par Lin et al. [23]. Cependant, les particules formées sont probablement trop petites pour être retenues par un matelas fibreux de pâte kraft non-raffinée. Les fibres de cette pâte produisent des feuilles avec une formation non uniforme qui laisse passer partiellement les pigments et les nanofibres. C'est pourquoi la rétention de glaise est aussi faible avec ce type de pâte.

Lorsque des nanofibres de cellulose et des glaises sont ajoutées à une pâte kraft raffinée, les propriétés mécaniques n'augmentent pas comparativement à la pâte non-raffinée. Une pâte kraft raffinée est beaucoup plus forte initialement qu'une pâte kraft non-raffinée (tableau 4.10), car la fibrillation de la pâte augmente le potentiel de liaison entre les fibres. Lorsque les nanofibres de cellulose sont ajoutées avec la glaise, les indices de traction et d'éclatement n'évoluent pas. L'apport de nanofibres n'est pas plus efficace que le raffinage de la pâte pour donner des forces au papier. De plus, une diminution de 49,1 % de l'indice de traction et de 55,6 % de l'indice d'éclatement est observée lorsque le mélange glaise-nanocellulose est ajusté à un pH de 2,5. Cette diminution de force est due à la quantité élevée de glaise retenue dans le papier par rapport à un échantillon similaire dont le pH n'était pas ajusté (27,01 % versus 1,64 % de glaise). Les glaises se retrouvent dans les zones de liaisons actives des fibres empêchent les liens de se former [28].

Quant à l'indice de déchirure, une diminution de 25,0 % est observée en utilisant des nanofibres à pH 8, tandis que cette baisse est de 39,2 % lorsque la suspension avec des nanofibres est à pH 2,5. Ces diminutions sont attribuables au remplacement des fibres longues de la pâte kraft par des nanofibres qui sont très courtes. Comme la déchirure dépend de la longueur de fibre [112], l'ajout de nanofibres influence donc négativement cette propriété. La perte est plus importante lorsque l'on ajoute le mélange glaises-nanofibres à pH 2,5, car les glaises (en grande proportion) diminuent la proportion de longues fibres dans le papier.

L'ajout de nanofibres de cellulose dans une pâte kraft raffinée de résineux influence la blancheur et l'opacité. Sans ajustement de pH, le niveau de blancheur diminue de 3,6 % ISO. Cette perte de blancheur est liée à la perte d'opacité de 7,5 % causée par les nanofibres. Dans le cas du mélange à pH 2,5, des augmentations de 5,6 % ISO de niveau de blancheur et de 9,2 % d'opacité ont été observées. Ces augmentations proviennent de la quantité élevée de glaise dans le papier. Il est connu que les glaises et les autres pigments augmentent l'opacité du papier en remplissant les trous entre les fibres [26].

La rétention des glaises augmente de 93,2 % lorsque le pH du mélange est à 2,5 (Tableau 4.10). Lorsque les nanofibres sont au pH 2,5, il n'y a plus de charges négatives sur les nanofibres (section 4.2.6) ce qui favorise l'agglomération des nanofibres/fibres. De plus, les glaises à ce pH possèdent moins de charges négatives, ce qui favorise leur affinité avec les nanofibres. Cela a déjà été remarqué avec des fibres fines et des pigments de faible densité de charge [23]. À l'œil nu, il est possible d'apercevoir des agglomérats plus gros à pH 2,5 qu'à pH 8 pour les mêmes quantités de glaises.

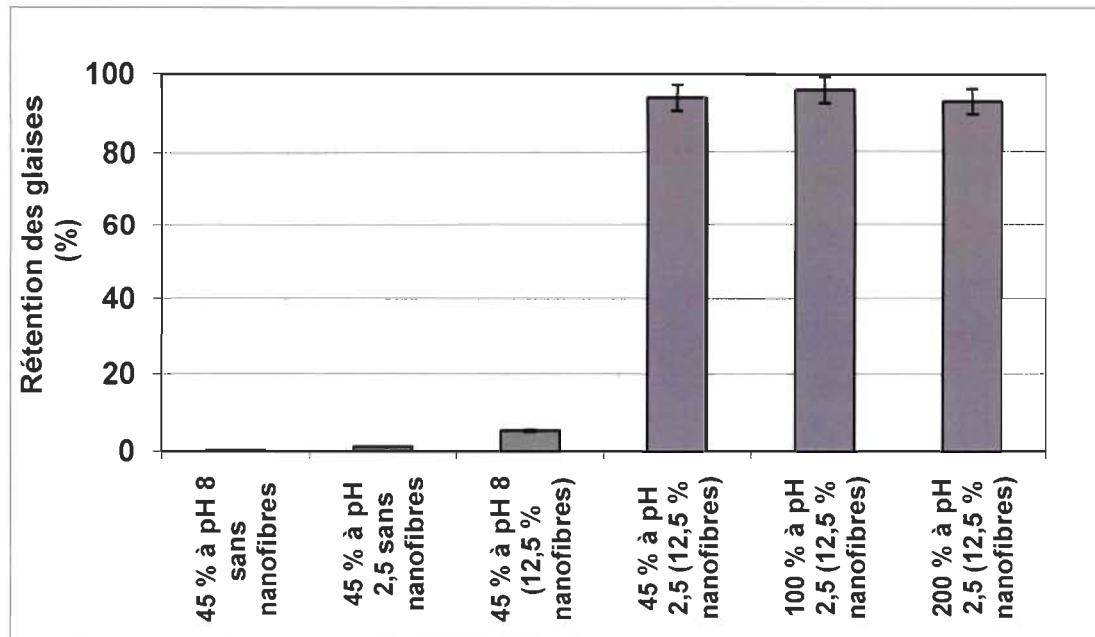
À partir de ces résultats, des séries d'essais ont été effectuées sur la pâte kraft raffinée et sur un mélange kraft-PTM en utilisant des glaises et des nanofibres à pH 2,5. À ce pH, la rétention est plus efficace et permet d'observer l'effet des nanofibres dans le papier plus facilement.

### **Ajout de glaises et de nanofibres à pH 2,5 dans une pâte kraft et dans un mélange kraft-PTM**

Pour ces essais, des mélanges contenant 12,5 % de nanofibres et des quantités variables de glaises ont été préparés à pH 2,5. Ce pH a été utilisé afin d'augmenter les interactions entre les nanofibres et les glaises pour en augmenter la rétention. Ainsi, des séries de feuilles ont été préparées avec une pâte kraft raffinée et avec un mélange de 15 % de pâte kraft raffinée et 85 % de pâte PTM. Pour des fins de comparaison, des papiers contenant seulement des glaises à pH 2,5 ont été fabriqués. La rétention des glaises, la traction, l'éclatement, la déchirure, la blancheur, l'opacité et le drainage sont les propriétés qui ont été déterminées lors de ces essais.

- **Rétention**

Les résultats concernant le taux de rétention des glaises sur une pâte kraft sont présentés à la figure 4.36. Les glaises et les nanofibres ont été ajoutées par rapport à la masse sèche. Le pH de la suspension était de 8 initialement et a été ajusté à 2,5 dans certains cas.

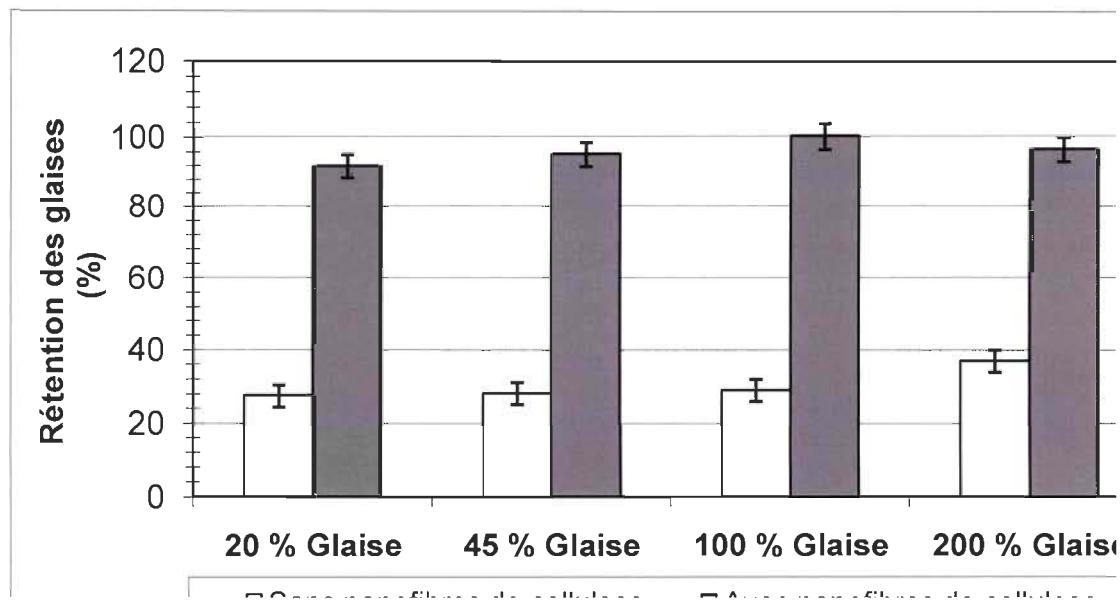


**Figure 4.36 Rétention des glaises dans le papier constitué de pâte kraft à différentes conditions.**

Les résultats montrent que peu de glaises sont retenues lorsque celles-ci sont ajoutées à la pâte sans être mélangées à des nanofibres (Figure 4.36). La rétention des glaises seules est peu affectée lorsque le pH passe de 8 (0,29 % de rétention) à 2,5 (1,23 % de rétention). Cette faible rétention s'explique par le passage des glaises à travers le matelas fibreux lors de la filtration. Lorsque des nanofibres de cellulose sont ajoutées avec les glaises à pH 8, nous obtenons un gain de la rétention de 4,1 %. Peu importe la quantité de glaises ajoutée, des pourcentages de rétention de plus de 90 % sont observés lorsque les mélanges nanofibres-glaises sont à pH 2,5 (Figure 4.36). À ce pH, les nanofibres s'agglomèrent entre elles et avec les glaises afin de former des particules plus volumineuses facilement retenues. Nos résultats sur la rétention sont plus élevés que dans l'étude de Lin et al. [23], qui a retenu 28 % de GCC en utilisant 19 % de fibres fines. Il

faut cependant mentionner que le pH de la suspension et le type de pigments étaient différents.

En utilisant un mélange nanofibres-glaises à pH 2,5 avec un mélange de 15 % de kraft et 85 % PTM, la rétention a aussi été améliorée. Les résultats obtenus avec ce mélange de pâtes sont présentés dans la figure 4.37.



**Figure 4.37 Rétention de glaises avec l'utilisation de nanofibres à 12,5 % dans une pâte préparée à 15 % de kraft et 85 % de PTM.**

Tous les pourcentages de rétention sont supérieurs à 90 % lorsque des nanofibres de celluloses sont ajoutées à la glaise. Ceci représente en moyenne une rétention trois fois plus élevée par rapport aux glaises seules. La quantité de glaise ajoutée dans le mélange nanofibres-glaises n'influence pas leur rétention. C'est pourquoi il n'y a pas d'écart significatif entre les pourcentages de rétention dans la plupart des cas. Le seul écart observé est entre l'utilisation de 20 % de glaise (91,78 % de rétention) et 100 % de glaise (99,98 %). Comme dans les travaux de Fahmy et al. avec le sucre, la rétention est plus élevée en présence de nanofibres et ceci est dû à l'augmentation de la taille des particules de nanofibres-glaises et au gonflement des fibres [7]. Lorsque les glaises sont utilisées seules, nous remarquons que 27,5 % des glaises sont retenues. Ce résultat est plus élevé que celui obtenu par Lin et al. [23], qui indiquait 4,5 % de rétention en utilisant 100 % de

pigments. Le type de pigment utilisé dans ces travaux (GCC) influence ce résultat par sa forme et sa surface spécifique qui sont différentes.

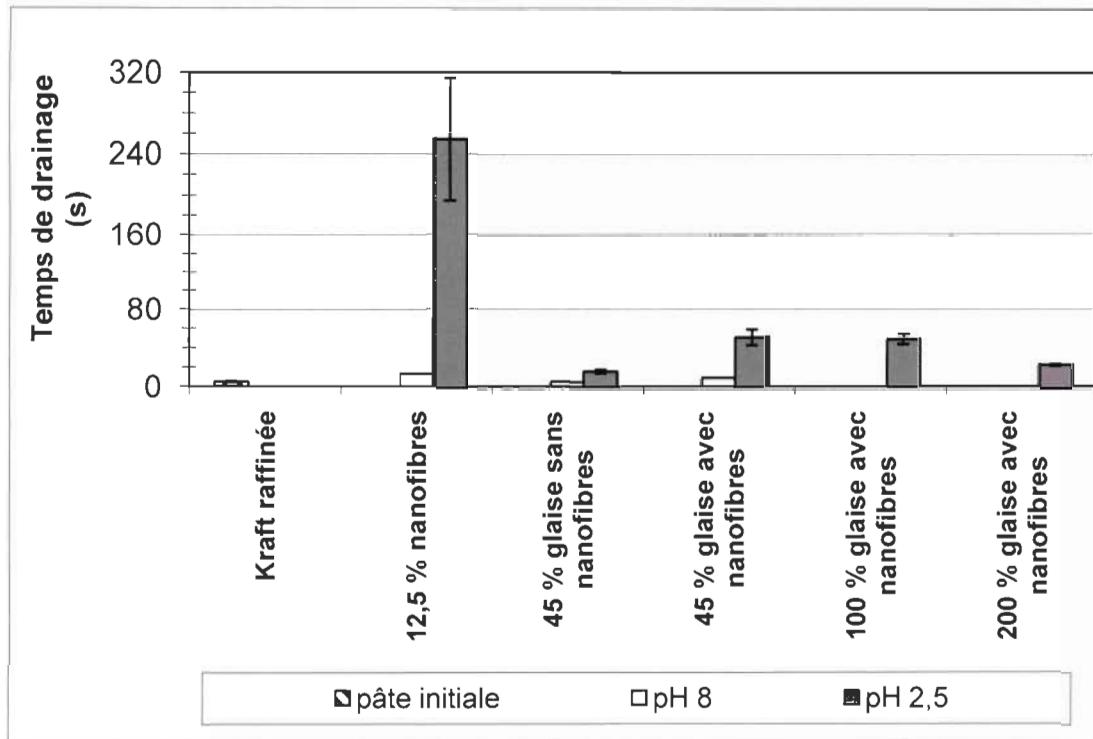
Dans nos travaux, nous avons constaté que le pH influence la rétention des glaises. En effet, le pourcentage de rétention obtenu pour une suspension de glaise (ajout de 45 %) à pH 8 était de 10,1 % comparativement à 28,1 % à pH 2,5. Tel que constaté par Beazley et Lester, la perte des charges anioniques de la glaise annule la répulsion des glaises entre elles et avec les fibres [33].

La rétention est aussi plus élevée lorsque 200 % de glaises sont ajoutées. Cette tendance est différente de ce qui a été présenté dans les travaux de Lin [23], où la rétention diminuait lorsque la quantité de glaise utilisée augmentait.

#### • **Drainage**

Dans la plupart des cas, plus la rétention est élevée dans un papier, plus le temps de drainage sera élevé [23]. Dans l'industrie papetière, il est nécessaire de faire un compromis entre la rétention et le temps de drainage. Le temps de drainage a été déterminé et les résultats obtenus pour une pâte kraft sont présentés dans la figure 4.38. Nos résultats montrent que l'utilisation de nanofibres augmente le temps de drainage, en particulier à pH 2,5. À ce pH, le temps de drainage passe de 5 secondes à 13 secondes lorsqu'uniquement des glaises sont ajoutées à la pâte (Figure 4.38).

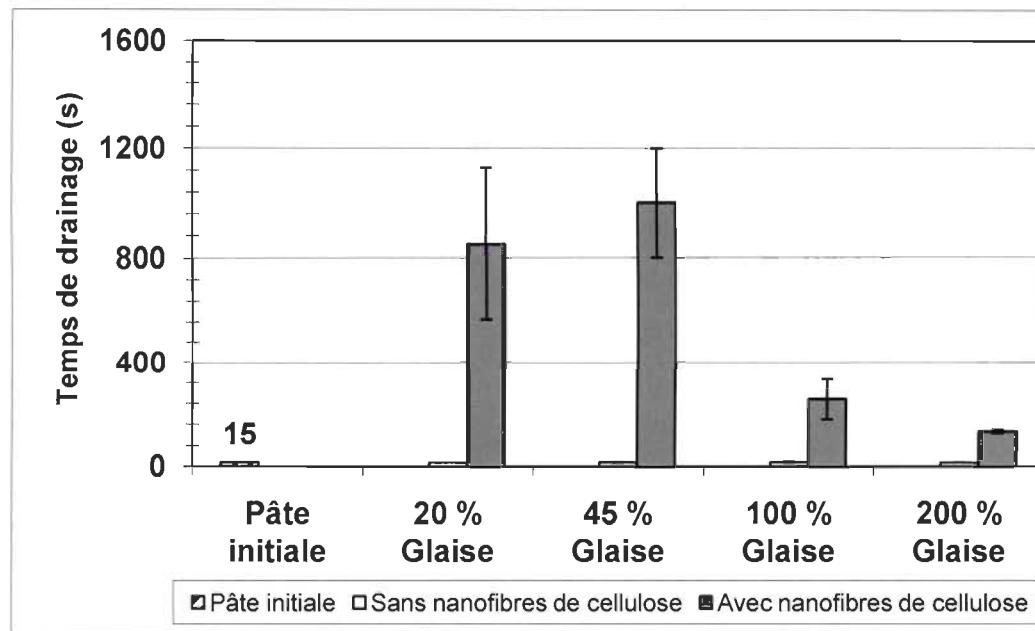
Par contre, une augmentation de 250 secondes du temps de drainage est observée lorsque les nanofibres sont utilisées à pH 2,5 (Figure 4.38). À pH 8, les temps de drainage sont en général équivalents à ceux de la pâte kraft et ce même avec l'apport de nanofibres dans la pâte, car la répulsion des charges anioniques isole les particules les unes des autres ce qui facilite leur passage à travers la toile.



**Figure 4.38 Temps de drainage observé lors de l'utilisation du mélange nanofibres-glaises des feuilles à base de pâte kraft.**

Lorsque les nanofibres sont mélangées avec les glaises, le temps de drainage diminue de 80 % (Figure 4.38). Dans ce cas, la structure des particules nanofibres-glaises agglomérées laisse des espaces libres qui permettent un meilleur passage de l'eau à travers la toile. Plus il y a d'agglomération entre les nanofibres et les glaises, moins les nanofibres peuvent se lier aux fines par liaison fibrille-fibrille ce qui a pour incidence de diminuer le temps de drainage. Ceci explique également la diminution du temps de drainage lorsque la quantité de glaise ajoutée passe de 100 % à 200 % (Figure 4.38). Lorsque les glaises sont ajoutées sans nanofibres, le temps de drainage passe de 5 secondes à 16 secondes, ce qui est dû à l'augmentation de la rétention. Plus il y a de glaise pour combler les trous dans le matelas fibreux, plus le drainage sera difficile.

L'effet du temps de drainage en fonction de l'ajout d'un mélange glaises-nanofibres ajusté à pH 2,5 sur une pâte kraft-PTM est présenté à la figure 4.39.



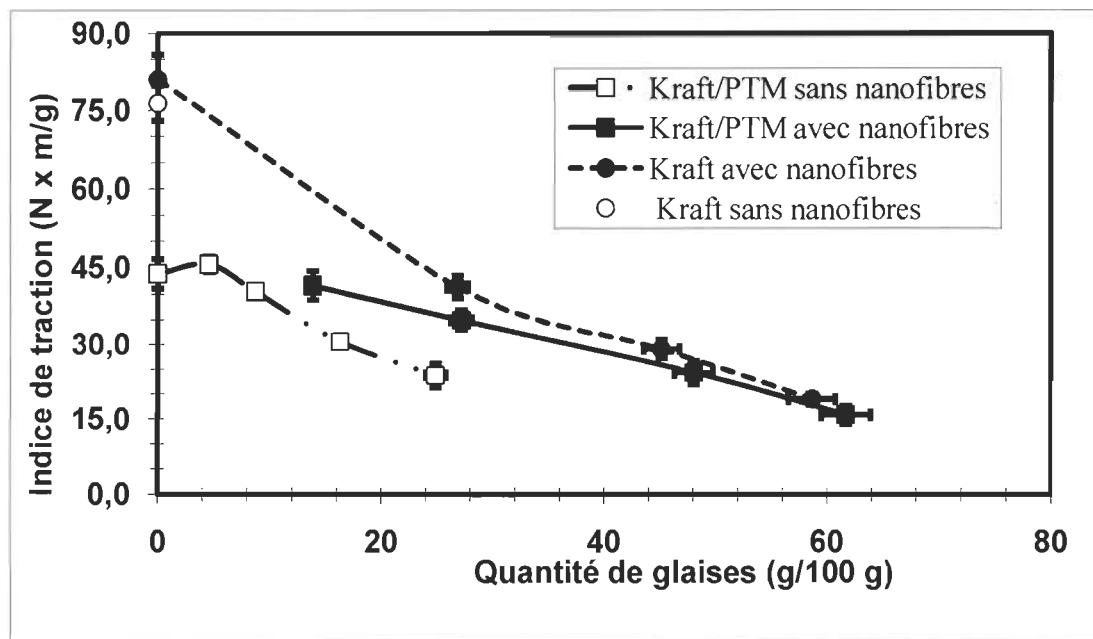
**Figure 4.39 Temps de drainage lors de l'utilisation du mélange nanofibres-glaises à pH 2,5.**

Le temps de drainage passe de 15 secondes à 850 secondes lorsque 20 % de glaises sont ajoutées avec des nanofibres (Figure 4.39). Une augmentation de 6150 % du temps de drainage a été observée lorsque 45 % de glaise ont été ajoutées avec des nanocelluloses (Figure 4.39). Dans ces deux cas, la hausse du temps de drainage est principalement due au colmatage de la toile par les particules nanofibres-glaises et par les fines de la pâte PTM. L'interaction entre les nanofibres (pH 2,5), les glaises et les fibres entraîne la formation de particules de plus grande dimension qui sont plus facilement retenues sur la toile, ce qui augmente le temps de drainage. Malgré un pourcentage de rétention identique (Figure 4.37), les temps de drainage avec l'ajout de 100 % de glaises (1506 %) et de 200 % de glaises (793 %) sont significativement plus bas que ceux obtenus avec les autres quantités de glaises (figure 4.39). Dans ce cas, il faut préciser que la préparation d'une feuille de 1,2 gramme nécessite moins de pâte, ce qui signifie que moins de fibres fines obstruent les pores de la toile de formation [23]. Lorsque des nanofibres sont ajoutées à un mélange PTM-kraft, le temps de drainage devient trop élevé pour former une série de feuilles, car les particules fines-nanofibres ferment hermétiquement les pores de la toile.

La comparaison entre les résultats obtenus pour la pâte kraft (Figure 4.38) et pour la pâte PTM-kraft (Figure 4.39) démontre que les fines de la pâte PTM jouent un rôle clé dans le temps de drainage. Le temps de drainage passe de 51 secondes à 1000 secondes lorsque 85 % de pâte PTM est ajoutée à la pâte kraft. Ce temps de drainage trop élevé limite l'utilisation de nanocelluloses sur une machine à papier. Le temps de drainage est plus élevé que celui obtenu par Lin et al. avec des fines (~ 14 secondes) [23].

- **Indice de traction**

Les résultats obtenus pour le drainage montrent que l'utilisation des nanofibres dans le papier possède des limites. Cependant, les propriétés physiques et mécaniques des papiers fabriqués à partir de nanofibres peuvent être avantageuses. La figure 4.40 présente les résultats obtenus pour l'indice de traction en fonction du taux de glaise.



**Figure 4.40** Indice de traction du papier en fonction de la quantité de glaise (InFilm 939) ajoutée avec et sans l'utilisation de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).

Nos résultats démontrent que plus la quantité de glaise dans le papier est élevée, plus l'indice de traction diminue (Figure 4.40). Le niveau de glaise diminue l'indice de trac-

tion puisqu'il réduit la possibilité de liaisons entre les fibres. Ces résultats sont conformes avec la littérature [28]. Pour deux papiers contenant une quantité équivalente de glaise, les papiers préparés avec des nanofibres possèdent une traction plus élevée (Figure 4.40). À titre d'exemple, un papier kraft/PTM contenant environ 25 % de glaises a un indice de traction 47,1 % plus faible qu'un papier kraft/PTM contenant 27 % de glaises et 12,5 % de nanocelluloses. Un papier contenant 48 % de glaise et 12,5 % de nanofibres a une traction aussi forte qu'un papier contenant 25 % de glaise sans nanofibres (Figure 4.40). Ces résultats sont très cohérents avec l'objectif du projet de fabriquer un papier contenant 50 % de glaise qui possèderait les mêmes propriétés qu'un papier contenant 30 % de glaises.

La hausse de force liée à l'utilisation de nanofibres peut s'expliquer par les hypothèses suivantes :

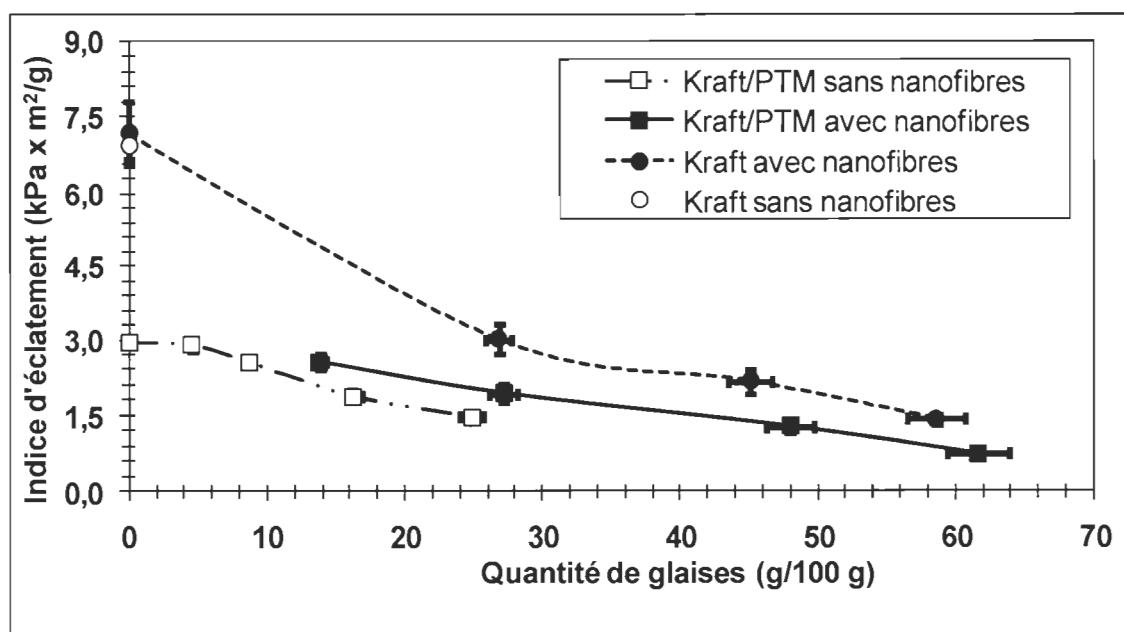
- 1) Les nanofibres de cellulose forment des liens fibrille-fibrille avec les autres fibres malgré la présence de glaise en périphérie [23,24];
- 2) Les particules de nanofibres-glaises formées lors du mélange possèdent une surface spécifique moins élevée, ce qui diminue la perte de force causée par les pigments [28];
- 3) Les nanofibres possèdent initialement une force de traction supérieure à la pâte PTM en se comportant comme une pâte kraft raffinée [7]. Cependant, il est difficile d'évaluer si les nanofibres sont plus fortes initialement que la pâte PTM, car il était impossible de fabriquer des feuilles contenant seulement des nanofibres (drainage trop long).
- 4) Les nanocelluloses oxydées forment des liaisons hydrogène avec leurs groupements carboxyles [3,8-10].

Pour des papiers contenant 27 % de glaises, l'indice de traction est plus élevé lorsque le mélange nanofibres-glaises est ajouté à une pâte kraft seule plutôt qu'à une pâte kraft-PTM. Ce résultat est attribuable à la pâte kraft raffinée, qui est plus forte initialement

que la pâte PTM. Sans glaises, la présence de nanofibres dans la pâte kraft n'a pas augmenté significativement l'indice de traction. Un ajout de 12,5 % de nanofibres sur une pâte kraft n'augmente pas le potentiel de liaison entre les fibres kraft.

- **Indice d'éclatement**

En principe l'indice d'éclatement devrait se comporter de la même façon que l'indice de traction puisque tout comme la traction, l'éclatement dépend des liaisons interfibres. L'éclatement est par contre également influencé par l'elongation. La figure 4.41 montre la variation de l'indice d'éclatement en fonction de la quantité de glaises dans le papier avec ou sans nanofibres.

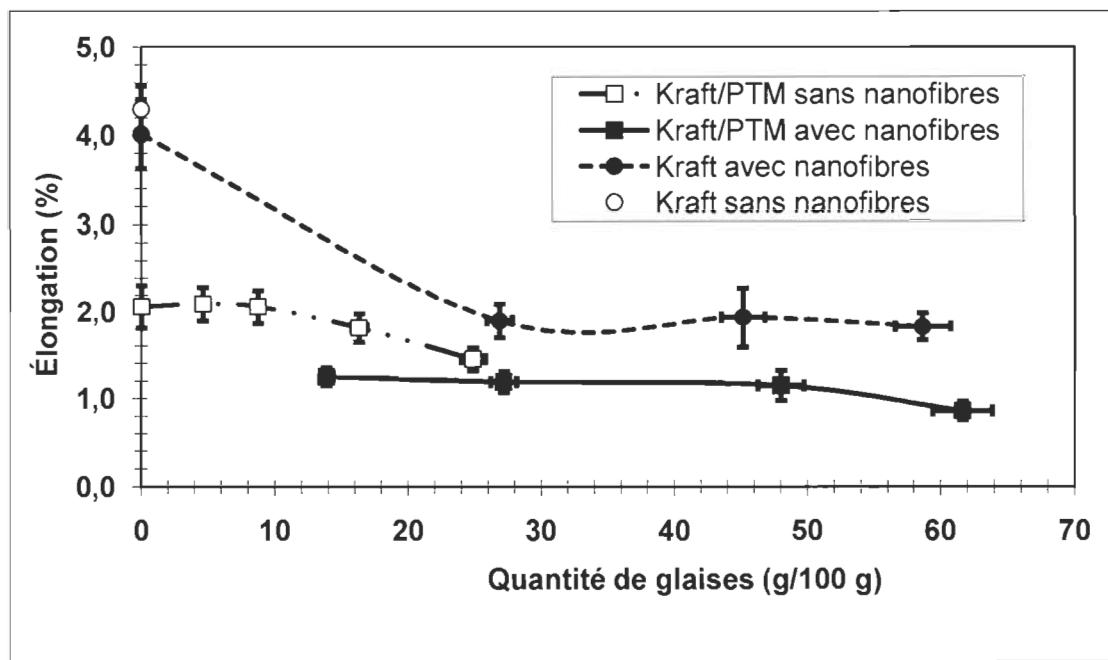


**Figure 4.41** Indice d'éclatement en fonction de la quantité de glaise (InFilm 939) ajoutée avec et sans l'utilisation de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).

Comme il a été discuté précédemment, les glaises affectent négativement les liaisons interfibres dans tous les cas (Figure 4.41). Tout comme l'indice de traction, l'indice d'éclatement est 32,3 % plus élevé lorsque des nanofibres (ajout 12,5 %) sont ajoutées à une pâte kraft-PTM pour un papier qui contient environ 25 % de glaises. Le gain en éclatement est moins important que celui obtenu pour l'indice de traction, car le pourcentage

d'élongation serait affecté par les nanofibres. Toutefois, un papier qui contient 48 % de glaise et 12,5 % de nanofibres possède un indice d'éclatement similaire à un papier qui contient 25 % de glaise. Tout comme dans le cas de la traction, ce sont les liens fibrilles-fibrilles, la surface spécifique ou les liaisons hydrogène qui sont responsables du gain en éclatement.

Lorsqu'une pâte kraft est utilisée, l'indice d'éclatement est plus élevé dans tous les cas. Le pourcentage d'élongation des fibres kraft raffinées joue un rôle significatif dans l'indice d'éclatement. Afin de vérifier cet effet, le pourcentage d'élongation en fonction de la quantité de glaise est présenté à la figure 4.42.



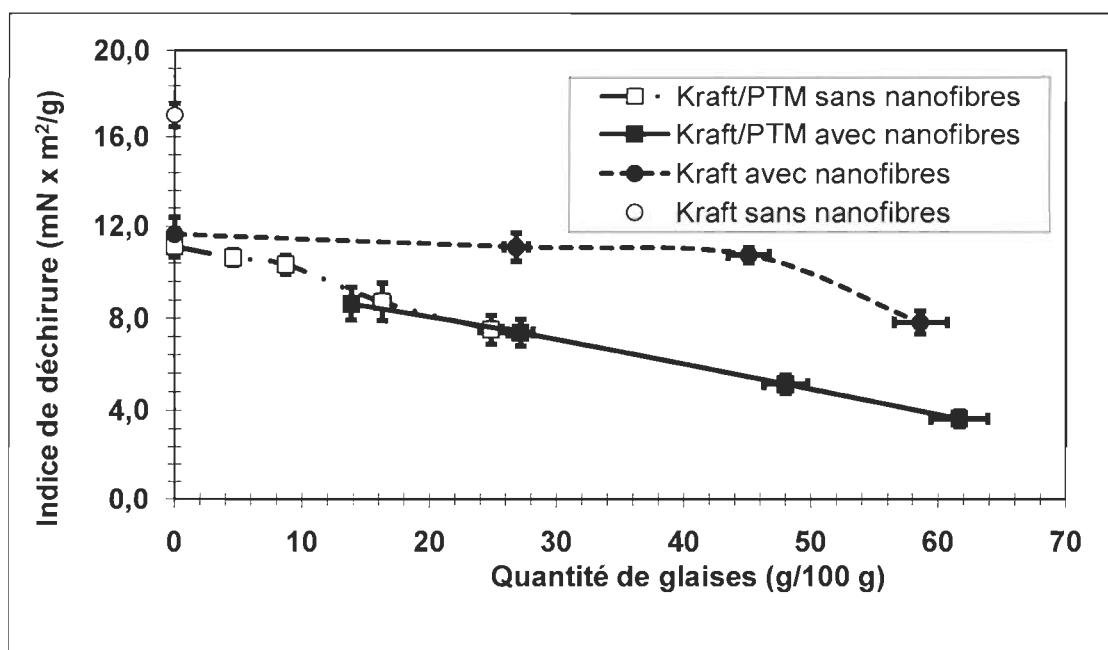
**Figure 4.42 Élongation en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).**

Les résultats obtenus montrent que les feuilles qui contiennent des nanofibres ont une élongation moins élevée. En fait, il est connu que les nanocelluloses forment des matériaux plutôt cassants [130]. Les fibres kraft, quant à elles, possèdent une meilleure plasticité que les autres types de pâtes (Figure 4.42). C'est pourquoi l'indice d'éclatement est d'autant plus élevé dans son cas. La quantité de glaise ajoutée a peu d'impact sur

l’élongation avec la pâte kraft-PTM. Cependant, l’effet est plus important avec la pâte kraft.

- **Indice de déchirure**

L’indice de déchirure des feuilles préparées avec la pâte kraft et la pâte kraft-PTM a également été mesuré. Les résultats obtenus selon la quantité de glaises avec et sans l’utilisation de nanofibres sont présentés dans la figure 4.43.



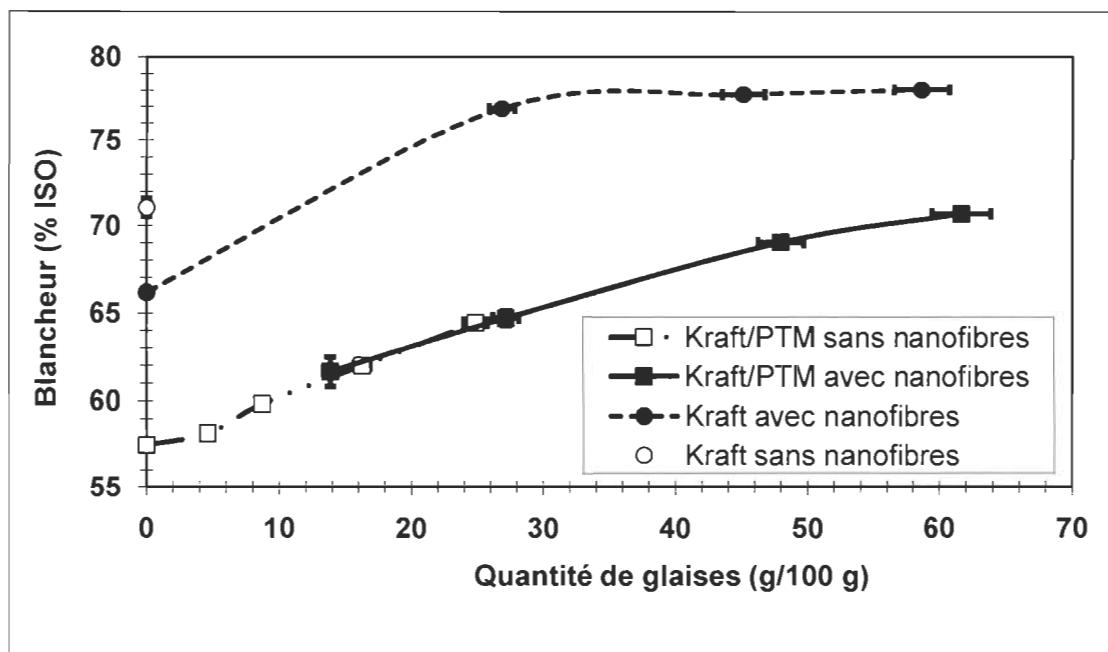
**Figure 4.43** Indice de déchirure en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l’ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).

Les fibres longues de la pâte kraft de résineux ont une grande influence sur l’indice de déchirure. Lorsque 12,5 % de nanofibres sont ajoutées à la pâte kraft (sans glaise), une diminution de 31,5 % de l’indice de déchirure a été observée (Figure 4.43). Cela est dû à la longueur des nanofibres, qui est petite par rapport aux fibres de pâte kraft. Dans le cas des papiers kraft-PTM, l’augmentation de la proportion de glaises dans le papier entraîne une diminution de l’indice de déchirure. Ceci est dû au remplacement d’une proportion de fibres longues kraft par des glaises. À titre d’exemple, un papier constitué de 15 % kraft et 85 % PTM passe à 4,6 % kraft et 25,9 % PTM lorsque 61,7 % de glaises se re-

trouvent dans celui-ci. Quant à la pâte kraft, la diminution de déchirure liée à l'ajout de nanofibres est plus importante que la présence de glaises. Cependant, lorsque la quantité de glaise est de 60 % dans le papier, l'indice de déchirure diminue de 36,5 % (Figure 4.43).

- **Blancheur et opacité**

Les résultats du niveau de blancheur en fonction du niveau de glaise sont présentés à la figure 4.44.



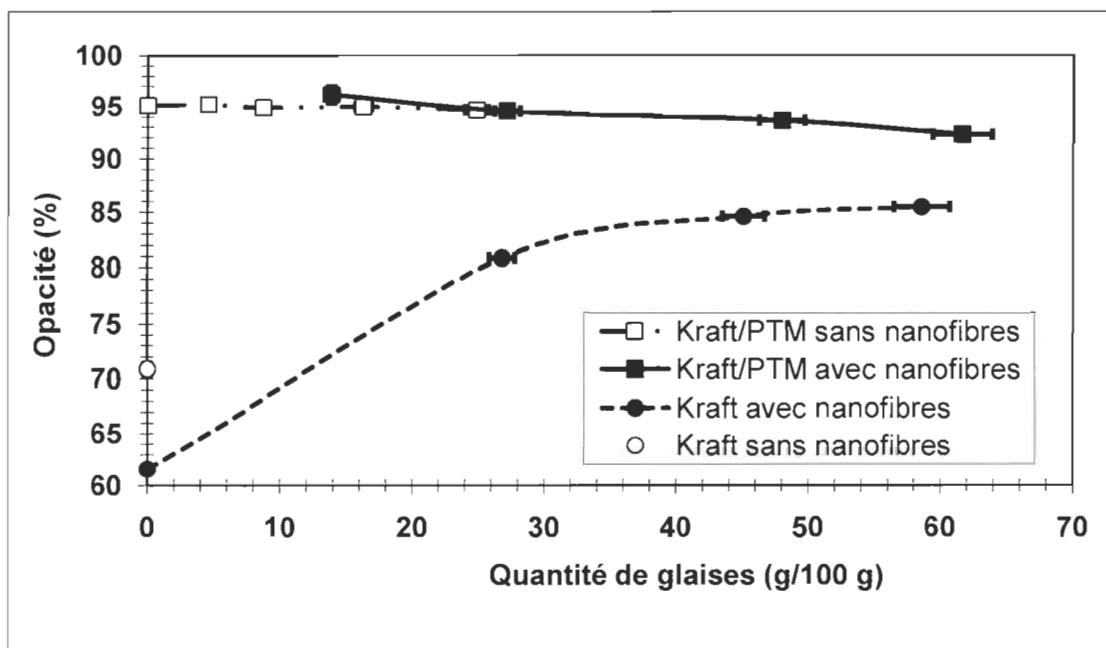
**Figure 4.44** Niveau de blancheur en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).

Les résultats montrent un niveau de blancheur plus élevé lorsque la quantité de glaise augmente (Figure 4.44). Ce résultat est relié à la blancheur du pigment, mais également à l'augmentation de l'opacité. Lorsque des nanofibres sont ajoutées à la pâte kraft (sans glaise), la blancheur passe de 71 % ISO à 65 % ISO.

Il n'y a pas de différence significative sur la blancheur reliée à l'utilisation de nanofibres dans un mélange kraft-PTM (Figure 4.44). C'est plutôt la quantité de glaise contenue

dans le papier qui influence la blancheur, ainsi les nanofibres n'ont pas d'effet direct sur la blancheur dans ce type de mélange.

L'opacité obtenue pour chacun des échantillons est présentée dans la figure 4.45.



**Figure 4.45 Opacité en fonction de la quantité de glaise pour une pâte kraft et un mélange kraft-PTM avec et sans l'ajout de nanofibres (12,5 % sur pâte sèche).**

Nous remarquons une différence significative entre l'opacité de la pâte kraft initiale (71 %) et celle de son homologue contenant des nanocelluloses (62 %) (Figure 4.45). L'apparence transparente des nanocelluloses est responsable de cette perte d'opacité. Cette perte d'opacité cause également la perte de blancheur observée précédemment dans la figure 4.44. Lorsque de la glaise est ajoutée avec les nanofibres, nous pouvons remarquer une augmentation de l'opacité en fonction de la quantité de glaise (Figure 4.45). Dans ce cas, ce sont véritablement les glaises qui augmentent l'opacité.

Dans un mélange de pâte kraft-PTM, l'incorporation de glaise au mélange n'influence pas l'opacité. L'opacité est surtout influencée par les fibres fines de la pâte PTM plutôt que par les glaises. Une diminution de 3 % de l'opacité a été observée lorsque des nanofibres ont été mélangées avec les glaises. (Figure 4.45). Cette diminution est reliée aux

remplacements des fibres fines par des particules nanofibres-glaises qui ont une surface spécifique plus faible [28].

En conclusion, il est possible de fabriquer un papier contenant 50 % de glaises en utilisant des nanofibres de cellulose. Le papier obtenu possède les mêmes indices de traction et d'éclatement qu'un papier contenant 25 % de glaises sans nanofibres. De plus, la rétention triple lorsque des nanofibres sont incorporées dans la feuille. Par contre, le temps de drainage élevé en présence de nanofibres représente la principale limite de l'application de cette technologie. Il n'a pas été possible de maintenir le même indice de déchirure, car la proportion de pâte kraft dans le papier a été réduite.

La quantité de nanofibres utilisée a été basée sur les travaux de Lin et al. [23]. Afin de réduire le coût de cette technologie, une optimisation du dosage de nanofibres doit être effectuée.

### **Évaluation de la quantité de nanofibres et de glaise dans un mélange de pâte kraft-PTM à pH 2,5**

Le tableau 4.11 présente les résultats obtenus pour des échantillons de pâte Kraft-PTM auxquels ont été ajoutés 1 %, 5 % et 12,5 % de nanofibres et 45 % de glaises. Les résultats sont comparés à ceux d'un papier qui contient une quantité équivalente de glaise, mais sans nanofibres.

Les résultats obtenus indiquent que la rétention n'est pas affectée par la quantité de nanofibres utilisée. Malgré un ratio nanocellulose/glaise moins élevé, il y a suffisamment d'interactions pour former des particules facilement retenues. Une diminution importante du temps de drainage est observée lorsqu'un dosage de 1 % de nanofibres est utilisé par rapport à un taux de 12,5 % (Tableau 4.11). Ainsi, moins de particules nanofibres-fines sont formées à ce pH, ce qui limite le colmatage de la toile.

Une augmentation significative (13,6 %) de la traction est observée lorsque 12,5 % de nanofibres sont utilisées plutôt que 1 % (Tableau 4.11). Ce résultat indique que la présence de nanofibres dans le papier augmente le potentiel de liaisons avec les fibres et les

fibres fines [23,24]. Nous pouvons également constater qu'un ajout de 1 % de nanofibres dans la pâte produit une élévation de la traction de 29,5 % comparativement à un papier sans nanofibres (Tableau 4.11). Compte tenu que le dosage des nanofibres est faible, c'est la surface spécifique plus faible des particules nanofibres-glaises qui engendre l'augmentation de la force du papier [28].

**Tableau 4.11 Rétention et propriétés du papier en fonction de la quantité de nanofibres.**

Échantillon	Sans nanofibres	1 % de nanofibres	5 % de nanofibres	12,5 % de nanofibres
<b>Quantité de glaise (%)</b>	24,9 ± 0,7	28,4 ± 0,8	28,3 ± 0,8	27,2 ± 0,8
<b>Rétention de glaise (%)</b>	37,3 ± 1,0	92,1 ± 2,8	94,5 ± 2,8	95,1 ± 2,8
<b>Temps de drainage (s)</b>	15 ± 1	16 ± 1	149 ± 32	1000 ± 200
<b>Traction (N•m/g)</b>	23,7 ± 0,8	30,7 ± 1,3	31,5 ± 2,2	34,9 ± 2,5
<b>Élongation (%)</b>	1,45 ± 0,13	1,87 ± 0,14	1,45 ± 0,19	1,19 ± 0,12
<b>Éclatement (kPa•m<sup>2</sup>/g)</b>	1,46 ± 0,08	1,87 ± 0,07	2,03 ± 0,05	1,93 ± 0,18
<b>Déchirure (mN•m<sup>2</sup>/g)</b>	7,53 ± 0,63	7,07 ± 0,22	7,10 ± 0,28	7,40 ± 0,58
<b>Blancheur % ISO</b>	64,5 ± 0,3	63,6 ± 0,2	64,6 ± 0,2	64,7 ± 0,4
<b>Opacité (%)</b>	94,7 ± 0,4	93,8 ± 0,3	94,4 ± 0,3	94,6 ± 0,6

En ce qui concerne l'indice d'éclatement, il est plus élevé de 32 % en utilisant 1 %, 5 % ou 12,5 % de nanofibres. Nous n'avons pas observé de différence entre les trois dosages

parce que l'indice d'éclatement dépend aussi du pourcentage d'elongation. Le pourcentage d'elongation diminue lorsque la quantité de nanofibres ajoutée augmente (Tableau 4.11). Ainsi, l'augmentation des forces engendrée par les nanofibres est annulée par la diminution du pourcentage d'elongation. Cependant, en utilisant un dosage de 1 % de nanofibres, il a été possible d'améliorer le pourcentage d'elongation (Tableau 4.11). Il est par contre difficile d'expliquer ce résultat.

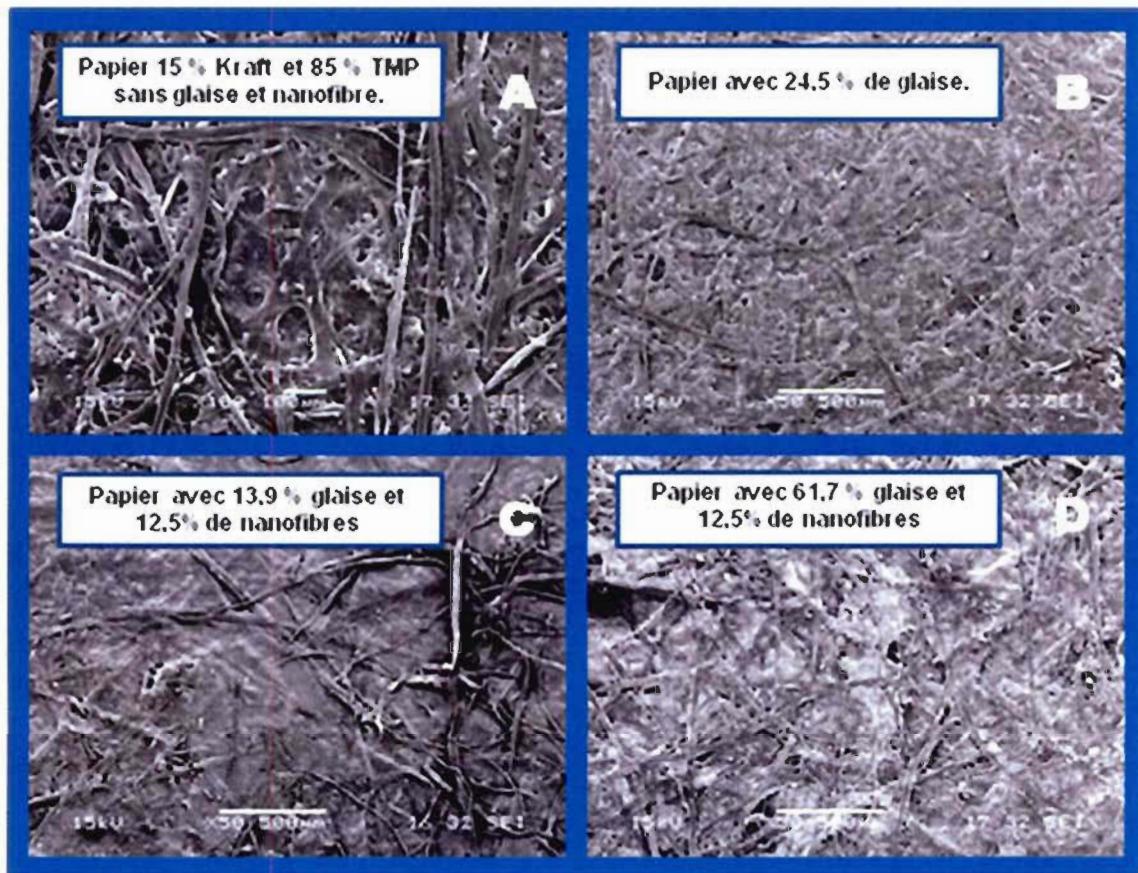
En analysant nos résultats sur l'indice de déchirure, nous pouvons constater qu'il n'y a pas de différence significative liée à l'utilisation de nanofibres. Nous supposons que ces résultats équivalents sont dus à la quantité de fibres longues de pâte kraft, qui est semblable pour les quatre échantillons. La blancheur et l'opacité ne sont pas influencées par la quantité de nanofibres, car ces propriétés dépendent surtout de la quantité de glaise dans le papier.

En résumé, il y a peu de variations des propriétés des papiers lorsque 1 % de nanofibres est utilisé plutôt que 12,5 %. L'indice de traction est plus faible en utilisant 1 % de nanofibres par rapport à 12,5 %. Cependant, l'échantillon à 1 % de nanofibres possède tout de même un indice de traction plus élevé qu'un papier fabriqué seulement avec des glaises. Le temps de drainage obtenu avec 1 % de nanofibres n'est pas différent d'un papier sans nanofibres malgré une rétention plus élevée. Donc, un dosage de 1 % est envisageable dans le cas où cette technologie pourrait être implantée en industrie. Il faut cependant mentionner que l'utilisation à pH 2,5 du mélange nanofibres-glaises nécessiterait un ajustement de pH supplémentaire lors de la fabrication du papier. De plus, il serait impossible d'utiliser du carbonate de calcium comme pigment, car celui-ci serait dissout sous ces conditions.

### **Microscopie électronique à balayage des feuilles**

La figure 4.46 présente des clichés MEB de papiers chargés (15% kraft et 85% TMP) avec et sans nanofibres et avec et sans glaise. Les images montrent que lorsque les glaises sont ajoutées (Figure 4.46 b), la répartition est plus constante qu'en utilisant des na-

nofibres de cellulose (Figure 4.46 c,d). Cependant, une bonne répartition des pigments augmente la probabilité de perturber les points de liaisons entre les fibres [28].

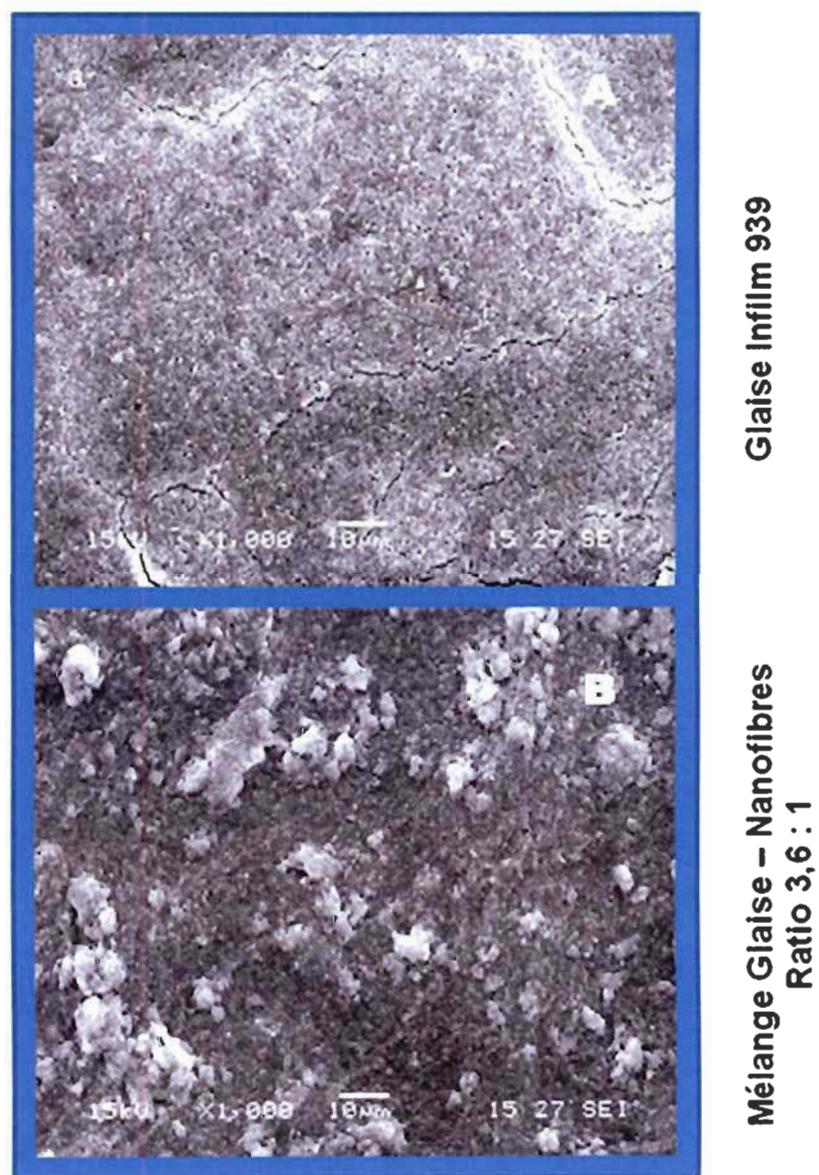


**Figure 4.46** Photos MEB du côté lisse de feuilles avec glaise et nanofibres

Précédemment, il a été présenté qu'un échantillon qui contient 13,9 % de glaises et des nanofibres est aussi fort que la pâte initiale (Figure 4.40). Ainsi, les échantillons des figures 4.46 a et 4.46 c ont un potentiel de liaison semblable. Lorsque ces images sont comparées, il est remarqué que les fibres de la figure 4.46 c se retrouvent sous une couche de glaises. Sous cette couche de glaises, les fibres seraient aptes à se lier librement, ce qui ne serait pas le cas lorsque les pigments sont bien répartis (Figure 4.45 b). Ainsi, les forces de traction et d'éclatement du papier sont plus élevées lorsque les pigments sont moins bien répartis. En effet, lorsque les points de liaisons actifs des fibres sont libres de glaise, les forces sont en général augmentées, selon les observations de Li et al. [28]. Par contre, la mauvaise répartition de la glaise dans le papier entraîne des problèmes.

mes d'impression (peluchage, etc.). La structure formée par les nanofibres et les glaises joue donc un rôle important sur les forces et sur la répartition des glaises dans le papier.

Les images MEB de la figure 4.47 représentent une suspension de glaise à pH 2,5 et une suspension nanofibres-glaises au même pH.



**Figure 4.47** Image MEB d'une suspension de glaise à pH 2,5 et d'un mélange nanofibres-glaises au même pH.

Nous pouvons remarquer sur la figure 4.47 b, l'agglomération des glaises lorsque celles-ci sont mélangées avec des nanofibres; il y a donc une affinité entre la glaise et les nanofibres à un pH de 2,5. Cette affinité est reliée à la taille ou à l'absence de charges négatives [23]. Des ponts hydrogène entre la glaise et les nanofibres pourraient également être responsables de cette affinité.

## Chapitre 5 - Conclusions

Le principal objectif de ce travail était de fabriquer un papier constitué de 50 % de pigments avec des propriétés de résistances mécaniques acceptables.

Un procédé de modification chimique de la cellulose par un système d'oxydation NaOCl/NaBr/TEMPO a été étudié. Ce procédé a mené à la fabrication de cellulose oxydée et de nanofibres qui respecte a priori un certain nombre de principes de chimie verte, comme l'absence de solvant ou le caractère renouvelable du substrat et des réactifs. Une analyse des paramètres environnementaux a été effectuée afin de s'assurer du respect des normes actuellement établies.

La première partie de ce travail a consisté à étudier l'oxydation de pâte kraft blanchie en présence de TEMPO. Cette modification de la cellulose a consisté à convertir les groupements hydroxyles primaires de la cellulose en groupements aldéhydes via l'oxydation au TEMPO. Ces groupements permettent la formation de liaisons hémiacétales qui améliorent les forces du papier. Avec la formation de ces liaisons hémiacétales, la traction et l'éclatement ont été améliorés de 12,9 % et de 16,5 % respectivement pour des papiers fabriqués à partir d'une pâte kraft raffinée oxydée avec 0,17 mol/kg de NaOCl. Pour cette même pâte, le niveau de blancheur a également été amélioré de 4,5 %. Cependant, une perte de résistance à la déchirure de 17,9 % est observée, puisqu'il y aurait une diminution de la force intrinsèque des fibres dans ces conditions.

Lorsque la pâte oxydée est utilisée avec des pigments, aucune amélioration ou détérioration des forces n'a été observée. Le niveau de blancheur est la seule propriété qui est significativement différente (+ 1-2 % ISO) lorsqu'une pâte oxydée est utilisée. Ainsi, la faible différence de propriétés observée ne justifie pas l'utilisation d'une pâte oxydée dans des papiers chargés. Cependant, cette technologie peut s'avérer intéressante dans des papiers non chargés tels que les papiers tissus ou certains papiers impression écriture. En plus de nécessiter peu de réactifs, l'analyse des paramètres environnementaux a démontré que cette technique respectait le *Règlement sur les fabriques de pâtes et pa-*

piers. Par contre, le coût de l'implantation de cette technique est certainement à considérer.

Dans la seconde partie, le procédé développé pour la pâte oxydée a été élargi, afin de traiter l'élément structural de base des fibres de cellulose : les microfibrilles. Les modifications apportées au procédé d'oxydation [NaOCl-NaBr-TEMPO] nous ont permis de fabriquer des nanofibres. L'oxydation avec le TEMPO permet de former des groupements carboxylates qui conduisent à la répulsion des microfibrilles. Un traitement mécanique permet de séparer les microfibrilles. Les résultats obtenus ont montré que le NaBr et le TEMPO sont les principaux facteurs qui influencent la vitesse de réaction. L'augmentation de ces réactifs entraîne une formation accrue de carboxylates sur la cellulose. Les principaux problèmes rencontrés étaient une perte de rendement à la suite de l'oxydation au TEMPO et une formation de produits solubles dérivés de la cellulose. Le pourcentage de nanofibres obtenu est grandement relié à la quantité de carboxylates sur la cellulose. En optimisant la réaction, il a été possible de fabriquer des nanofibres de cellulose avec un rendement de  $80,2 \pm 3,1\%$  en seulement 3 heures de réaction et 20 minutes de traitement mécanique. La caractérisation des nanofibres par le MET a permis de déterminer que les nanofibres produites par le procédé avaient  $306 \pm 112$  nm de longueur et  $3,6 \pm 1,0$  nm de largeur. Celles-ci avaient un pKa situé à pH 4,0. La caractérisation par une analyse thermogravimétrique (TGA) a montré que l'oxydation de la cellulose a entraîné une diminution de la résistance à la température. Cette diminution est associée à la présence des groupements carboxylates ainsi qu'à la grande surface spécifique des nanofibres.

Afin de minimiser la quantité de réactifs utilisés, la réutilisation du filtrat de l'oxydation avec le TEMPO pour la fabrication de nanofibres a été étudiée. Les résultats ont démontré que la quantité de carboxylates diminue lorsque le nombre de cycles augmente, ce qui a pour conséquence de réduire la formation de nanofibres. La réutilisation a l'avantage de réduire la quantité de réactifs utilisés et de réduire l'impact des réactifs sur l'environnement (kg/tonne de pâte). Cependant, les résultats en mg/L d'effluent sont augmentés par la concentration des produits indésirables dans le filtrat réutilisé. Les pa-

ramètres environnementaux ont démontré que les normes sur la DBO<sub>5</sub> et les MES étaient respectées. Or, la DCO très élevée ainsi que la faible biodégradabilité pourraient limiter l'implantation de l'oxydation au TEMPO en milieu industriel. Des techniques de récupération des produits solubles seraient donc nécessaires.

Des nanofibres de cellulose ont été ajoutées à plusieurs types de pâte. Des gains de 58,8 %, de 76,3 % et de 58,8 % des indices de traction, d'éclatement et de déchirure ont été observés en ajoutant des nanofibres à une pâte kraft non-raffinée. Cependant, ces gains n'ont pas été observés lorsque les nanofibres étaient utilisées avec une pâte kraft raffinée. Au regard de ces résultats, l'amélioration du potentiel de liaison par les nanofibres n'est pas plus efficace que le raffinage. Lorsque le pH du mélange nanofibres-glaises est abaissé à 2,5, le pourcentage de rétention atteignait un niveau de 90 % et plus. Lorsque les nanofibres sont protonnées, il y a formation de liens hydrogène entre la glaise et les nanofibres. De cette façon, les particules agglomérées seraient plus facilement retenues sur la toile.

La dernière partie de ce document a concerné l'ajout de nanofibres-glaises à une pâte de 15 % kraft raffinée et 85 % PTM. Pour tous les pourcentages de glaises ajoutés, la rétention est trois fois plus élevée en utilisant des nanofibres. Par contre, le temps de drainage est beaucoup plus élevé (jusqu'à 1000 secondes avec 45 % de glaises). Avec un ajout de 25 % de glaise, la traction et l'éclatement ont été améliorés de 47,1 % et 32,3 % respectivement en utilisant des nanofibres de cellulose. De plus, les indices de traction et d'éclatement sont similaires entre un échantillon de 48 % glaises + nanofibres et un de 24 % de glaises (sans nanofibres). Ce procédé constitue donc une méthode efficace pour atteindre de hauts niveaux de rétention. Par contre, le temps de drainage représente la limite de cette méthode.

Suite à ces observations sur le drainage, des essais ont été effectués avec 1 et 5 % de nanofibres plutôt que 12,5 %. Le temps de drainage est passé de  $1000 \pm 200$  secondes à  $16 \pm 1$  secondes avec une diminution de 12,0 % de la traction lorsque la quantité de nanofibres est passée de 12,5 % à 1 %. Par contre, la traction était plus élevée de 29,5 % en

utilisant 1 % de nanofibres par rapport à un échantillon sans nanofibres. Ainsi, l'utilisation d'un faible dosage de nanofibres de cellulose est une avenue à explorer.

## 5.1 Recommandations

Ce procédé est encore très récent et les études potentielles qui peuvent en découler sont nombreuses. Le procédé d'oxydation a permis de modifier avec succès et de façon relativement simple les propriétés physicochimiques d'une pâte kraft blanchie.

Il serait intéressant de regarder l'application de la méthode à des substrats cellulosiques (chitosane, amidon, fibres agricoles) autres que la cellulose papetière et d'évaluer le degré d'oxydation maximal de ces substrats. La grande diversité des substrats cellulosiques disponibles, leur diversité morphologique et les nombreuses possibilités de variation de structure laissent espérer un grand nombre d'applications potentielles.

Il est permis d'envisager de multiples applications dans le domaine des nanocomposites. En dehors des aspects liés aux matériaux de structure, la possibilité de modifier en surface les nanofibres de cellulose ouvre la voie à des applications comme les aérogels ou le support de réactions enzymatiques.

Par ailleurs, les résultats ont montré qu'une perte de récupération de la pâte oxydée est inévitable, afin d'obtenir un meilleur rendement, nous devons envisager une agitation plus douce lors de l'oxydation, ce qui limiterait la quantité de nanofibres libérées directement dans le réacteur. Si on demeure dans le domaine papetier, il faut également viser à abaisser la quantité de nanofibres à moins de 1 % et comparer nos résultats à un agent de force sèche tel que l'amidon.

La réactivité de la cellulose oxydée lui permet d'être facilement modifiée chimiquement. Le greffage de polymères cationiques pourrait donc lui donner une charge positive. De cette façon, les nanofibres seraient plus facilement retenues lorsque le pH est supérieur à 2,5.

Un pH de 2,5 n'est certainement pas l'idéal pour l'utilisation des nanofibres. Ainsi, une plage de pH plus grande devrait être étudiée. Étant donné qu'à pH plus élevé les nanofibres sont négatives, l'utilisation du poly-DADMAC serait de mise.

Bien que les nanofibres de cellulose semblent être très prometteuses, celles-ci nécessitent tout de même une analyse approfondie. Il faut certainement prendre en considération les coûts d'implantation et de production. De plus, des analyses environnementales approfondies sur la fabrication des nanofibres sont nécessaires afin de s'assurer du respect de l'environnement. Néanmoins, les nanocelluloses en général peuvent fournir à l'industrie forestière une diversification de leurs produits.

## Bibliographie

- 1 Comité sectoriel de main-d'œuvre des industries du bois de sciage. 2005. « Analyse de l'impact du rapport Coulombe sur l'industrie de la transformation du bois au Québec ». [En Ligne]. Adresse URL : <http://www.csmobois.com/down/26108.doc>.
- 2 Coulombe, G., Huot, J., Arsenault, J., Bauce, É., Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M. A., Szaraz, G., (Décembre 2004) « Rapport de la Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise », chapitre 9, [En ligne]. Adresse URL : <http://www.commission-foret.qc.ca/>
- 3 Leroux J. 2007. « Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par l'oxydation au TEMPO ». Mémoire de maîtrise en sciences de l'environnement. Université du Québec à Trois-Rivières.
- 4 Ressources naturelles Canada. 2009. «Papiers de prochaine génération». [En ligne]. Adresse URL : <http://foretscanada.rncan.gc.ca/article/papiersprochainegeneration>.
- 5 American Forest and Paper Association. 2006. *"Forest Products Industry Technology Roadmap"*. p.23-30
- 6 Miller, M. L. et Paliwal, D. C. 1985. *"The effects of Lumen-Loading on Strength and Optical Properties of Paper"*. J. Pulp Paper Sci. Vol, 11, no. 3, p. 84-88.
- 7 Fahmy, T. Y.A. et Mobarak F. 2008. *"Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 72, no. 4, p. 751-755.

- 8 Kitaoka, T., Isogai A. et Onabe F. 1999. *"Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation"*. Nordic Pulp Paper Res. J. Vol.15, no.3, p. 177-182.
- 9 Le Roux, J., Daneault, C. et Chabot, B. 2006. *"Acidic Groups in TMP Oxidized Fibers by TEMPO to Improve Paper Strength Properties"*. Pulp Paper Can. Vol. 107, no. 4, p. 39-41.
- 10 Law, K., Daneault, C. et Guimond, R. 2007. *"Enhancement of TMP long fibres"* J. Pulp Paper Sci. Vol. 33, no. 3, p. 138-142.
- 11 Saito, T., et Isogai, A. 2006. *"Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation."* Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. Vol. 289, no.3, p. 219-225.
- 12 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. et Isogai A. 2007. *"Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose"*. Biomacromol. Vol. 8, no, 8, p. 2485-2490.
- 13 Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J., Vignon, M. et Isogai, A. 2006. *"Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose"*. Biomacromol. Vol. 7, no. 6, p. 1687-1691.
- 14 Hubbe M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. et Sain M.2008. *"Cellulosic nanocomposites : A review"*. Bioresources. Vol. 3, no. 3, p. 929-980.
- 15 Henriksson, M., Berglund, L.A. 2007. *"Structure and properties of cellulose nano-composite films containing melamine formaldehyde"*. J. Appl. Polymer Sci. Vol. 106, no. 4, p. 2817-2824.

- 16 Ahola, S., Österberg, M. et Laine J. 2008. "Cellulose nanofibrils – adsorption with poly(amideamine) epichlorhydrin studied by QCM-D and application as paper strength additive". Cellulose. Vol. 15, no. 2, p. 303-314.
- 17 Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, N. et Nogi, M. 2005. "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-basednanofibers". Appl. Phys. A. Vol. 81, no. 6, p. 1109-1112.
- 18 Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. et Handa, K. 2005. "Optically transparent composites reinforced with network of bacterial nanofibers". Adv. Mater. Vol. 17, no. 2, p. 153-155.
- 19 Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y. et Isogai, A. 2009. "Transparent and High gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation". Biomacromol. Vol. 10, no. 1, p. 163-165.
- 20 Agarwal, M., Lvov, Y. et Varahramyan, K. 2006. "Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating". Nanotechnol. Vol. 17, no. 21, p. 5319-5325.
- 21 Dong, S. et Roman, M. 2007. "Fluorescently Labeled Cellulose nanocrystals for bioimaging applications". J. Amer. Chem. Soc. Vol. 129, no. 45, p. 13810-13811.
- 22 Silenius, P. 2003. "Improving the combination of critical properties and process parameters of printing and writing papers and paperboardsby new paper-filling methods." Thèse de doctorat. Departement of Science in Technology. Espoo, Helsinki University of Technology.
- 23 Lin, T., Yin, X., Retulainen E. et Nazhad M. M. 2007. "Effect of chemical pulp fines on filler retention and paper properties". Appita. Vol. 60, no. 6, p. 469-473.

- 24 Xu, Y., et Pelton R. 2005. *"A new look at how fines influence the strength of filled paper"*. J. Pulp Paper Sci. Vol. 31, no. 3, p. 147-152.
- 25 Baker, C. 2005, *"Emerging Technologies in Fillers and Pigments"*, 1st edition, Pira on paper, p.5-8.
- 26 Smook G. 2002. *"Handbook for pulp and paper technologists"*, 3<sup>rd</sup> edition, Angus Wilde Publications Inc.
- 27 Ministère des ressources naturelles du Québec. 2000. « Guide pratique des pâtes et papiers pour impression et écriture ». [En ligne]. Adresse URL: <http://www.mrnf.gouv.qc.ca/publications/forets/entreprises/Guidpate.pdf>
- 28 Li, L., et Pelton R. 2002. *"A new analysis of filler effects on paper strength"*, J. Pulp Paper Sci. Vol. 28, no. 8, p. 267-273.
- 29 Hubbe, M., *"Calcium carbonate"*, Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, [En ligne]. Adresse URL : <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CARB.htm>
- 30 Hada, M. S. 1998. *"Chalk retention"*. Dans : Retention of fines and fillers during papermaking. Édité par Gess. 1ère édition, TAPPI Press, Chapitre 12, p.263-280.
- 31 Au, C.O., Thorn, I. 1995. *"Applications of wet-end paper chemistry"*, 1ère édition, Chapman & Hall, p.58-68
- 32 Clark, P. C. 1998. *"Precipitated Calcium carbonate"*. Dans : Retention of fines and fillers during papermaking. Édité par Gess. 1ère édition, TAPPI Press, Chapitre 14, p.283-288.
- 33 Beazley, K.M. et Lester W.H. 1998. *"Retention properties of Clay"*. Dans : Retention of fines and fillers during papermaking. Édité par Gess. 1ère édition, TAPPI Press, Chapitre 17, p.333-345.

- 34 Glese Jr., R.F. 1973. *"Interlayer bonding in kaolinite, dickite and nacrite"*. Clay Clay Miner. Vol 21, no. 3, p. 145-149.
- 35 Sachan, A. 2007. *"Variation in geometric arrangement of particles in kaolinite clay due to shear deformation using SEM technique"*. Curr. Sci. India Vol. 93, no. 4, p. 515-522.
- 36 Bertran, Marc. 2000. Petrogénèse des Kaolins. [En ligne]. Adresse URL : <http://membres.lycos.fr/cambrien/kaolins.htm>.
- 37 Velde, B. 2008. *"Clay minerals"*. Dans Tera litterature review : An overview of research in Earthen architecture conservation. Édité par Avrami, Guillot et Hardy. Chapitre 1, p. 1-7.
- 38 Chandrasekhar, S., Raghavan, P., Sebastian G. et Damodaran A.D. 1997. *"Brightness improvement studies on 'kaolin based' zeolite 4A"*. Appl. Clay Sci. Vol. 12, no. 3, p.221-231.
- 39 Ovenden, C., Xiao, H. et Wisemen, N. 2000. *"Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer: experiments and pilot machine trials"*. TAPPI j. Vol. 83, no. 3, p. 80-85.
- 40 Valero, P.E. 1998. *"Talc and retention"*. Dans : Retention of fines and fillers during papermaking. Édité par Gess. 1ère édition, TAPPI Press, Chapitre 16, p.323-332.
- 41 Evers, G. R. 1998. *"Titanium Dioxide Pigments"*. Dans : Retention of fines and fillers during papermaking. Édité par Gess. 1ère édition, TAPPI Press, Chapitre 15, p.291-319.
- 42 Hubbe, M., *"Titanium Dioxide"*, Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, [En ligne] Adresse URL : <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/TIO2.htm>

- 43 Green, H.T., Fox T.J. et Scallan A.M. 1982. "Lumen loaded paper pulp". Pulp Paper Can. Vol 83, no. 7, p. 203-207.
- 44 Green, H. V., Fox, T. J. et Scallan A.M. 1985. "Lumen-loaded paper pulp, its production and use". US Patent 4,520,020.
- 45 Middleton S.R., Desmeules J., Scallan A.M. 2001. "Method for producing pulp and paper with calcium carbonate filler". US Patent 6,235,150 B1.
- 46 Allan. G.G. 1990. "Cell wall loading of never-dried pulp". World intellectual property organization, International Patent WO 91/01409
- 47 Klungness, J.H., Mathew, F. P., Stroika, L., Sykes, M., Tan, F. et AbuBakr, S. 1999. "Lightweight, High-Opacity Paper: Process Costs and Energy Use Reduction". AIChE Symposium Series 322, Vol. 95, p. 99-102.
- 48 Klungness, J.H., Caulfield, D.F., Sachs, I.B., Sykes, M. et Tan, F. "Method for fiber loading chemical compound". US patent 5,223,090.
- 49 Rodrigue, J. 2008. « Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH) ». Mémoire de maîtrise en sciences des pâtes et papiers. Université du Québec à Trois-Rivières.
- 50 Hubbe, M.A. 2006. "Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A review". Bioresources. Vol. 1, no. 2, p. 281-318.
- 51 Gellerstedt, F. et Gatenholm, P. 1999. "Surface properties of lignocellulosics fibers bearing carboxyl groups". Cellulose. Vol. 6, no.2, p.103-121.
- 52 Vollhardt, K.P.C. et Schore, N.E. 2004. Traité de chimie organique. 4<sup>ème</sup> édition. Édition de Boeck. Chapitre 8, p. 277-320.

- 53 Barzyk, D. H. P. et Ragauskas, A. 1997. "Carboxylic Acid Groups and Fibre Bonding", Fundamentals of papermaking materials, transaction of the fundamental research symposium 11th. Vol. 2, p. 893-907.
- 54 Potthast A., M. K., Schiehser, S., Liebner, F. et Roseneau. T. 2007. "The effect of TEMPO Oxidation and periodate oxidation on cellulose", 14th International Symposium on Wood fibre and Pulping Chemistry, Unpublished, Paper #82.
- 55 Roumani, M. 2004. « Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : Oxydation au TEMPO et couplage des amines ». Thèse de doctorat en Chimie-Physique moléculaire et structurale. Université Joseph Fournier.
- 56 Saito, T. et Isogai A. 2007. "Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers". Ind. Eng. Chem. Res. Vol 46, no. 3, p. 773-780.
- 57 Isogai, A. 2001. "Chemical Modification of Cellulose". Dans : Wood and cellulosic chemistry. 2ème édition. Édité par Hon et Shiraishi. Chap. 14, p. 599 à 623.
- 58 Kim, U-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T. et Kondo, T. 2000. "Periodate oxidation of crystalline cellulose". Biomacromol. Vol. 1, no. 3, p. 488-492.
- 59 Varma, A.J. et Chavan V.B. 1995. "Some preliminary studies on polyelectrolyte and rheological properties of sodium 2,3-dicarboxylcellulose". Carbohydr. Polymers. Vol. 27, no. 1, p. 63-67.
- 60 Varma, A.J. et Chavan V.B. 1995. "Thermal properties of oxidized cellulose". Cellulose. Vol. 2, no.1, p. 41-49.
- 61 Yackel E.C. et Kenyon W.O. 1942. "The oxidation of cellulose by nitrogen dioxide". J. Amer. Chem. Soc. Vol. 64, no. 1, p. 121-127.

- 62 De Nooy, A-E. J., Pagliaro, M., van Bekkum, H. et Besemer A.C. 1997. *"Auto-catalytic oxidation of primary hydroxyl functions in glucans with nitrogen oxide"*. Carbohydr. Res. Vol. 304, no. 2, p.117-123.
- 63 Law, K., Daneault, C. et Guimond, R. 2008. *"TEMPO-mediated oxidation of sort-wood thermomechanical pulp long fibres"*. Cellulose Chem. Technol. Vol. 32, no. 1-3, p.31-36.
- 64 Shibata, I. et Isogai, A. 2003. *"Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using TEMPO derivatives: HPSEC and NMR analyses of the oxidized products"*. Cellulose. Vol. 10, no. 4, p. 335-341.
- 65 Bragd, P.L., Besemer, A.C. et van Bekkum, H. 2000. *"Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α-D-glucopyranoside"*. Carbohydr. Res. Vol. 328, no. 3, p. 355-363.
- 66 L'office québécois de la langue française. 2008. « Nanotechnologie. Le grand dictionnaire terminologique ». [En ligne]. Adresse URL : [http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r\\_motclef/index800\\_1.asp](http://www.granddictionnaire.ca/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp)
- 67 McCrank, J. 2009. « Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier ». Ressource naturelles Canada. [En ligne]. Adresse URL : [http://dsp-psd.tpsgc.gc.ca/collection\\_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf](http://dsp-psd.tpsgc.gc.ca/collection_2009/nrcan/Fo4-27-2009F.pdf)
- 68 Ilovich, M. 2008. *"Nanostructured cellulose: A review"*. BioResources. Vol. 3, no. 4, p. 1403-1418.
- 69 Ankerfors, M. et Lindström T. 2007. *"On the manufacture and use of nanocellulose"*. 9<sup>th</sup> international conference on wood and biofiber plastic composites 2007.

- 70 Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund L.A. et Lindström, T. 2007. *"An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers"*. Eur. Polymer. J. Vol. 43, no. 6, p. 3434-3441.
- 71 Zhang, J., Elder, T.J., Pu, Y. et Ragauskas A.J. 2007. *"Facile synthesis of spherical nanoparticles"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 69, p. 607-611.
- 72 Nakagaito A.N. et Yano H. 2004. *"The effect of morphological changes from pulp pulp fibers towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composite"*. Appl. Phys. A. Vol. 78, no. 4, p.547-552.
- 73 Chakraborty, A., Sain, M. et Kortschot, M. 2005. *"Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing"*. Holzforschung. Vol. 59, no.1, p. 102-107.
- 74 Pu, Y., Zhang, J., Elder, T., Deng, Gatenholm, P. et Ragauskas, A.J. 2007. *"Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films"*. Composites: Part B. Vol. 38, no. 3, p. 360-366.
- 75 Goetz, L., Mathew, A., Oksman, K., Gatenholm, P. et Ragauskas, A.J. 2009. *"A novel nanocomposite film prepared from crosslinked cellulosic whiskers"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 75, no. 1, p.85-89.
- 76 Ronji, L., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J. et Yao, J. 2009. *"Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 76, no. 1, p.94-99.
- 77 Zuluaga, R., Putaux, J.L., Cruz, J., Vélez, J., Mondragon, I. et Ganàn, P. 2009. *"Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features"*. Carbohydr. Polymers. Vol. 76, no. 1, p. 51-59.

- 78 Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, L., Laine, J., Larsson P.T., Ikkala, O. et Lindström T. 2007. "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels". Biomacromol. Vol. 8, no. 6, p. 1934-1941.
- 79 Oksman, K., Mathew A.P., Bondeson, D. et Kvien, I. 2006. "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites". Composites Sci. Technol. Vol. 66, no. 15, p. 2776-2784.
- 80 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. et Bohn, A. 2005. "Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material" Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 44, no. 22 p. 3358-3393.
- 81 Beck-Candanedo, S., Roman, M. et Gray, D.G. 2005. "Effect of reaction conditions on the properties and behaviour of wood cellulose nanocrystal suspension". Biomacromol. Vol. 6, no. 2, p. 1048-1054.
- 82 Jonhson, R.K., Zink-Sharp, A., Renneckar, S.H. et Glasser W.G. 2009. "A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose Matrix". Cellulose Vol. 16, no.2, p. 227-238.
- 83 Hirota, M., Tamura, N., Saito, T. et Isogai, A. 2009. "Oxidation of regenerated cellulose with  $\text{NaClO}_2$  catalyzed by TEMPO and  $\text{NaClO}$  under acid-neutral conditions". Carbohydr. Polymers. Vol. 78, no. 2, p.330-335.
- 84 Okahisa, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S. et Yano, H. 2009. "Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light emitting diode displays". Composite Sci. Technol. Vol. 69, no. 11-12, p. 1958-1961.

- 85 Liang, D., Hsiao, B.S. et Chu, B. 2007. *"Functionnal electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications"*. Advan. Drug.Delivery. Rev. Vol. 59, no. 14, p.1392-1414.
- 86 Bouchard, J. 2007. « Nanotechnologie et industrie forestière ». FPIInnovations, Paprican.
- 87 Ibrahim, M., El-Zawawy, W.K. et Nassar, M.A. 2010. *"Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films"*. Carbohydr. Polymers. Article en presse.
- 88 Vink, E.T.H., Ràbago, K.R., Glassner, D.A. et Gruber P.R. 2003. *"Applications of life-cycle assessment to NatureWorks<sup>TM</sup> polylactide (PLA) production"*. Polymer Degrad. Stabil. Vol. 80, no. 3, p. 403-419.
- 89 Publications du Québec. 2007. « Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers ». [En ligne]. Adresse URL : [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q\\_2/Q2R12\\_1.htm](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R12_1.htm)
- 90 Ministère de la justice du Canada. 2009. « Règlement sur les effluents des fabriques de pâtes et papiers ». [En ligne]. Adresse URL : <http://lois.justice.gc.ca/PDF/Reglement/D/DORS-92-269.pdf>
- 91 Ibert, M., Marsais, F., Mergouh, N. et Brückner, C. 2002. *"Determination of the side-products formed during the nitroxide-mediated bleach oxidation of glucose to glucaric acid"*. Carbohydr. Res. Vol. 337, no. 11, p.1059-1063.
- 92 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. « Détermination de la demande biochimique en oxygène dans les effluents : méthode électrométrique ». [En ligne]. Adresse URL : [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q\\_2/Q2R12\\_1.htm](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R12_1.htm)

- que, MA. 315 – DBO 1.1 »., Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec, 12 p.
- 93 Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec. 2006., « Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, Rév. 4. », Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec, 12 p.
- 94 Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. « Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans les effluents : méthode gravimétrique, MA. 115 – S.S. 1.1, Rév. 1. », Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec, 12 p.
- 95 Environnement Canada. « Fiche d’information sur le suivi des effets sur l’environnement pour le secteur des pâtes et papiers au Québec ». [En ligne] Adresse URL:  
[http://lavoieverte.qc.ec.gc.ca/dpe/Francais/dpe\\_main\\_fr.asp?eau\\_fiche\\_esee\\_bilan\\_pates\\_papiers](http://lavoieverte.qc.ec.gc.ca/dpe/Francais/dpe_main_fr.asp?eau_fiche_esee_bilan_pates_papiers)
- 96 Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. « Détermination des solides dissous totaux et volatils dans les effluents : méthode gravimétrique. MA. 115 – S.D. 1.0. », Rév.2, Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec, 9 p.
- 97 Centre d’expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. « Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge. MA. 300 – C 1.0, Rév.1. », Ministère du Développement durable, de l’Environnement et des Parcs du Québec, 12 p.
- 98 Katz, S., Beatson R.P. et Scallan A.M. 1984. *"The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps"*. Papperstidn. Vol. 87, no. 6, p. 48-53.

- 99 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 2003. Standard C4. *"Forming handsheets for physical tests of pulp"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 100 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 1984. Standard D.6H. *"Tensile breaking strength of paper and paperboard (Using constant rate loading apparatus)"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 101 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 2005. Standard D8. *"Bursting strength of paper"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 102 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 1993. Standard D9. *"Internal tearing resistance of paper, paperboard and pulp handsheets"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 103 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 1990. Standard E1. *"Brightness of pulp, paper and paperboard"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 104 Association Technique des Pâtes et Papier du Canada. 1993. Standard G10. *"Ash in pulp and wood"*. Association Technique des Pâtes et Papier du Canada, Montréal (Québec).
- 105 Bliefert, Claus et Robert Perraud. 2003. Chimie de l'environnement, Traduction de la 1<sup>ère</sup> édition, Édition De Boeck, p.296-297
- 106 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. « Détermination des solides totaux et des solides totaux volatils : méthode gravimétrique, MA. 100

- S.T. 1.0, Rév. 4. », Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 12 p.
- 107 Cantor, C.R. et Schimmel P.R. 1980. *"Biophysical Chemistry Part II : Technique for the study of biological structure and function"*. W.H. Freeman and company. p. 560-561.
- 108 Gomes, C. 2009. « Amélioration des propriétés papetières des fibres recyclées par oxydation avec TEMPO ». Mémoire de maîtrise en pâtes et papiers. Université du Québec à Trois-Rivières.
- 109 Ma, P., Law, K. et Daneault, D. 2009. *"Influence of oxidation on intrinsic fiber strength"*. Cellulose Chem. Technol. Vol. 43, no. 9-10, p. 387-392.
- 110 Shibata, I. et Isogai, A. 2003. *"Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation"*. Cellulose. Vol. 10, no. 3, p.151-158
- 111 Wimmer, R., Downes, G.M., Evans, R., Rasmussen, G. et French, J. 2002. *"Direct effects of wood characteristics on pulp and handsheet properties of Eucalyptus Globulus"*. Holzforschung. Vol. 56, no. 3, p. 244-252.
- 112 Seth, R.S. et Page, D.H. 1988. *"Fiber properties and tearing resistance"*. TAPPI J. Vol. 71, no. 2, p. 103-107.
- 113 Leroux, J., Robert, S., Chabot, B. et Daneault, C. 2009. *"Spectroscopic study of TEMPO-oxidized deinked pulp"*. J. Wood Chem. Technol. Vol. 29, no. 2, p. 75-86.
- 114 Okita, Y., Saito, T. et Isogai A. 2009. *"TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp"* Holzforschung, Vol. 63, no. 5, p.529-535.
- 115 Heukelekian, H. et Rand, M.C. 1955. *"Biochemical oxygen demand of pure organic compounds: A report of the research committee, FSIWA."* Sewage Ind. Wastes. Vol, 27, no 9, p.1040-1053.

- 116 Chambre de commerce et de l'industrie de Paris. « Les critères globaux des polluants de l'eau d'origine industrielle ». [En Ligne]. Adresse URL : <http://www.environnement.ccip.fr/Thematique/Eau/Gerer-l-eau-dans-l-entreprise/Polluants-d-origine-industrielle/Criteres-globaux-des-polluants-d-origine-industrielle>
- 117 Park, C.H., Kang, Y.K. et Im, S.S. 2004. *"Biodegradability of cellulose fabrics"*. J. Appl. Polymer. Sci. Vol. 94, no. 1, p. 248-253.
- 118 Clarke, A.J. 1997. *"Enzymology of biodegradation of cellulose and heteroxylans"* Dans : Biodegradation of cellulose : enzymology and biotechnology. 1ère édition. Édité par Technomic. Chap. 2, p. 23.
- 119 Mao, L.S., Law, K.N., Brouillette, F. et Daneault, C. 2008. *"Effect of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation conditions on the formation of carboxylic acid groups on mechanical pulp fibres"*. J. Pulp Paper Sci. Vol. 34, no. 4, p.198-202.
- 120 Sun, B., Gu, C., Ma, J. et Liang B. 2005. *"Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose"*. Cellulose, Vol. 12, no. 1, p.59-66.
- 121 Zhu, L., Kumar, V. et Bunker G.S. 2004. *"Examination of aqueous oxidized cellulose dispersion as a potential drug carrier. II. In vitro and in vivo evaluation of phenylpropanolamine release from microparticules and pellets"*. AAPS PharmSciTech. Vol. 5, no. 4, p.1-8.
- 122 Socrates, G. 1998. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3<sup>ème</sup> édition. Chap. 10. p.98.
- 123 Varma, A.J. et Chavan, V.B. 1995. *"A study of crystallinity changes in oxidized celluloses"*. Polym. Degrad. Stabil. Vol. 49, no. 4, p. 245–250.

- 124 El-Sakhawy, M. 2000. *"Characterization of modified oxycellulose"*. J. Therm. Anal. Calorim. Vol, 63, no. 2, p.549–558.
- 125 Kumar, V. et Yang, T.R. 2002. *"HNO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-NANO<sub>2</sub> mediated oxidation of cellulose - preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation"*. Carbohydr. Polym. Vol. 48, no. 4, p. 403–412.
- 126 Wang N, Ding, E.Y. et Cheng, R.S. 2007. *"Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups"*. Polymer. Vol. 48, no. 12, p. 3486–3493.
- 127 Berglund, L. 2005. *"Cellulose-based nanocomposites"*. Dans: Mohanty, A., Misra, M. et Drzal, L. Natural fibers, biopolymers and biocomposites. CRC Press, Boca Raton p. 808-830.
- 128 Iolovich, M. et Leykin A. 2008. *"Structural investigations of various cotton fibers and cotton cellulose"*. BioResources. Vol. 3, no. 1, p. 170-177.
- 129 Gurnagul, N., Page, D.H. et Seth, R.S. 1990. *"Dry sheet properties of Canadian hardwood kraft pulps"*. J. Pulp Paper Sci. Vol. 16, no. 1, p. 36-41.
- 130 Auad, M.L., Mosiewicki, M., Contos, V., Nutt, S.R., Aranguren, M.I. et Marcovich, N.E. *"Temperature induced shape memory behaviour of nanocellulose composites"*. 9th International Conference on Wood and Biofiber Plastic Composites. Madison, WI, May 21-23, 2007.

## Annexes

### Annexe 1. Calcul de la longueur des nanofibres par zetasizer

Taille mesurée (équivalente sphérique) : 49,0 nm  $\pm$  4 nm

Le facteur de Perrin est d'abord calculé à partir de la taille mesurée et du diamètre d'une sphère de même volume que la particule mesurée (Éq. 3.3).

$$F = \frac{D_h}{D_{sp}} \quad \text{Éq. 3.3}$$

$$D_h = 49 \text{ nm}$$

$$D_{sp} = ?$$

Afin de déterminer le diamètre d'une sphère de même volume, il faut calculer le volume approximatif de la fibre.

$$V = \frac{4}{3}\pi ab^2 = \frac{4}{3}\pi(1,8 \text{ nm})^2 \times 153,0 \text{ nm} = 2076 \text{ nm}^3 \quad \text{Éq. 6.1}$$

$V$  = Volume d'une ellipse prolate

$a$  = demi-largeur d'une ellipse

$b$  = demi-longueur d'une ellipse

Le diamètre d'une sphère de même volume sera donc :

$$D_{sp} = \sqrt[3]{\frac{V \times 3}{4\pi}} \times 2 = \sqrt[3]{\frac{2076 \text{ nm}^3 \times 3}{4\pi}} \times 2 = 15,8 \text{ nm} \quad \text{Éq. 3.4}$$

À l'aide de cette valeur et du diamètre mesuré par l'appareil ( $D_h$ ), on peut déterminer le Facteur de Perrin F avec l'équation Éq. 3.3.

$$F = \frac{D_h}{D_{sp}} = \frac{49,0 \text{ nm}}{15,8 \text{ nm}} = 3,101$$

Selon l'Éq. 3.4 il est possible de déterminer le ratio p :

$$3,101 = \frac{(1 - p^2)^{1/2}}{p^{2/3} \ln \{1 + (1 - p^2)^{1/2}\} p}$$

$$p = 0,01786 = b/a$$

$$a = (0,01786 / 1,8 \text{ nm})^{-1}$$

$$b = 100,8 \text{ nm}$$

$$\text{Longueur} = 100,8 \times 2 = 201,6 \text{ nm}$$

La longueur des nanofibres est donc de 201,6 nm.