

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE DE BLANCHIMENTS RÉDUCTEURS À L'AIDE DE DÉRIVÉS BORÉS ET
SULFURÉS ET LEUR INFLUENCE SUR LA PHOTORÉVERSION

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

PAR
NADINE ROY

MAI 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

Tout d'abord je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, le Docteur Sylvain Robert pour sa confiance, ses précieux conseils et son soutien tout au long du projet. Ce fut un honneur pour moi de faire partie de son équipe.

Je voudrais aussi remercier tous les étudiants qui ont travaillé à la réalisation de ce projet. Merci pour votre bon travail. Merci aussi au personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour toute l'aide apportée.

Enfin, mes remerciements vont au Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques et Chimicomécaniques et le CRSNG pour le soutien financier ainsi que pour les opportunités de formation grandement appréciées.

Un merci tout spécial à mon copain pour son soutien moral et ses encouragements et surtout pour sa patience.

Mai 2000

Résumé

Présentement, beaucoup d'efforts sont mis sur la valorisation des pâtes à haut rendement. Les progrès réalisés au cours des dernières années ont permis l'utilisation de ce type de pâte en plus grande quantité dans la fabrication de certain grade de papiers. Il est généralement accepté que les blanchiments oxydants (peroxyde d'hydrogène) conduisent à de meilleurs gains de blancheur que les blanchiments réducteurs (hydrosulfite de sodium). Toutefois, malgré le fait qu'il est maintenant possible d'atteindre de hauts niveaux de blancheur pour les pâtes à haut rendement, leur faible stabilité envers le jaunissement limite leur utilisation.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le potentiel de blanchiment de nouvelles boranamines, la borane diméthylamine et la borane triméthylamine. Par la suite, ce travail permettra de poursuivre l'étude de la borane *tert*-butylamine et son effet sur différents types de pâtes. Les deux agents réducteurs proposés, la borane diméthylamine et la borane triméthylamine se sont avérées être efficaces pour modifier les chromophores de la lignine et augmenter la blancheur d'une pâte thermomécanique. Par contre, les résultats obtenus indiquent qu'elles ne sont pas aussi efficaces que la borane *tert*-butylamine étudiée précédemment. Ce que l'on peut tirer de ces résultats est que le potentiel de blanchiment des boranamines semble être affecté par la structure de l'amine complexée. Ainsi, les résultats nous permettent de dire que le potentiel de blanchiment des boranamines suit la substitution de l'amine selon l'ordre suivant: amine primaire > amine secondaire > amine tertiaire.

Les résultats des blanchiments au borane *tert*-butylamine sur différentes pâtes nous ont permis de constater que peu importe le type de pâte (PTM ou Kraft), cette boranamine est très efficace pour la réduction des chromophores de la lignine. Même que le blanchiment d'une pâte chimiothermomécanique par la borane *tert*-butylamine permet des gains de blancheur de l'ordre de 9 points tout en diminuant la teinte jaune.

Mots Clés

Blanchiment, pâtes mécaniques, aldéhydes, cétones, réductions, boranamines, chromophores, coefficient d'absorption de la lumière, hydrosulfite, peroxyde, multi-stade, blancheur.

Table des Matières

| | |
|---|------|
| Remerciements..... | ii |
| Résumé..... | iii |
| Mots Clés..... | iv |
| Table des Matières..... | v |
| Liste des Figures..... | viii |
| Liste des Tableaux..... | xii |
| Liste des Équations..... | xiii |
| Liste des Abréviations..... | xv |
| Chapitre 1 - Introduction..... | 1 |
| Chapitre 2 - Théorie..... | 4 |
| 2.1 Propriétés optiques du papier..... | 4 |
| 2.1.1 La blancheur..... | 4 |
| 2.1.2 Les coordonnées de couleur..... | 5 |
| 2.1.3 Les normes..... | 7 |
| 2.1.4 Spectroscopie UV-Visible..... | 7 |
| 2.2 Le blanchiment..... | 10 |
| 2.2.1 Les pâtes à haut rendement et le blanchiment..... | 10 |
| 2.2.2 Le blanchiment oxydant..... | 11 |
| 2.2.2.1 Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)..... | 11 |
| 2.2.3 Le blanchiment réducteur..... | 14 |
| 2.2.3.1 L'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$)..... | 15 |
| 2.3 Les boranamines..... | 16 |
| 2.3.1 Propriétés et utilisations des boranamines..... | 16 |
| 2.3.2 Utilisation dans le blanchiment..... | 19 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.3.3 | Réactions avec composés modèles de la lignine | 23 |
| 2.4 | Borohydrure de sodium activé | 26 |
| 2.5 | Plan expérimental d'essai | 27 |
| Chapitre 3 - Méthodes expérimentales..... | | 29 |
| 3.1 | Les blanchiments | 29 |
| 3.1.1 | Les pâtes | 29 |
| 3.2 | Traitement de la pâte..... | 30 |
| 3.2.1 | Le prétraitement de la pâte..... | 30 |
| 3.2.2 | Blanchiment aux boranamines..... | 30 |
| 3.2.3 | Blanchiment au peroxyde | 30 |
| 3.2.4 | Blanchiment en deux stades..... | 31 |
| 3.3 | Plan expérimental | 31 |
| 3.4 | Fabrication des feuilles et propriétés du papier | 33 |
| 3.4.1 | Fabrication des feuilles | 33 |
| 3.4.2 | Propriétés optiques..... | 33 |
| 3.4.3 | Propriétés mécaniques | 33 |
| 3.5 | Cinétique de réversion | 33 |
| 3.6 | Synthèse du borohydrure de sodium activé | 34 |
| Chapitre 4 - Résultats..... | | 35 |
| 4.1 | Présentation des résultats | 35 |
| 4.2 | Blanchiment aux boranamines..... | 35 |
| 4.2.1 | Blanchiment au Borane diméthylamine (DMAB) | 35 |
| 4.2.1.1 | Détermination des conditions expérimentales | 35 |
| 4.2.1.2 | Conditions optimales de blanchiment | 41 |
| 4.2.1.3 | Blanchiment séquentiel avec le DMAB | 42 |
| 4.2.2 | Blanchiment au Borane triméthylamine (TMAB) | 43 |
| 4.2.2.1 | Détermination des conditions expérimentales | 43 |
| 4.2.2.2 | Conditions optimales de blanchiment | 48 |
| 4.2.2.3 | Blanchiment séquentiel avec le TMAB | 48 |
| 4.3 | Blanchiment au Borane <i>tert</i> -butylamine (TBAB) sur différentes pâtes..... | 49 |
| 4.3.1 | Pâte thermomécanique écrue (Bromptonville) | 49 |

| | | |
|--|--|----|
| 4.3.1.1 | Conditions optimales de blanchiment | 53 |
| 4.3.2 | Pâte désencrée non blanchie (Bromptonville) | 54 |
| 4.3.2.1 | Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur une pâte désencrée | 59 |
| 4.3.3 | Pâte désencrée blanchie en usine (Bromptonville) | 60 |
| 4.3.3.1 | Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur une pâte désencrée pré-blanchie | 66 |
| 4.3.4 | Pâte chimiothermomécanique de feuillus (Tembec) | 66 |
| 4.3.4.1 | Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur PCTM de feuillus | 70 |
| 4.3.5 | Pâte Kraft de résineux semi-blanchie | 71 |
| 4.3.5.1 | Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur pâte Kraft | 75 |
| 4.3.6 | Propriétés mécaniques | 76 |
| 4.3.7 | Effets sur la réversion de blancheur | 78 |
| 4.3.8 | Synthèse des résultats | 81 |
| 4.4 | Étude cinétique du blanchiment au TBAB | 84 |
| 4.5 | Résultats de synthèse du borohydrure de sodium activé | 88 |
| Chapitre 5 - Conclusions | | 89 |
| Annexes (spectres) | | 91 |
| Annexes (données expérimentales) | | 93 |
| Bibliographie | | 97 |

Liste des Figures

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 1.1 | Borane diméthylamine et borane triméthylamine | 2 |
| Figure 2.1 | Système de coordonnées de couleur L*, a*, b* | 6 |
| Figure 2.2 | Spectre de réflectance..... | 9 |
| Figure 2.3 | Spectre de différence | 9 |
| Figure 2.4 | Coniféraldéhyde | 10 |
| Figure 2.5 | Dissociation de peroxyde d'hydrogène en fonction du pH et de la température [13] | 12 |
| Figure 2.6 | Oxydation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène [13]..... | 14 |
| Figure 2.7 | Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium [10]..... | 16 |
| Figure 2.8 | État de transition lors de la réduction d'un carbonyle par une boranamine [24] | 19 |
| Figure 2.9 | Borane-ammoniac et Borane <i>tert</i> -butylamine | 20 |
| Figure 2.10 | Spectres des coefficients d'absorption de la lumière pour divers blanchiments. Spectres de différence ($K_{\text{blanchie}} - K_{\text{contrôle}}$) [4] | 21 |
| Figure 2.11 | Spectres de différence des blanchiments séquentiels [4] | 22 |
| Figure 2.12 | Composés modèles de la lignine [29] | 24 |
| Figure 2.13 | Réduction et photoréaction de CY1 et CY2 [29]..... | 24 |
| Figure 2.14 | Cinétiques de réduction de certains composés modèles - Mesures de la diminution du maximum d'absorption [29] | 25 |
| Figure 2.15 | Design expérimental Box-Behnken [38]..... | 28 |
| Figure 4.1 | Diagramme Pareto pour DMAB sur la blancheur ISO..... | 36 |
| Figure 4.2 | Effet de chaque variable sur la blancheur (DMAB)..... | 37 |
| Figure 4.3 | Diagramme d'interaction entre le pH et la charge (DMAB)..... | 37 |
| Figure 4.4 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge (DMAB)..... | 38 |
| Figure 4.5 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps de réaction (DMAB)..... | 38 |
| Figure 4.6 | Diagramme Pareto pour DMAB sur la coordonnée b* | 39 |
| Figure 4.7 | Effet de chaque variable sur la coordonnée b* (DMAB)..... | 40 |
| Figure 4.8 | Surface de réponse pour b* en fonction du pH et du temps de réaction (DMAB) | 40 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 4.9 | Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge (DMAB) | 41 |
| Figure 4.10 | Diagramme Pareto pour TMAB sur la blancheur | 43 |
| Figure 4.11 | Effet de chaque variable sur la blancheur (TMAB) | 44 |
| Figure 4.12 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction de la charge et du pH (TMAB) (60 min)..... | 44 |
| Figure 4.13 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps (TMAB) (1 %)..... | 45 |
| Figure 4.14 | Effet du pH sur la blancheur (TMAB) | 45 |
| Figure 4.15 | Diagramme Pareto pour TMAB sur la coordonnée b^* | 46 |
| Figure 4.16 | Effet de chaque variable sur la coordonnée b^* (TMAB) | 46 |
| Figure 4.17 | Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et du temps (TMAB) (1 %)..... | 47 |
| Figure 4.18 | Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge (TMAB) (60 min)..... | 47 |
| Figure 4.19 | Effet du pH sur la coordonnée b^* (TMAB) | 47 |
| Figure 4.20 | Diagramme Pareto sur la blancheur pour TBAB sur une PTM écrue | 50 |
| Figure 4.21 | Effet de chaque variable sur la blancheur ISO pour TBAB sur PTM écrue | 51 |
| Figure 4.22 | Surface de réponse pour ISO en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PTM écrue (60 min) | 51 |
| Figure 4.23 | Diagramme Pareto pour TBAB sur la coordonnée b^* pour une PTM écrue | 52 |
| Figure 4.24 | Effet de chaque variable sur la coordonnée b^* pour TBAB sur PTM écrue | 53 |
| Figure 4.25 | Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée | 55 |
| Figure 4.26 | Effet de chaque variable sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée | 55 |
| Figure 4.27 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée (60 min) | 56 |
| Figure 4.28 | Diagramme Pareto de la coordonnée b^* pour TBAB sur pâte désencrée | 57 |
| Figure 4.29 | Effet de chaque variable sur le b^* pour TBAB sur pâte désencrée | 57 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 4.30 | Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée (60 min)..... | 58 |
| Figure 4.31 | Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et du temps pour TBAB sur pâte désencrée (1 %)..... | 58 |
| Figure 4.32 | Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie | 60 |
| Figure 4.33 | Effet de chacune des variables sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie | 61 |
| Figure 4.34 | Interaction linéaire du pH et du Temps sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie | 62 |
| Figure 4.35 | Surface de réponse de la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (60 min) | 63 |
| Figure 4.36 | Surface de réponse de la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (1 %) | 63 |
| Figure 4.37 | Diagramme Pareto de b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie | 64 |
| Figure 4.38 | Effet de chaque variables sur b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie..... | 64 |
| Figure 4.39 | Surface de réponse de b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (60 min) | 65 |
| Figure 4.40 | Surface de réponse de b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (1 %) | 65 |
| Figure 4.41 | Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur PCTM de feuillus..... | 67 |
| Figure 4.42 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PCTM (60 min)..... | 68 |
| Figure 4.43 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur PCTM (1 %) | 68 |
| Figure 4.44 | Diagramme Pareto de la coordonnée b^* pour TBAB sur PCTM..... | 69 |
| Figure 4.45 | Surface de réponse de la coordonnée b^* en fonction de la charge et du temps pour TBAB sur PCTM de feuillus (pH 7)..... | 70 |
| Figure 4.46 | Surface de réponse de la coordonnée b^* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PCTM de feuillus (60 min) | 70 |
| Figure 4.47 | Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur Kraft semi-blanchie | 72 |
| Figure 4.48 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (1 %)..... | 72 |

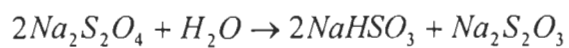
| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 4.49 | Surface de réponse pour la blancheur en fonction du temps et de la charge pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (pH 7) | 73 |
| Figure 4.50 | Diagramme Pareto pour la coordonnée b* pour TBAB sur Kraft semi-blanchie | 74 |
| Figure 4.51 | Surface de réponse de la coordonnée b* en fonction du temps et du pH pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (1 %) | 74 |
| Figure 4.52 | Surface de réponse de la coordonnée b* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (60 min)..... | 75 |
| Figure 4.53 | Spectre de différence de blanchiment à 60 minutes de réversion | 79 |
| Figure 4.54 | Étude cinétique pour le DMAB et le TMAB à 420 nm | 80 |
| Figure 4.55 | Comparaison des différentes boranamines..... | 82 |
| Figure 4.56 | Comparaison du blanchiment au TBAB sur différents types de pâtes..... | 83 |
| Figure 4.57 | Résultats graphique du blanchiment au TBAB sur une PTM | 85 |
| Figure 4.58 | Résultats du blanchiment au TBAB sur une PTM pour divers temps de réaction..... | 85 |
| Figure 4.59 | Variation du coefficient d'absorption à 360 nm en fonction du temps de réaction du TBAB avec la pâte | 86 |
| Figure 4.60 | Variation du pH final de blanchiment au TBAB en fonction du temps de réaction, pH initial de 4..... | 87 |

Liste des Tableaux

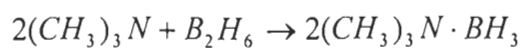
| | | |
|--------------|---|----|
| Tableau 2.1 | Valeurs de pK_a de certaines amines [22,23]..... | 17 |
| Tableau 2.2 | Résultats de cinétique [29]..... | 25 |
| Tableau 3.1 | Conditions et valeurs correspondantes..... | 32 |
| Tableau 3.2 | Illustration du plan expérimental | 32 |
| Tableau 4.1 | Meilleures conditions de blanchiment au DMAB..... | 41 |
| Tableau 4.2 | Séquences de blanchiment avec le DMAB. Pâte thermomécanique écrue 50:50 épinette – sapin (Kruger, Bromptonville)..... | 42 |
| Tableau 4.3 | Conditions optimales de blanchiment au TMAB..... | 48 |
| Tableau 4.4 | Séquences de blanchiment avec le TMAB..... | 49 |
| Tableau 4.5 | Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur PTM écrue | 53 |
| Tableau 4.6 | Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur pâte désencrée | 59 |
| Tableau 4.7 | Conditions optimales pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie | 66 |
| Tableau 4.8 | Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur une PCTM..... | 71 |
| Tableau 4.9 | Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur Kraft semi-blanchie | 76 |
| Tableau 4.10 | Effets du DMAB et du TMAB sur les propriétés mécaniques d'une PTM écrue..... | 77 |
| Tableau 4.11 | Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques de pâtes à haut rendement..... | 77 |
| Tableau 4.12 | Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques de pâtes désencrées | 77 |
| Tableau 4.13 | Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques d'une pâte Kraft de résineux semi-blanchie | 77 |
| Tableau 4.14 | Valeurs des constantes réactionnelles pour la cinétique de réversion..... | 79 |
| Tableau 4.15 | Pourcentage de perte de blancheur pour les différentes pâtes blanchies au TBAB | 81 |
| Tableau 4.16 | Nombre de mole de réactif..... | 82 |

Liste des Équations

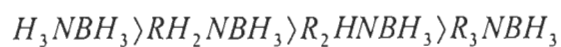
| | |
|---|-----------------------|
| $L^* = \left[116 \times \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] - 16$ | Équation 2.1..... 6 |
| $a^* = 500 \times \left[\sqrt[3]{\frac{X}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right]$ | Équation 2.2..... 7 |
| $b^* = 200 \times \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{118.103}} \right]$ | Équation 2.3..... 7 |
| $R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_w + w}{wR_0} + R_w$ | Équation 2.4..... 8 |
| $S = \frac{1}{b} \left(\frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \right) \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty R_0} \right) \right]$ | Équation 2.5..... 8 |
| $K = S \left[\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \right]$ | Équation 2.6..... 8 |
| $H_2O_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OOH^-$ | Équation 2.7..... 11 |
| $H_2O_2 + OH^- \rightarrow H_2O + HOO^-$ | Équation 2.8..... 12 |
| $H_2O_2 + M^{+2} \rightarrow M^{+3} + OH^- + OH \cdot$ | Équation 2.9..... 12 |
| $H_2O_2 + M^{+3} \rightarrow M^{+2} + H^+ + OOH \cdot$ | Équation 2.10..... 12 |
| $OOH \cdot \rightarrow O_2 + H \cdot$ | Équation 2.11..... 12 |
| $H \cdot + OH \cdot \rightarrow H_2O$ | Équation 2.12..... 12 |
| $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ | Équation 2.13..... 13 |
| $Na_2SiO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgSiO_3 + Na_2SO_4$ | Équation 2.14..... 13 |
| $MgSiO_3 + M^{+2} \rightarrow MgSiO_3 - - M^{+2}$ | Équation 2.15..... 13 |
| $Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_3 + NaHSO_4$ | Équation 2.16..... 15 |



Équation 2.17..... 15



Équation 2.18..... 16



Équation 2.19..... 17

$$\frac{-d[\text{boranamine}]}{dt} = [\text{boranamine}][R-C(O)-R'](k_1 + k_2[H^+])$$

Équation 2.20..... 18

$$\%PB = 100 \times \frac{ISO_{CTRL} - ISO_{X_{UV}}}{ISO_{CTRL} - ISO_{CTRL_{UV}}}$$

Équation 3.1..... 34

$$k(t) = k^\infty - Ae^{-ct}$$

Équation 4.1..... 79

Liste des Abréviations

| | |
|--------------|---|
| BA | Borane-ammoniac |
| ATCPP | Association Canadienne des Pâtes et Papiers |
| CIE | Commission Internationale de l'Éclairage |
| Ctrl | Contrôle |
| DMAB | Borane diméthylamine |
| DTPA | Diéthylènetriaminepentaacétate de sodium |
| ISO | International Standard Organisation |
| K | Coefficient d'absorption de la lumière |
| λ | Longueur d'onde |
| PCTM | Pâte chimiothermomécanique |
| PTM | Pâte thermomécanique |
| R_{∞} | Réflectance mesurée |
| R_0 | Réflectivité sur fond noir |
| R_B | Réflectivité sur fond blanc |
| R_D | Réflectance diffuse |
| R_S | Réflectance spéculaire |
| S | Coefficient de diffusion de la lumière |
| TBAB | Borane <i>tert</i> -butylamine |
| TMAB | Borane triméthylamine |
| U.V. | Ultraviolet |
| ΔK | Variation du coefficient d'absorption de la lumière |

Chapitre 1 - Introduction

De nos jours, les contraintes environnementales poussent le domaine industriel à se tourner vers des procédés de fabrication moins polluants. L'industrie papetière n'échappe pas à ces contraintes. C'est pourquoi, en plus d'un enjeu économique, les pâtes à haut rendement sont de plus en plus populaires. Des progrès importants ont été réalisés au niveau de la qualité des pâtes à haut rendement et de leur blanchiment. Ces progrès ont permis l'utilisation de ce type de pâte en plus grande quantité dans la fabrication de certains grades de papiers [1]. Toutefois, industriellement, il est encore difficile d'atteindre des niveaux élevés de blancheur avec stabilité de la couleur pour ce type de pâte. Certes, le niveau de blancheur des pâtes à haut rendement est un obstacle à une utilisation plus exhaustive, mais sa faible stabilité envers le jaunissement est sans doute le problème majeur [2].

L'objectif de la mise en pâte à haut rendement est de produire une pâte en maintenant les concentrations des constituants du bois utilisé le plus élevées possible. Ainsi, le blanchiment de ce type de pâte abonde dans le même sens. Donc, le but du blanchiment des pâtes à haut rendement est de modifier les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles sans nuire au rendement [3].

Le blanchiment se fait généralement par deux types de produits: soit des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène, soit des agents réducteurs tel l'hydrosulfite de sodium. Il est habituellement accepté que les blanchiments oxydants donnent de meilleurs gains de blancheur que les blanchiments réducteurs. Dans le cadre du Réseau Canadien des Centres d'Excellence sur les pâtes mécaniques et chimicomécaniques, plusieurs études sont effectuées afin d'identifier de nouveaux agents réducteurs utilisables en blanchiment industriel. Des agents qui sont susceptibles de conduire à des gains de blancheur supérieurs à ceux obtenus avec des agents réducteurs déjà connus tout en se rapprochant des gains obtenus avec des séquences oxydantes [2].

La présente étude a pour objectif d'étudier le potentiel de blanchiment de deux nouveaux agents réducteurs de type boranamine: la borane diméthylamine et la borane triméthylamine illustrées à la figure 1.1. Une précédente étude [4,5,6,7] sur le potentiel de blanchiment de boranamines a démontré que ces dernières sont efficaces pour blanchir une pâte à haut rendement d'épinette noire/sapin baumier (3/1, w/w). La présente étude s'inscrit dans le cadre du même projet que la précédente et étudie le potentiel de nouvelles boranamines dans un premier temps et poursuit l'étude de la borane *tert*-butylamine et son effet sur différents types de pâtes.

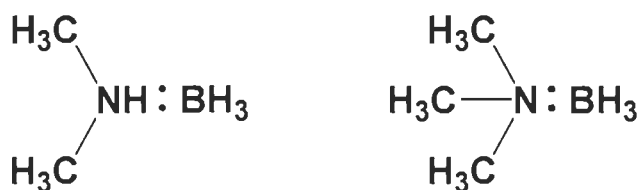


Figure 1.1 Borane diméthylamine et borane triméthylamine

L'optimisation des propriétés optiques est réalisée par l'utilisation d'un plan expérimental d'essai. Les effets sur les propriétés mécaniques sont aussi évalués afin de vérifier qu'il n'y ait pas d'effet néfaste à ce niveau. Une étude sur la cinétique de réversion de blancheur est ensuite effectuée pour déterminer si les nouveaux agents permettent une stabilisation de la blancheur. Dans un dernier temps, l'étude des nouvelles boranamines porte sur le blanchiment séquentiel avec un agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène.

La suite de l'étude porte sur le potentiel de blanchiment du borohydrure de sodium activé par des thiols. Ce produit n'étant pas disponible commercialement, le premier objectif est de le synthétiser. L'étude complémentaire portant sur la borane *tert*-butylamine est par la suite complétée sur différentes pâtes afin de vérifier son effet sur la blancheur et la teinte jaune de pâtes de différentes compositions. Enfin, il est question aussi d'une étude sur la cinétique de réaction du TBAB avec la pâte en terme d'augmentation de la blancheur, de la perte de jaune ainsi que de la consommation du réactif.

La présentation des différentes sections de cette recherche se fera comme suit. En premier lieu il sera question des généralités au sujet des propriétés optiques du papier et de ses mesures. Suivra une section générale sur le blanchiment des pâtes à haut rendement.

Les boranamines feront l'objet d'une section plus exhaustive sur leurs propriétés et les résultats obtenus précédemment sur leur utilisation dans le blanchiment. Le chapitre suivant portera sur la description des méthodes expérimentales. Enfin, il sera question des résultats de la recherche pour chacun des aspects étudiés. Le dernier chapitre servira de conclusion et de rappel des points importants sans oublier les propositions pour la suite de l'étude des boranamines.

Chapitre 2 - Théorie

2.1 Propriétés optiques du papier

Les propriétés optiques du papier sont celles qui affectent son apparence visuelle. L'œil humain est très sensible à ces propriétés. La perception de la couleur est dépendante de la longueur d'onde de la source lumineuse. Tout comme l'ensemble du spectre électromagnétique, la lumière interagit de diverses façons avec la matière. Dans le cas du papier, la matière est formée de fibres cellulosiques. Ces fibres comportent un nombre important de groupements fonctionnels sensibles à la lumière. Les molécules composées de ce type de groupement sont dites «chromophores » et seront traitées plus en détail à la section suivante. Ces chromophores sont excités par la lumière absorbée. Toutefois, la lumière n'est pas totalement absorbée par une surface blanche mais partiellement réfléchie. C'est ce phénomène de réflexion qui est utilisé pour mesurer les propriétés optiques du papier, soit la blancheur et les coordonnées de couleur [8].

2.1.1 La blancheur

La blancheur est définie comme étant le facteur de réflectance diffuse de la lumière dans le bleu présentant une longueur d'onde dominante de 457 nm, par comparaison à un diffuseur parfait par réflexion. En réalité, il n'existe aucune matière qui soit considérée comme un diffuseur parfait, mais les écarts entre la matière de référence et le diffuseur parfait peuvent être rigoureusement établis au moyen de méthodes utilisées par le Conseil National de Recherche du Canada (CNRC). Ces références étalonnées déterminent l'échelle de blancheur absolue [9].

Différentes méthodes de mesure de la blancheur sont connues actuellement. Elles varient en fonction de la nature de la surface de référence, des caractéristiques géométriques de la lumière incidente et de la mesure de la lumière réfléchie. Par conséquent, les valeurs des degrés de blancheur diffèrent légèrement selon la norme utilisée.

2.1.2 Les coordonnées de couleur

Si les mesures de réflectance ont l'avantage de donner rapidement des renseignements sur les changements optiques avant et après blanchiments, elles ne nous donnent aucune indication sur la nature des changements. Lorsque la lumière frappe une feuille de papier, celle-ci est absorbée et en partie réfléchi par diffusion car la quantité de lumière transmise est non significative. C'est la portion de lumière absorbée qui détermine la couleur du papier. Ce sont les différences d'absorption des différentes longueurs d'onde qui donnent la sensation de couleur [8]. Cette absorption de lumière est dépendante de la composition du papier car ce sont les différentes structures moléculaires des fibres, les chromophores dont nous parlions précédemment, qui sont responsables du degré d'absorption de la lumière. Ceci sera traité plus en détail dans la section sur la spectroscopie UV-Visible.

Le système CIE L^* , a^* , b^* établi en 1976 par la Commission International de l'Éclairage, est un système de quantification des changements de coloration du papier [10]. Ce système est tridimensionnel et peut être représenté selon des coordonnées cartésiennes comme à la figure 2.1. Les axes de la figure indiquent les variations de couleur:

Axe vertical L^* : luminosité, qui varie du noir (négatif) au blanc (positif),

Axe horizontal a^* : changements du rouge (négatif) au vert (positif),

Axe horizontal b^* : changements du bleu (négatif) au jaune (positif).

Les coordonnées de couleur sont calculées à partir des équations 2.1, 2.2 et 2.3. Ces équations utilisent des valeurs de réflectance X , Y , Z qui sont mesurées avec les trois filtres d'un colorimètre. Le colorimètre possède un filtre rouge (595 nm), un filtre vert (557 nm) et un filtre bleu (445 nm) qui donnent respectivement les réflectance R_x , R_y et R_z .

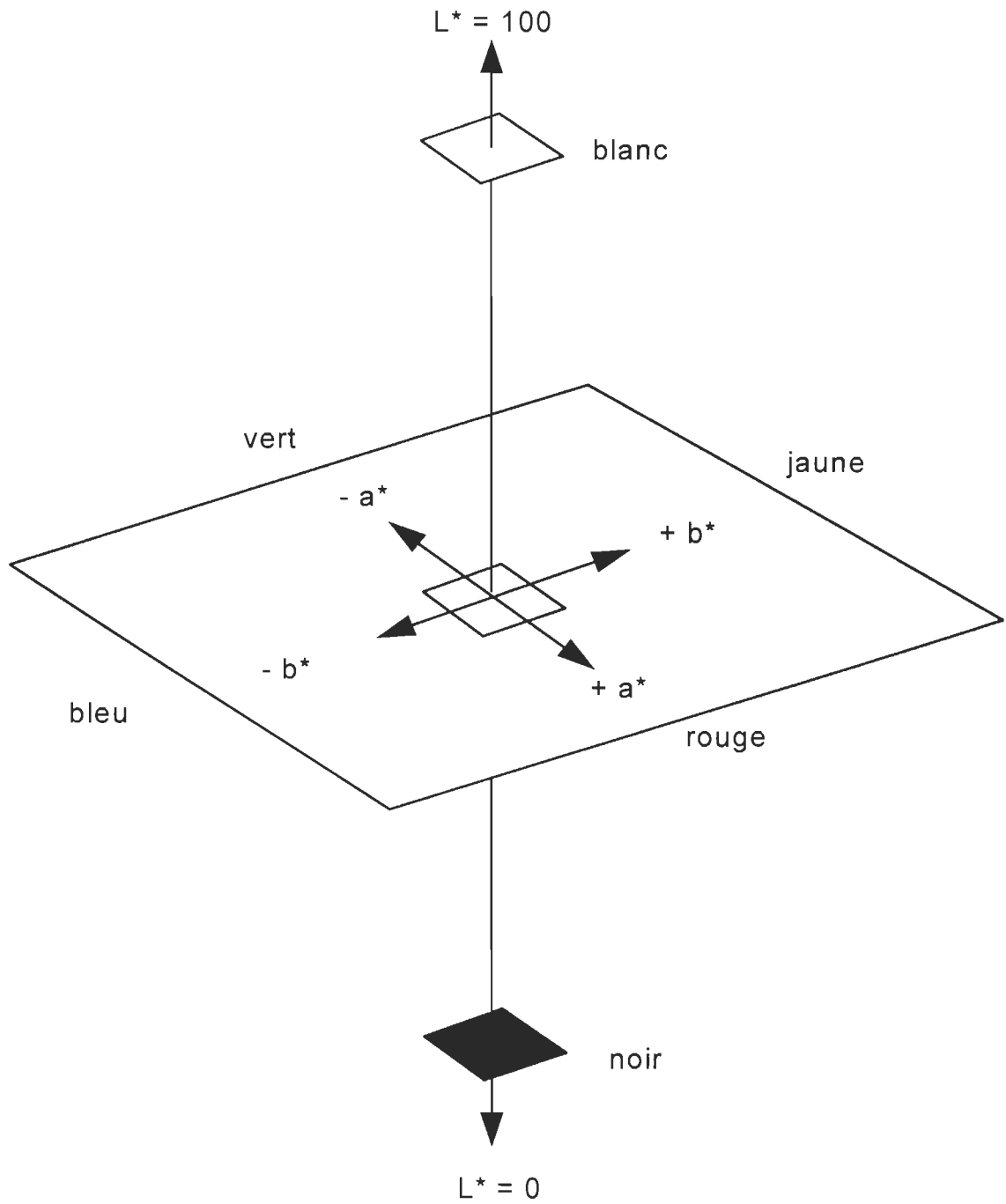


Figure 2.1 **Système de coordonnées de couleur L^* , a^* , b^***

$$L^* = \left[116 \times \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] - 16 \quad \text{Équation 2.1}$$

où $Y = R_y$

$$a^* = 500 \times \left[\sqrt[3]{\frac{X}{98.041}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{100}} \right] \quad \text{Équation 2.2}$$

où $X = (0.783R_x + 0.198R_z)$

$$b^* = 200 \times \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{100}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{118.103}} \right] \quad \text{Équation 2.3}$$

où $Z = 1.182R_z$

À partir des changements dans les coordonnées de couleur, avant et après blanchiment, il est possible de déterminer les variations des différentes teintes du papier. Il est tout de même important de noter qu'un des buts du blanchiment est de diminuer la coordonnée b^* qui représente la teinte jaune du papier.

2.1.3 Les normes

Pour notre étude des propriétés optiques, nous utiliserons la méthode recommandée par la Section Technique de l'ATCPP (norme E1). En ce qui concerne cette méthode, le rayonnement lumineux incident est une lumière diffuse fournie par une sphère intégrante et hautement réfléchissante. Le rayonnement lumineux réfléchi est recueilli de la même façon que dans la méthode TAPPI. Les coordonnées de couleur quant à elles sont mesurées selon la norme E5 de l'ATCPP.

2.1.4 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de blancheur et de coordonnées de couleur sont les mesures acceptées par l'industrie; ces mesures donnent une valeur globale de l'effet du blanchiment mais aucune indication sur la nature des chromophores transformés par les agents de blanchiment. Pour combler cette lacune, la spectroscopie UV-Visible est une méthode efficace [11]. Par la spectroscopie UV-Visible, il est possible de déterminer quels sont les changements survenus lors du blanchiment, car les structures chromophoriques majeures contenues dans la lignine absorbent la lumière à différentes longueurs d'onde, principa-

lement entre 300 et 500 nm [11]. La relation existant entre la réflectance observable et la concentration en chromophores est complexe. Pour des échantillons d'épaisseur infinie, ces deux quantités sont reliées par la fonction de rémission de Kubelka-Munk $F(R_\infty) = K/S$ décrite par l'équation 2.6. Les spectres UV-Visible d'absorption sont calculés à partir de mesure de réflectance diffuse utilisant les équations de Kubelka-Munk 2.4, 2.5 et 2.6 [11].

$$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_w + w}{wR_0} + R_w \quad \text{Équation 2.4}$$

$$S = \frac{1}{b} \left(\frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \right) \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty R_0} \right) \right] \quad \text{Équation 2.5}$$

$$K = S \left[\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \right] \quad \text{Équation 2.6}$$

K et S sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion de la lumière, R_∞ est la réflectance d'une feuille épaisse, R_w la réflectance d'une feuille mince (10 g/m^2) sur fond blanc (en Téflon) de réflectance w connue, R_0 la réflectance d'une feuille mince sur fond noir (corps noir), et b le grammage de la feuille mince. À partir de ces équations, il est possible d'obtenir une courbe du coefficient d'absorption (K) en fonction des longueurs d'onde. Ainsi, sur des spectres de différence qui montrent les coefficients d'absorption de la lumière en fonction des longueurs d'onde, il est relativement aisé de déterminer quels types de structures ont été modifiés au cours du blanchiment.

Le spectre de différence est obtenu en soustrayant le spectre de K_{abs} de la feuille blanchie de celui obtenu à l'aide d'une feuille de contrôle écrue. Ces valeurs de K_{abs} sont calculées à partir de spectre de réflectance des échantillons comme illustré à la figure 2.2. Cette méthode est aussi valide pour l'étude de réversion. La figure 2.3 illustre un spectre de ΔK en fonction des longueurs d'onde. Étant donné que la valeur de K_{abs} est reliée à la concentration de chromophores présents [11], cette méthode permet de déterminer l'étendue de la réaction en termes de groupements fonctionnels consommés par l'agent de

blanchiment. De plus, cette méthode permet d'évaluer la cinétique des réactions de réversion de blancheur. La cinétique est déterminée par la mesure des spectres d'absorbance pour différents temps d'irradiation et l'analyse de l'évolution du coefficient d'absorption en fonction du temps d'irradiation d'une longueur d'onde précise.

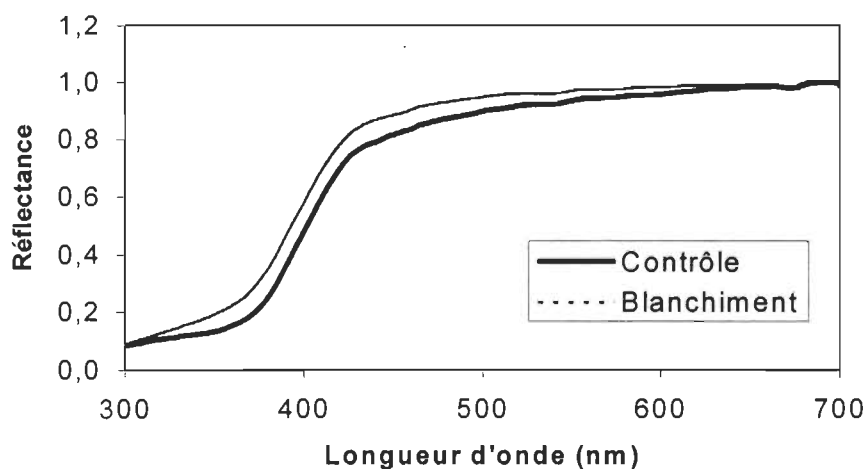


Figure 2.2 Spectre de réflectance

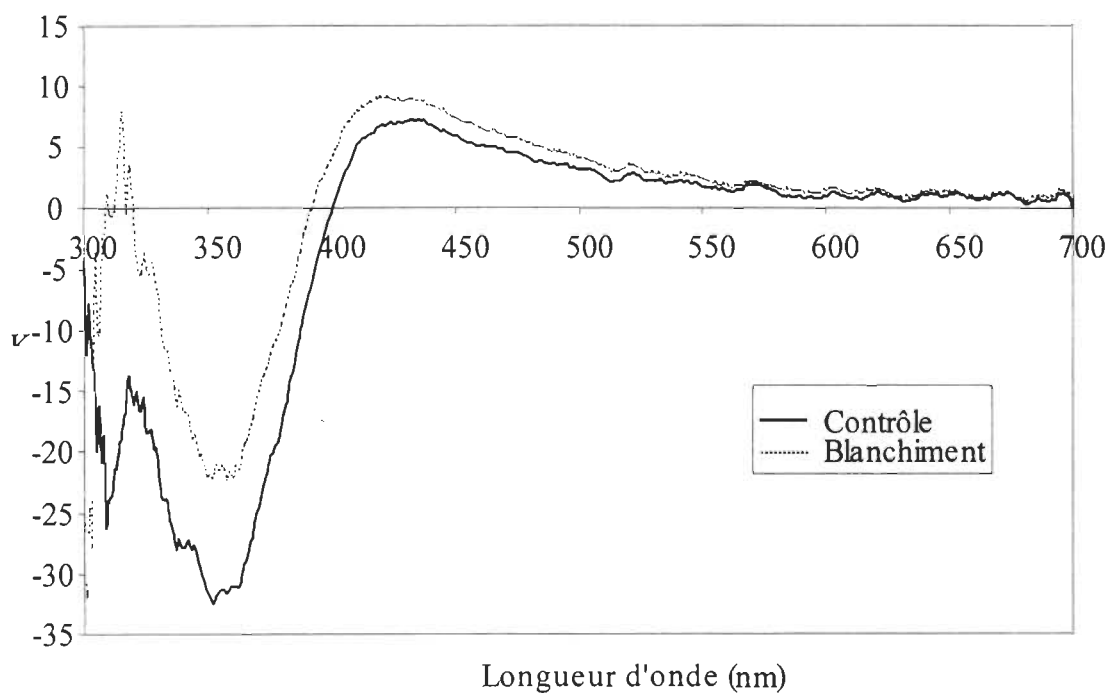


Figure 2.3 Spectre de différence

2.2 Le blanchiment

2.2.1 Les pâtes à haut rendement et le blanchiment

Les pâtes à haut rendement englobent les pâtes mécaniques, thermomécaniques et chimiothermomécaniques. Ces pâtes, dont le rendement est supérieur à 90 %, contiennent pour l'essentiel, tous les constituants du bois, soit la lignine (25-30 %), les hémicelluloses (25-30 %), la cellulose (40-50 %) et des tannins, des acides résineux et des substances colorées en faibles quantités (1-5 %). La cellulose, substance cristalline blanche, est le principal constituant des fibres. Une grande partie des caractéristiques mécaniques des pâtes lui est due. La lignine est un polymère de haut poids moléculaire qui contient un grand nombre de groupements fonctionnels responsables de sa coloration [2]. Parmi ces groupements fonctionnels dit «chromophores», on retrouve notamment des fonctions phénoliques, des doubles liaisons, des fonctions carbonylées et des structures aldéhydiques-éthyléniques telle la coniféraldéhyde montrée à la figure 2.4. La coniféraldéhyde est reconnue pour être le groupement majeur responsable de la couleur naturelle de la lignine [12]. En général, ces structures ne sont pas colorées, mais une très grande possibilité de conjugaison des structures de la lignine la rend chromophorique. Donc, la lignine est le principal constituant responsable de 35 à 60 % de la coloration de la pâte [3].

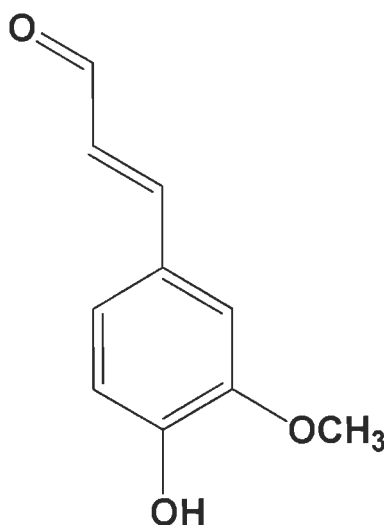


Figure 2.4 Coniféraldéhyde

Il est possible d'augmenter la blancheur d'une telle pâte. Ceci peut se faire selon deux méthodes, soit par l'enlèvement de la lignine ou par la modification des groupements chromophores qu'elle contient. La première méthode concerne les pâtes chimiques et la deuxième, les pâtes à haut rendement. Le blanchiment des pâtes mécaniques consiste à attaquer les groupements chromophores sans solubiliser la lignine ni attaquer la cellulose. Ces pâtes sont alors blanchies par des traitements oxydants ou réducteurs. Ces traitements consistent à attaquer de façon localisée les groupements chromophores avec des agents oxydants ou réducteurs. Pour un meilleur gain de blancheur, une combinaison de traitement oxydant et réducteur peut être aussi réalisée. Cependant, ces pâtes ont une faible stabilité de blancheur et une tendance au jaunissement qui limitent leur utilisation pour de nombreux types de papier.

2.2.2 Le blanchiment oxydant

Le blanchiment oxydant des pâtes mécaniques a été introduit dans l'industrie plus tard que le blanchiment réducteur. L'agent de blanchiment le plus utilisé dans l'industrie d'aujourd'hui pour le blanchiment oxydant est le peroxyde d'hydrogène [3,13]. Ce type de blanchiment possède plusieurs avantages par rapport au blanchiment réducteur. D'abord, le gain de blancheur obtenu peut être très supérieur à celui obtenu avec un agent réducteur et le problème de corrosion est beaucoup moindre. Ce problème de corrosion sera traité à la section 2.2.3.1. Plusieurs agents oxydants ont été essayés pour le blanchiment des pâtes mécaniques mais le peroxyde est le seul utilisé dans le blanchiment industriel.

2.2.2.1 Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

En milieu aqueux, le peroxyde se dissocie pour former l'ion perhydroxyle OOH⁻ qui est l'ion actif du blanchiment [3,12,13 pour toute la section 2.2.2.1].



La présence de l'ion perhydroxyle est grandement influencée par la température et l'alcalinité du milieu. La figure 2.5 démontre bien ce phénomène.

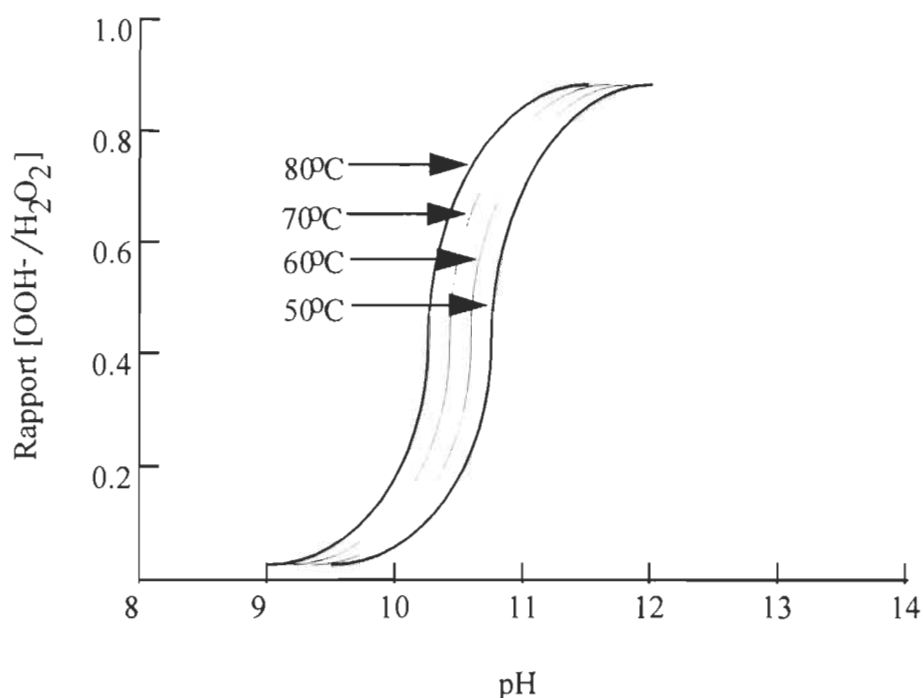
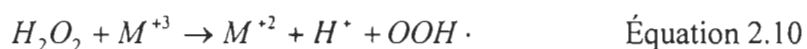
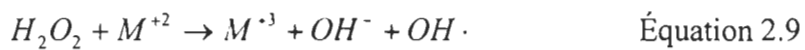


Figure 2.5 Dissociation de peroxyde d'hydrogène en fonction du pH et de la température [13]

La dissociation du peroxyde en milieu alcalin est illustrée à l'équation 2.8. Le peroxyde d'hydrogène doit être utilisé dans des conditions alcalines afin de favoriser et d'augmenter la concentration en ions perhydroxyles.

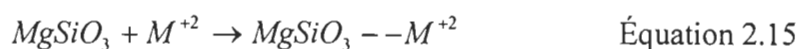
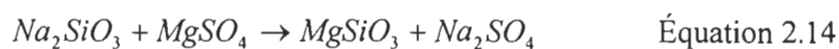


La présence de métaux de transition dans la pâte et/ou dans l'eau provoque également des réactions de décomposition du peroxyde. Les équations 2.9 à 2.13 montrent des réactions proposées par la littérature pour la décomposition catalytique du peroxyde.





Les ions métalliques doivent être chélatés dans la mesure du possible. L'addition de sulfate de magnésium ($MgSO_4$) ou sel d'Epsom et de silicate de sodium (Na_2SiO_3) permet cette chélation et ainsi retarde la décomposition du peroxyde. Ces deux produits réagissent pour former un colloïde de silicate de magnésium (éq. 2.14 et 2.15) qui est l'agent chélatant.



La présence du silicate a un double effet car, en plus d'aider à chélater les métaux, il sert d'agent tampon et permet ainsi de maintenir le pH à un niveau assez élevé pour favoriser la formation de l'ion perhydroxyle. De plus, afin de minimiser encore plus les réactions du peroxyde avec les métaux, le plus souvent, la pâte est traitée avec un agent chélatant avant le blanchiment. Les agents les plus utilisés sont le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) et le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA). Ces agents forment des complexes solubles avec les métaux qu'il est aisé d'éliminer par lavage de la pâte.

À la suite du blanchiment, la liqueur de blanchiment doit être neutralisée et ce, afin de minimiser le noircissement alcalin. Le pH de la suspension est abaissé à environ 5.5 avec du métabisulfite de sodium pour le blanchiment en laboratoire et avec du dioxyde de soufre pour le blanchiment en usine. Le métabisulfite de sodium et le dioxyde de soufre, en plus d'abaisser le pH, servent à arrêter la réaction du peroxyde avec la pâte (alors que si l'on désire seulement abaisser le pH sans neutraliser le peroxyde il faut utiliser de l'acide sulfurique).

L'oxydation par l'ion perhydroxyle porte principalement sur les chaînes latérales carbonylées de la lignine et la formation de quinones par oxydation des noyaux phénoliques

est difficilement évitée dans les conditions habituelles de blanchiment [12]. Un exemple de réaction du peroxyde avec la lignine est illustré à la figure 2.6.

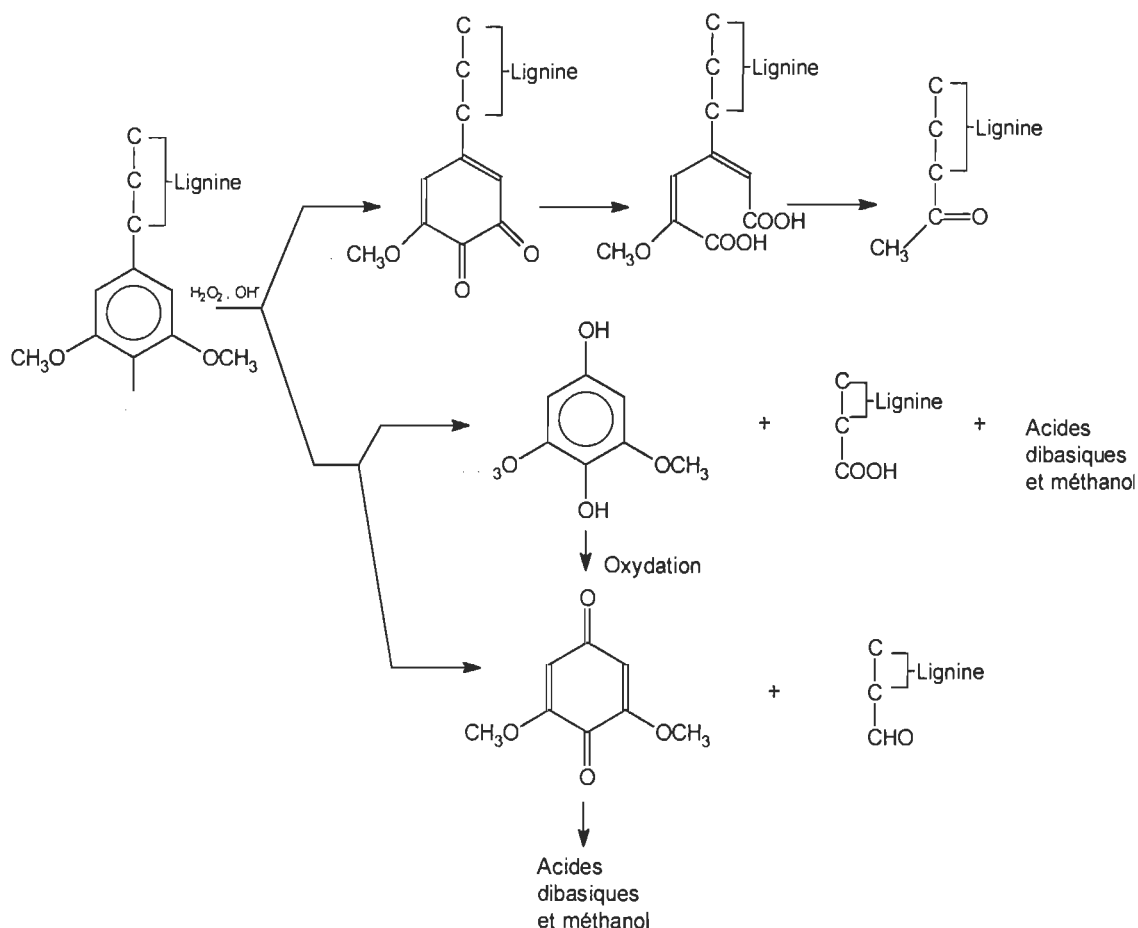


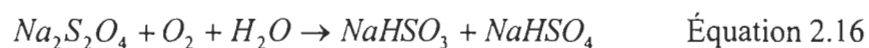
Figure 2.6 Oxydation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène [13]

2.2.3 Le blanchiment réducteur

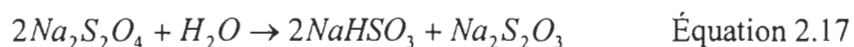
Le premier produit chimique utilisé pour le blanchiment réducteur fut le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$). Sa première utilisation remonte à aussi loin que le XIX^e siècle. Ensuite, l'utilisation de l'hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) a fait son apparition, avec un pouvoir blanchissant meilleur que celui du bisulfite [13]. Enfin, il y a aussi le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) qui est un agent réducteur très puissant mais qui n'est que très peu utilisé et l'une des causes majeures est son coût élevé. Sa seule utilisation est sous forme d'une solution commercialisée sous le nom de « Borol » qui réagit avec une solution aqueuse de bioxyde de soufre pour produire de l'hydrosulfite [3].

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

De nos jours, le blanchiment réducteur est surtout utilisé dans le domaine de la production de papier journal car il permet l'obtention de faibles gains de blancheur, ce qui est recherché pour ce type de production. L'hydrosulfite qui est l'agent le plus répandu dans le blanchiment réducteur industriel est un agent très réactif envers l'oxygène ce qui est son principal problème [14]. L'hydrosulfite réagit avec l'oxygène pour former du bisulfite et du bisulfate de sodium tel que démontré à l'équation 2.16.



Afin d'éviter cette réaction, la manipulation et l'entreposage de l'hydrosulfite nécessitent beaucoup de précautions. Par contre, dans des conditions anaérobiques, l'hydrosulfite se décompose pour former des thiosulfates (éq. 2.17) qui sont, en milieu acide, source de corrosion des équipements d'acier [15].



Ce problème est maintenant partiellement réglé par l'arrivée de nouveaux aciers inoxydables. Malgré tout, il demeure que les gains de blancheur obtenus par le blanchiment à l'hydrosulfite ne sont jamais aussi importants que ceux obtenus par un blanchiment au peroxyde d'hydrogène [16].

Les espèces réductrices qui agissent sur les chromophores de la lignine lors d'un blanchiment à l'hydrosulfite sont les ions $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ et HS_2O_4^- . L'hydrosulfite attaque préférentiellement les quinones méthoxyliques et les carbonyles. Ces fonctions carbonyles sont réduites en leurs fonctions alcools correspondantes par l'hydrosulfite [3]. La figure 2.7 montre un exemple de réduction des groupements chromophores de la lignine par l'hydrosulfite.

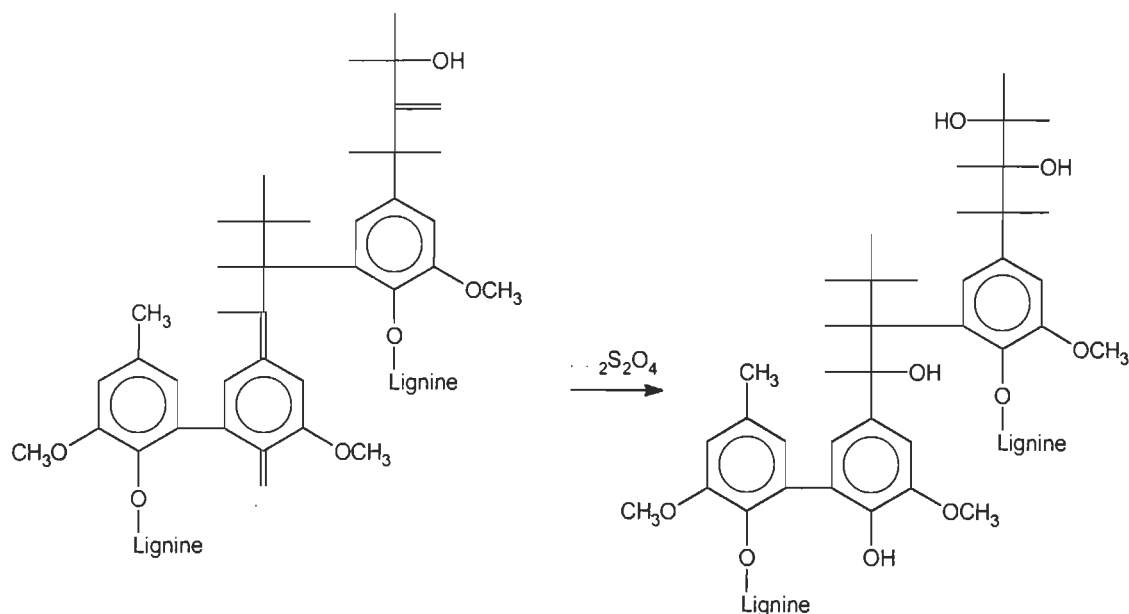


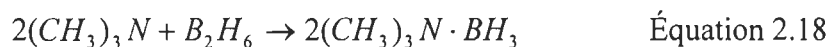
Figure 2.7 Réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium
[10]

2.3 Les boranamines

Afin de mieux comprendre le choix des boranamines comme agent de blanchiment réducteur, il est nécessaire de connaître leurs propriétés ainsi que leurs utilisations dans le domaine de la chimie organique.

2.3.1 Propriétés et utilisations des boranamines

Les boranamines sont des agents réducteurs très sélectifs des aldéhydes et des cétones [17, 18, 19, 20, 21]. Le premier complexe boranamine fut préparé en 1937 par Schlesinger et Burg par la réaction directe du diborane avec la triméthylamine [17,21].

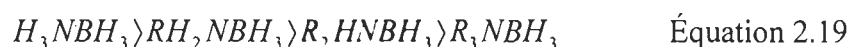


En général, des complexes boranamines stables vont se former si le pK_a de l'amine est à l'intérieur ou au-dessus de l'intervalle de pK_a 5,0-5,5. En d'autres mots, l'ammoniac aussi bien que la plupart des amines primaires, secondaires et tertiaires aliphatiques peuvent former des complexes boranamines (tableau 2.1) [17].

Tableau 2.1 Valeurs de pK_a de certaines amines [22,23]

| | |
|-------------------------|-------|
| Ammoniac | 9,26 |
| Triméthylamine | 9,74 |
| Isopropylamine | 10,60 |
| Méthylamine | 10,64 |
| Éthylamine | 10,64 |
| Diméthylamine | 10,72 |
| Triéthylamine | 10,76 |
| <i>tert</i> -butylamine | 10,83 |
| Diéthylamine | 10,99 |

La majorité des boranamines aliphatiques sont des solides cristallins blancs qui sont indéfiniment stables à la température ambiante et pratiquement pas affectés par l'air et l'humidité [17,21]. Les boranamines primaires et secondaires qui possèdent au moins un hydrogène lié à l'azote sont thermiquement instables au-dessus de 70°C. Par contre, il y a des exceptions comme la borane *tert*-butylamine qui est stable jusqu'à son point de fusion (95°C) et la borane diméthylamine qui est stable jusqu'à 110 °C. Les boranamines aliphatiques sont solubles et non réactifs dans une large gamme de solvants protiques et aprotiques incluant l'eau, le méthanol, l'éther, le THF et le toluène. Elles réagissent avec les solvants acides carboxyliques pour libérer de l'hydrogène. L'hydrolyse des boranamines a lieu en milieu acide à différentes concentrations selon la stabilité du complexe et généralement suit l'ordre [17,21]:



Les habiletés de réduction des boranamines sont tempérées à comparer aux boranes et borohydrures. En terme de pouvoir réducteur, elles se situent entre l'électrophile diborane et le nucléophile complexe de borohydure [19]. Règle générale, plus bas est le pK_a de l'amine complexée, plus fort est le pouvoir réducteur [17]. Ainsi une plage de capacité de réduction peut être obtenue pour différentes amines [18]. Pour les boranamines aliphatiques, l'habileté réductrice diminue avec la substitution alkyle dans l'ordre mentionné précédemment [17,21].

Les boranamines réduisent les aldéhydes, les cétones et les chlorures d'acides en leurs alcools correspondants et ils réduisent aussi les quinones. La vitesse de réaction aug-

mente avec l'acidité du milieu réactionnel lorsqu'ils réduisent les aldéhydes et les cétones [17,18,19,21,24,25,26,27]. Certaines données expérimentales ont menées à l'équation suivante pour ce qui est de la vitesse de réaction des boranamines avec des aldéhydes et des cétones [24,27].

$$\frac{-d[\text{boranamine}]}{dt} = [\text{boranamine}][\text{R-C(O)-R'}](k_1 + k_2[\text{H}^+]) \quad \text{Équation 2.20}$$

Pour obtenir cette équation, la vitesse de consommation de la boranamine a été suivie par iodométrie et s'est révélée être de premier ordre avec la boranamine. La variation de la vitesse de changement de la concentration en carbonyle a révélé une dépendance de premier ordre avec la concentration en carbonyle. Pour un système donné, au dessus d'une certaine concentration en ions hydrogène, la vitesse varie linéairement avec la concentration en ions $[\text{H}^+]$. En divisant la vitesse de pseudo-premier ordre de la disparition du carbonyle par la concentration en boranamine, cela donne une constante k qui égale $k_1 + k_2[\text{H}^+]$.

Des études mécanistiques ont indiqué que la réduction se produit selon deux chemins, un indépendant, et l'autre, de premier ordre avec la concentration en ions hydrogènes. La réduction d'une cétone en milieu alcalin passe d'abord par la formation lente d'un complexe borane-cétone suivi par un rapide transfert d'hydrure intramoléculaire. En milieu acide, l'étape limitante implique l'attaque de la boranamine directement sur le groupement carbonyle protoné dont la création est rapide [17,21]. La réduction d'un carbonyle via le chemin acide-indépendant, selon la littérature [24,25,26], semble passer par la formation d'un état de transition « Four-center » comme illustré à la figure 2.8. Encore selon la même littérature, il semble n'y avoir aucune évidence pour ou contre le bris de la liaison bore – azote. Par contre, si ce lien n'est pas brisé lors de l'étape déterminante, il doit l'être rapidement après si l'isopropoxyborane est formé comme intermédiaire de réaction.

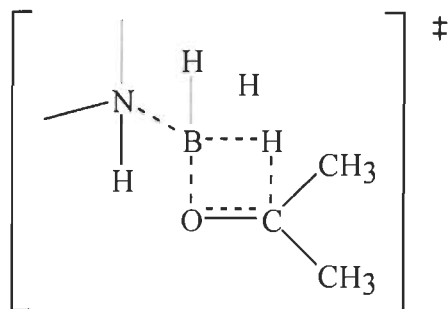


Figure 2.8 État de transition lors de la réduction d'un carbonyle par une boranamine [24]

Les boranamines sont surtout utilisées en synthèse organique comme agent réducteur de groupements carbonyles et même comme agent d'hydroboration d'alcènes très polarisés [17,19]. Au niveau industriel, les boranamines sont utilisées comme agent stabilisant dans la formulation de certains polymères. Elles peuvent être utilisées comme additif dans les essences diesel, aussi bien que dans des procédés photographiques et comme catalyseur de polymérisation de polyester [21].

2.3.2 Utilisation dans le blanchiment

Comme la lignine est une composante importante des pâtes à haut rendement et qu'elle possède un nombre très important de groupements carbonyles, il est opportun d'utiliser les boranamines afin d'attaquer ces groupements chromophores. Selon la littérature [18], la réduction du benzaldéhyde par les boranamines produit du phénylméthanol et non pas du phénol. Ceci est intéressant car les phénols sont impliqués dans le jaunissement photochimique du papier alors que le phénylméthanol ne l'est pas. De cette façon, les boranamines devraient stabiliser la blancheur des pâtes blanchies par celles-ci.

Une étude récente effectuée par Pedneault *et coll.* [4,5,6,7] a démontré que certaines boranamines peuvent efficacement réduire les groupements aldéhydes de la lignine. Les résultats montrent que les boranamines employées, le borane ammoniac et le borane *tert*-butylamine (fig. 2.9), peuvent toutes deux blanchir efficacement la pâte. En effet, les résultats obtenus (blancheur ISO) sont même supérieurs à ceux obtenus avec l'hydrosulfite sous conditions standards d'utilisation (charge 1 %, 60 °C). Ces boranamines peuvent être efficacement utilisées à n'importe quel pH entre 4 et 10, mais les pH acides

donnent les meilleurs gains de blancheur. De plus, dans tous les cas étudiés, le pH final observé après réaction des boranamines était d'environ 8. La réduction de la coordonnée de couleur CIE b^* est plus importante pour les boranamines que pour l'hydrosulfite à charge identique.

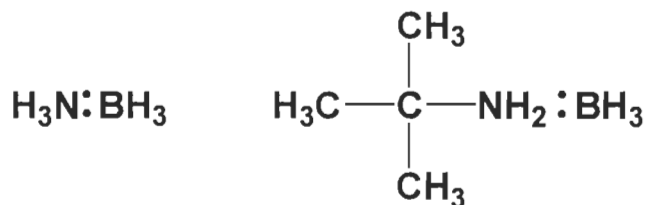


Figure 2.9 Borane-ammoniac et Borane *tert*-butylamine

Les deux boranamines furent aussi utilisées dans un blanchiment séquentiel en deux stades avec le peroxyde d'hydrogène. Les conditions utilisées étaient les conditions optimales obtenues par design expérimental. Les meilleurs gains de blancheur furent observés lorsque les boranamines furent utilisées lors du second stade de blanchiment.

Lors de tous les blanchiments à l'aide des boranamines, aucun effet néfaste ne fut observé sur les propriétés mécaniques. En fait, des augmentations de l'indice d'éclatement pouvant atteindre 4-5 %, des augmentations de l'indice de déchirure de l'ordre de 3-4 %, et même des augmentations de la longueur de rupture pouvant atteindre 5-10 % ont été observées. Ces résultats démontrent que les boranamines n'attaquent pas la matrice cellulosique des fibres.

Pour vérifier la sélectivité de l'attaque des boranamines sur la lignine, une étude spectroscopique fut effectuée [4,5,6,7]. Les coefficients d'absorption de la lumière UV-Visible, K_{abs} , de feuilles minces (environ $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) ont été mesurés en utilisant un accessoire de réflectance diffuse (une sphère intégrante). Cette procédure est bien décrite à la section 2.1.4.

À partir des spectres de différence, tel que montré à la figure 2.10, il fut aisé de constater que la réflectance diffuse dans la région de 350 nm est celle qui est la plus diminuée. Ceci a démontré que les boranamines peuvent efficacement réduire les groupements aldéhydes de la lignine car cette région est généralement attribuée aux structures de type

coniféraldéhyde de la lignine. À titre de comparaison, les cétones aromatiques absorbent vers 325 nm, et les *ortho*-quinones vers 420 nm. Ces spectres prouvent donc la grande sélectivité des boranamines.

Par l'importance de la diminution du coefficient d'absorption de la lumière, $-80 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, il est observable que le rendement de la réaction avec les boranamines est très élevé. Schmidt et Heitner [28] ont aussi démontré que la réduction maximale d'une pâte d'épinière noire à l'aide du borohydrure de sodium permet de diminuer K_{abs} à 350 nm de $-65 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ au mieux. Il est aussi intéressant de constater que la diminution maximale observée à l'aide de l'hydrosulfite est de $-20 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Étant donné qu'aucune augmentation du coefficient d'absorption de la lumière ne fut observée entre 300 et 700 nm, ils ont conclu que les boranamines modifient les chromophores de type coniféraldéhyde en structures qui absorbent la lumière en deçà de 300 nm. Cette région spectrale est extrêmement difficile à étudier à cause de la nature aromatique prononcée de la lignine.

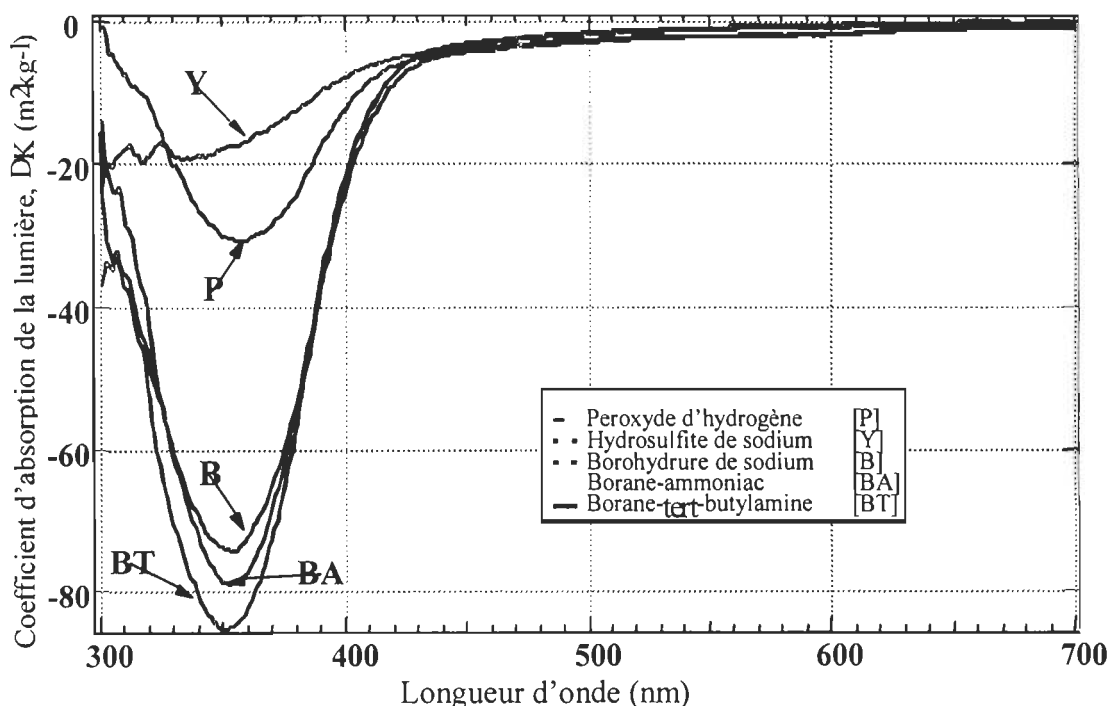


Figure 2.10 Spectres des coefficients d'absorption de la lumière pour divers blanchiments. Spectres de différence ($K_{\text{blanchie}} - K_{\text{contrôle}}$) [4]

La Figure 2.11 montre le spectre de blanchiment obtenu pour un simple stade de borane-*tert*-butylamine, pour un simple stade de peroxyde d'hydrogène, et pour une séquence de deux stades: P/BT. Ces spectres indiquent que les structures oxydées à l'aide du peroxyde ne sont pas réduites par la suite par le stade de borane-*tert*-butylamine car dans la région spectrale comprise entre 440 et 700 nm, le comportement de la séquence P/BT est semblable à celui du stade de peroxyde seul. Tout ceci explique aussi le gain de blancheur supérieur obtenu lors du blanchiment séquentiel.

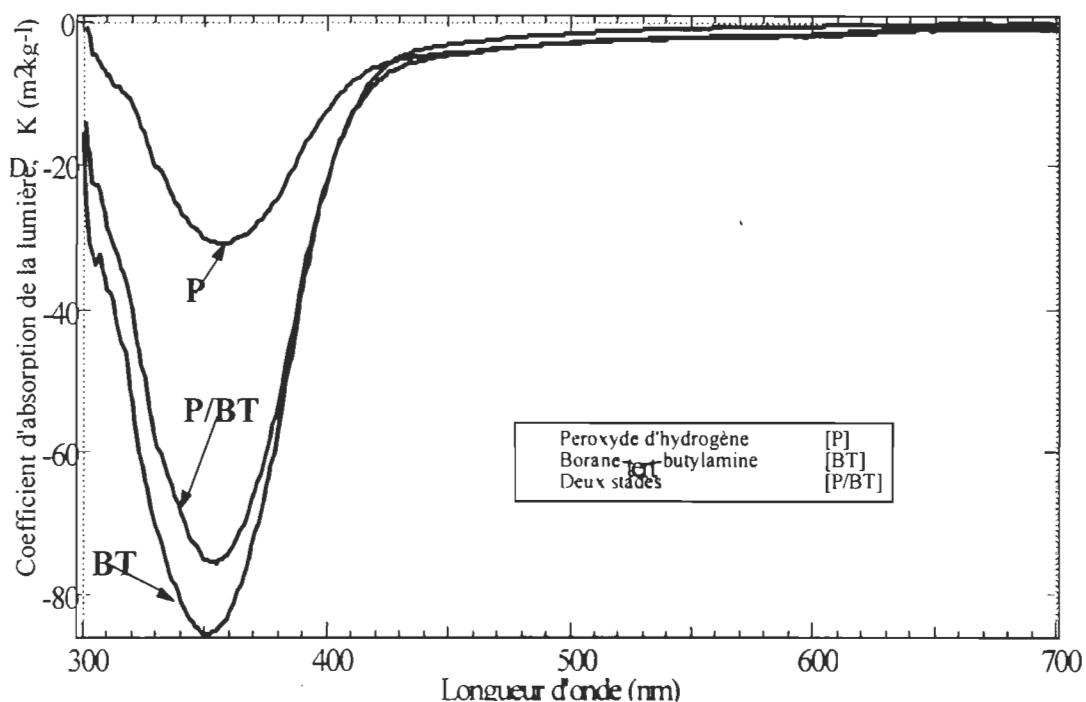


Figure 2.11 Spectres de différence des blanchiments séquentiels [4]

De plus, le comportement des feuilles exposées à la réversion photochimique fut étudié. Cette réversion fut effectuée dans un réacteur photochimique, Rayonet. En ce qui concerne la blancheur, les pâtes blanchies aux boranamines se situent entre les blanchiments à l'hydrosulfite et au peroxyde. Aucune stabilisation supplémentaire de la blancheur ne fut observée par rapport à ce qui est observé avec le borohydrure. En ce qui a trait aux séquences, leur comportement est similaire sinon identique à celui observé pour le blanchiment au peroxyde seul. Donc, dans ce cas non plus, il n'y eut pas de stabilisation supplémentaire de la blancheur.

Concernant la variation de la coordonnée de couleur b^* , une légère amélioration fut observable. En effet, les comportements sont similaires et il n'y a pas de stabilisation supplémentaire de la couleur jaune. Par contre, il est important de constater que tous les blanchiments en présence de boranamines présentent une plus faible valeur initiale de b^* . De plus, dans aucun des cas étudiés, il ne fut possible d'observer une valeur de b^* aussi élevée que celle observée avec le peroxyde pour le même temps de réversion.

En résumé, aucune des boranamines utilisées n'accélère la réversion de blancheur photochimique, même si elles ne la préviennent pas.

2.3.3 Réactions avec composés modèles de la lignine

Le potentiel de blanchiment des boranamines étudiées donne des résultats très prometteurs. Par contre, le blanchiment des pâtes ne permet pas de déterminer les mécanisme de réactions. Pour combler cette lacune, une étude sur les mécanismes de réactions des boranamines avec des composés modèles de la lignine fut réalisée par Pellerin *et coll.* [29]. Les composés modèles utilisés pour cette étude sont illustrés à la figure 2.12. Les réactions ont été conduites à différents pH (4, 7, 10) pour deux températures soit 50 et 70 °C. Les réactions ont été suivies par spectroscopie UV-Visible.

Une réaction intéressante se produit avec le composé modèle CY1 de structure β -O-4 qui représente environ 50 % de la structure du squelette de la lignine connue jusqu'à maintenant [29]. Cette réaction (fig. 2.13) montre que la cétone CY1 est réduite en l'alcool CY2 qui lui ne réagit pas avec la lumière UV ou avec le TBAB selon les résultats obtenus en laboratoire par étude spectroscopique UV-Visible. Ceci prouve que les boranamines n'attaquent pas les structures β -O-4 de la lignine, préservant ainsi l'intégrité structurale de la lignine. Ainsi, le gain de blancheur obtenu par la réduction de structure de type CY1 peut être considéré comme stable. De cette étude, une cinétique de réactions de réduction pour le TBAB a été obtenue. Les cinétiques de réduction montrées à la figure 2.14 peuvent être décrites par une fonction exponentielle simple de type $Abs = k_0 + k_1 e^{-k_2 t}$.

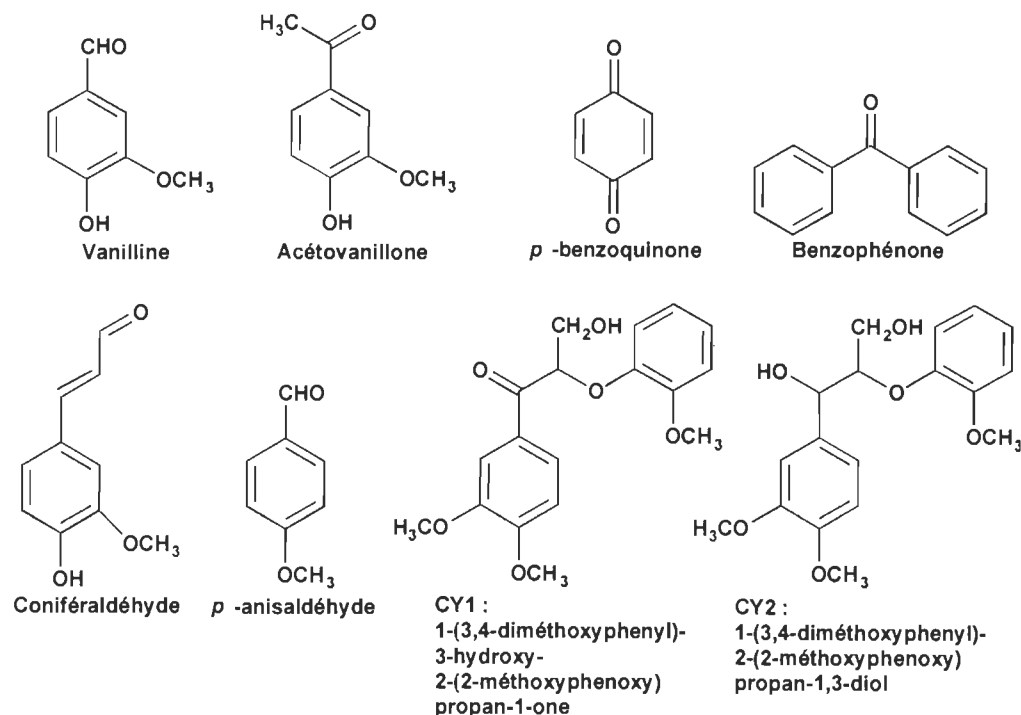


Figure 2.12 Composés modèles de la lignine [29]

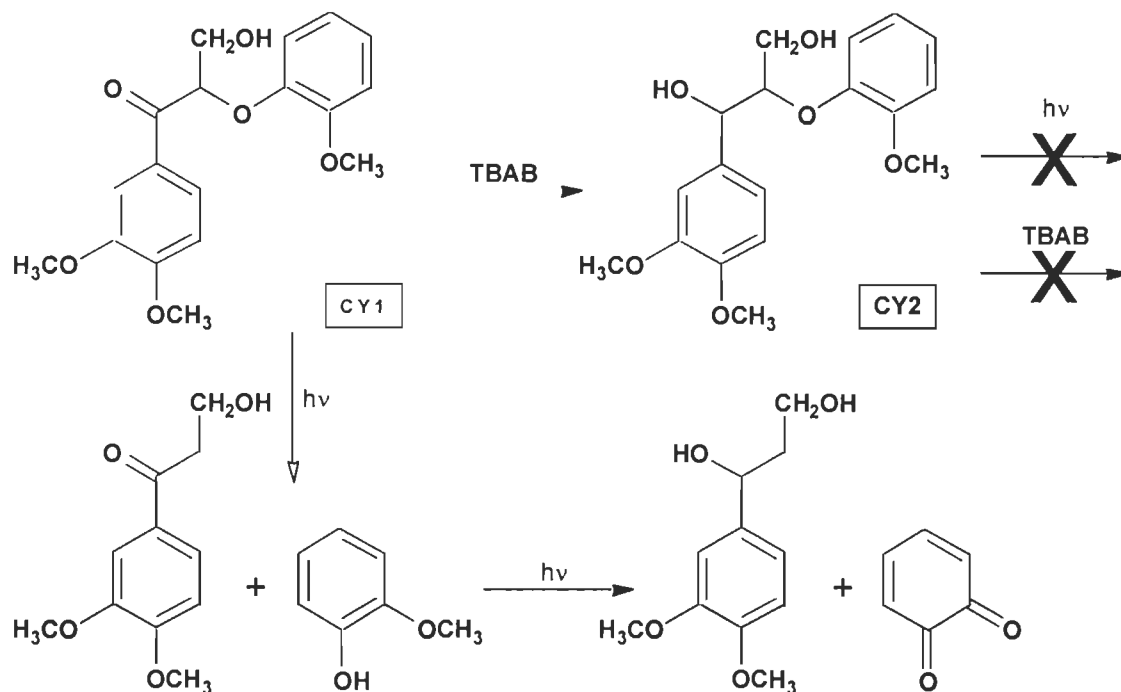


Figure 2.13 Réduction et photoréaction de CY1 et CY2 [29]

Les résultats obtenus pour ces cinétiques sont présentés au tableau 2.1. Il est alors possible de voir que les quinones sont les structures qui réagissent le plus rapidement avec le TBAB. Les aldéhydes sont attaqués sélectivement par rapport aux cétones. Les cétones

aromatiques sont, quant à elles, attaquées seulement si elles sont activées par un groupement électro-attracteur près du carbonyle. Finalement, l'étude spectroscopique antérieure a démontré que les groupements alcools sont inertes envers les réactions de réductions aux boranamines (ce qui est normal car pour réduire un alcool il faut un réducteur beaucoup plus puissant).

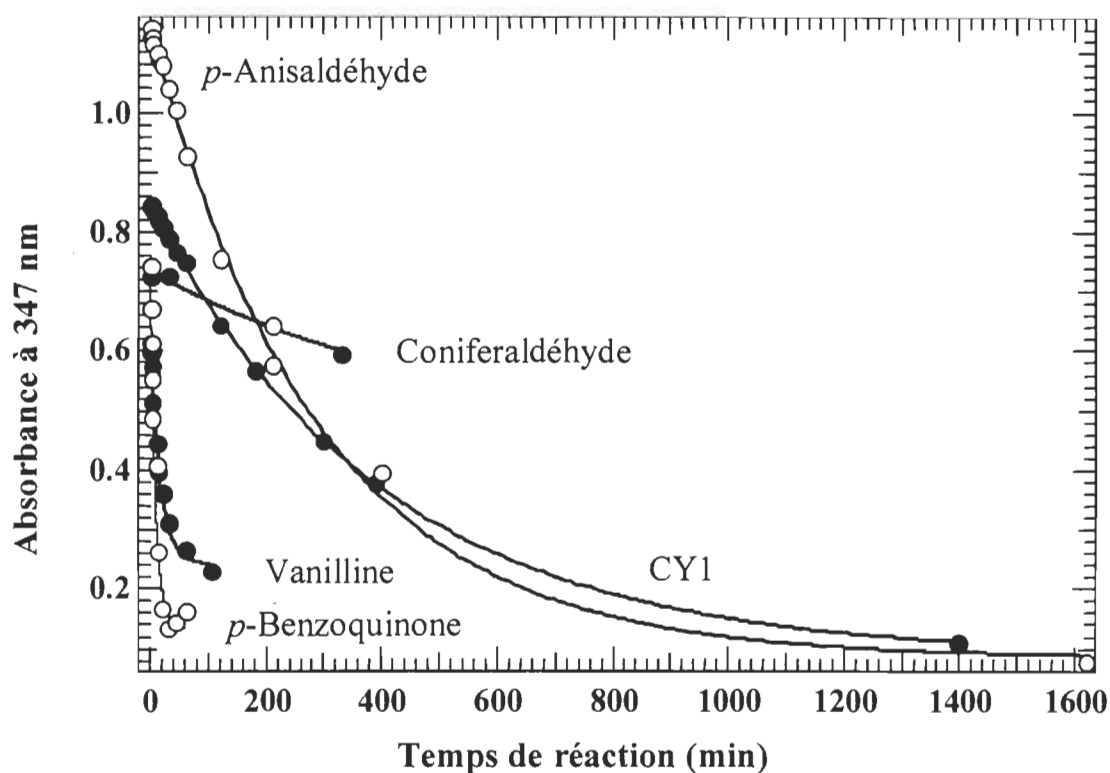


Figure 2.14 Cinétiques de réduction de certains composés modèles - Mesures de la diminution du maximum d'absorption [29]

Tableau 2.2 Résultats de cinétique [29]

| Produit | k_2 (min^{-1}) | Structure |
|------------------------|-----------------------------|--|
| <i>p</i> -benzoquinone | 0,1023 | Quinone |
| Vanilline | 0,0578 | Aldéhyde aromatique |
| <i>p</i> -anisaldéhyde | 0,0034 | Aldéhyde aromatique |
| CY1 | 0,0025 | é attracteur près de cétone aromatique |
| Coniferaldéhyde | 0,0018 | Cétone aromatique α - β insaturée |
| Acétovanillone | ----- | Cétone aromatique |
| Benzophénone | ----- | Cétone aromatique |

Étant donné que le peroxyde d'hydrogène est connu pour attaquer les cétones plus rapidement que les aldéhydes [30], le peroxyde et les boranamines ne compétitionnent pas pour les mêmes chromophores. Ces deux produits peuvent alors être utilisés en stage complémentaire de blanchiment [4,5,6,7,29].

2.4 Borohydrure de sodium activé

Malgré les quelques désavantages à l'utilisation industrielle du borohydrure de sodium comme agent de blanchiment des pâtes à papier, quelques études ont été effectuées à ce sujet. Les études réalisées [10,31] portaient principalement sur le potentiel de blanchiment du borohydrure de sodium sulfuré.

Le borohydrure de sodium est un agent réducteur puissant qui ne peut réduire sélectivement les aldéhydes ou les cétones. Le borohydrure de sodium sulfuré, quant à lui, est un agent réducteur encore plus fort que le borohydrure de sodium. Les études ont démontré que les gains de blancheur obtenus n'apportent pas d'amélioration permettant de justifier une utilisation exhaustive de ce produit dans le domaine du blanchiment des pâtes.

Par contre, dans un article de Maki et *coll.* [32], parut en 1977, il est démontré que le pouvoir réducteur du borohydrure de sodium peut être réduit par la présence de thiols et, ainsi, sa sélectivité pour la réduction des aldéhydes et cétones peut être augmentée. Le complexe borohydrure de sodium – thiol peut réduire sélectivement les aldéhydes et les cétones en leurs alcools correspondants avec des temps de réaction de l'ordre de trente minutes. Cette sélectivité dépend du thiol complexé.

Comme les thiols sont connus pour avoir une certaine efficacité pour le blanchiment des pâtes et surtout pour l'inhibition du jaunissement [33,34,35,36,37], il semble intéressant de vérifier le potentiel de blanchiment du complexe borohydrure – thiol. Surtout de vérifier s'il est possible d'allier le pouvoir blanchissant et inhibiteur des thiols avec la sélectivité du complexe borohydrure – thiol. Étant donné que ce complexe n'est pas disponible commercialement, dans un premier temps, il sera question de sa synthèse. La première synthèse qui sera réalisée sera avec le propanethiol. L'étude sur la sélectivité de

complexe borohydrure – thiol [32] a démontré que, dans le cas du complexe avec l'éthanethiol, la sélectivité dépendait principalement du temps de réaction et que, plus le temps de réaction était court, meilleure était la sélectivité. Nous avons choisi le propa-nethiol, car il était disponible immédiatement et que sa structure était très près de celle de l'éthanethiol. Une fois que le complexe sera synthétisé de façon satisfaisante il pourra être question de blanchiment.

2.5 Plan expérimental d'essai

L'étude des boranamines comme agent de blanchiment implique la détermination de plusieurs paramètres afin d'obtenir une blancheur maximale. L'étude de ces paramètres et de leurs interactions peut être très fastidieuse si une approche par design expérimental n'est pas utilisée. Un design expérimental est normalement utilisé comme une méthode efficace d'identification des facteurs clés, comme une façon de comprendre efficacement les relations qui existent entre les facteurs étudiés et les réponses, comme une méthode pour construire un modèle mathématique reliant les réponses aux facteurs et finalement comme une méthode scientifique pour déterminer les limites d'un modèle. L'approche par design expérimental est aussi un moyen de diminuer le nombre d'expériences à effectuer qui peut se révéler très élevé dans le cas d'un plan factoriel complet. Pour les blanchiments qui seront effectués avec les boranamines, il sera question de l'évaluation de trois ou quatre variables sur trois niveaux ce qui donnent un plan factoriel complet de $3^3 = 27$ ou $3^4 = 81$ expériences.

D'abord et avant tout, il est important de bien définir les variables à étudier, les réponses sur lesquelles ces variables auront une influence ainsi que le nombre de niveaux étudiés pour chacune des variables. L'approche préconisée est un design de type Box-Behnken. Ce type de design est efficace et très souvent utilisé pour l'étude de variables quantitatives comme le temps, la température, la pression, la concentration, etc.

Le design Box-Behnken peut être représenté par un ensemble de points sur un cube comme sur la figure 2.15. Ce design permet l'estimation des effets linéaires, des effets quadratiques et toutes les interactions linéaires entre deux variables. La répétition du

point central du cube permet d'évaluer l'erreur expérimentale. Une autre approche valable est l'approche par design composite centré. Ce design est aussi très efficace et même plus que le design Box-Behnken dans certaine situation. Notre choix s'est porté sur le design Box-Behnken car pour seulement deux expériences de plus, on peut estimer toutes les interactions linéaires simples et doubles. Par contre, un des inconvénients du design Box-Behnken est que lorsque le nombre de facteurs est supérieur à quatre, le design est beaucoup moins efficace, mais ceci n'est pas notre cas.

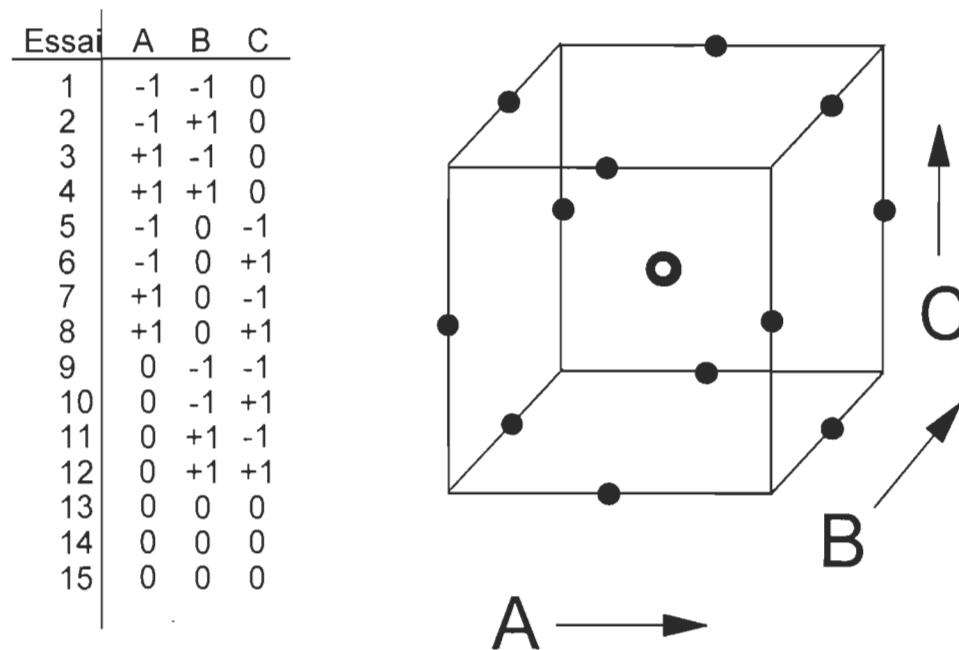


Figure 2.15 Design expérimental Box-Behnken [38]

L'analyse des résultats se fait à l'aide d'un logiciel d'analyse statistique (STATGRAPHICS Plus 3.0 pour Windows) qui permet d'obtenir des équations mathématiques qui modélisent le comportement des résultats obtenus. Ces équations servent à prédire les réponses en fonction des variables indépendantes. Pour que ces équations puissent être utilisées, leurs coefficients de corrélation doivent être le plus près possible de 1 ou -1 selon la pente de la droite de régression, pour que le modèle soit fiable. Lorsque le coefficient est près de 0, les équations ne peuvent être utilisées car il n'y a aucune corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle. Alors que lorsque le coefficient est excellent, cela démontre que le modèle est valable pour la prédiction de la variable dépendante.

Chapitre 3 - Méthodes expérimentales

3.1 Les blanchiments

Le but de ce projet est d'étudier le potentiel de blanchiment de nouvelles boranamines.

Les agents réducteurs expérimentés sont:

- Borane diméthylamine
- Borane triméthylamine

De plus, le borane *tert*-butylamine étudié précédemment sera analysé plus à fond sur divers types de pâtes.

3.1.1 Les pâtes

Les pâtes utilisées pour ce projet sont, d'abord, pour l'étude des nouvelles boranamines, une pâte thermomécanique écrue fait d'un mélange d'épinette noire et de sapin baumier dans une proportion de 3:1 provenant de l'usine Kruger de Trois-Rivières. Les pâtes utilisées pour la poursuite de l'étude sur le TBAB sont les suivantes:

- Pâte chimicothermomécanique écrue 100 % érable (Temcell, Témiscaming)
ISO = 55,52 et $b^* = 14,96$
- Pâte thermomécanique écrue 50:50 épinette – sapin (Kruger, Bromptonville)
ISO = 57,46 et $b^* = 11,57$
- Pâte désencrée 25 % magazines, 75 % journaux (Kruger, Bromptonville)
ISO = 55,16 et $b^* = 5,29$
- Pâte Kraft de résineux semi-blanchie (Wayagamack, Trois-Rivières)
ISO = 69,6 et $b^* = 8,57$; Viscosité = $16.07 \pm 0,02$ cp

3.2 Traitement de la pâte

3.2.1 Le prétraitement de la pâte

Toutes les pâtes utilisées pour les blanchiments furent prétraitées avant utilisation. Le prétraitement consiste en l'ajout d'un agent chélatant, le DTPA (sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique) dont l'effet est d'éliminer les ions métalliques (fer, manganèse, cuivre, etc.) présents dans la pâte. Ce prétraitement se fait par l'addition de 0,4 % de DTPA à la pâte à 3 % de consistance. Cet ajout est suivi par une agitation de quinze minutes à une température de 60 °C. Ensuite, la pâte est pressée, pour en extraire la solution chélatée, jusqu'à une consistance d'environ 22 %. Il est à noter que pour les étapes de prétraitement, de préparation de solutions, de blanchiment et pour la formation des feuilles, de l'eau déminéralisée est utilisée.

3.2.2 Blanchiment aux boranamines

Les liqueurs de blanchiment consistent en des solutions de boranamines soit la borane *tert*-butylamine, diméthylamine et triméthylamine, dont la concentration est de 10 g/L. Les solutions sont préparées à partir des boranamines pures sous forme solide provenant de Aldrich Chemical Company, Inc. (Milwaukee). Les boranamines sont utilisées sans aucune purification. La charge de boranamine ajoutée à la pâte est calculée en fonction d'un pourcentage en poids, c'est-à-dire en gramme de boranamine par gramme de pâte sèche. Les blanchiments se font tous à une consistance de 5 %. Le pH est ajusté à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium (1 N) et d'acide sulfurique (1 N). Les blanchiments se font dans des sacs de polypropylène pour être placés dans un bain thermostaté à la température désirée pour les temps requis. Après le blanchiment, la pâte est diluée à 1% puis, filtrée jusqu'à une consistance d'environ 20 %. Par la suite, la pâte est conservée pour la fabrication des feuilles.

3.2.3 Blanchiment au peroxyde

Pour le blanchiment au peroxyde, une liqueur de blanchiment doit être préparée. Pour la liqueur, il faut placer dans un bécher 3.00 % de silicate de sodium (Na_2SiO_3), 0,05 % de

sulfate de magnésium et 1,63 % d'hydroxyde de sodium (NaOH). Juste avant l'ajout à la pâte, 2 % de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté à la liqueur. Tous les pourcentages exprimés ici sont par rapport au poids de la pâte sèche. La pâte et la liqueur sont bien mélangées dans un sac en polypropylène. Le pH initial de la pâte doit être dans l'intervalle 11,0-11,3 et la température de blanchiment est de 70 °C pour un temps de rétention de 120 minutes. Lorsque le temps de rétention est écoulé, le pH de la pâte est ramené à 5,5 afin de neutraliser et éliminer le peroxyde résiduel. La neutralisation se fait après avoir dilué la pâte à 1 %. Le blanchiment se termine par une filtration et la pâte est réservée pour la fabrication des feuilles. La solution concentrée de peroxyde est dosée selon la norme J16 de l'ATCPP. Le blanchiment au peroxyde peut être utilisé pour fin de comparaison ou en blanchiment séquentiel.

3.2.4 Blanchiment en deux stades

Dans le but de mieux comprendre et étudier le potentiel de blanchiment des boranamines, nous étudierons leurs effets lors de blanchiment séquentiel avec le peroxyde d'hydrogène. Les séquences qui seront étudiées seront DMAB/P, P/DMAB, TMAB/P et P/TMAB. Le blanchiment au peroxyde s'effectuera dans les conditions décrites précédemment. Pour ce qui est du blanchiment aux boranamines, il sera effectué dans les conditions optimales déterminées par le design expérimental. Il est à noter que le but de ces blanchiments séquentiels n'est pas l'optimisation des conditions.

3.3 Plan expérimental

Dans le but d'étudier et d'optimiser les variables indépendantes sur les blanchiments expérimentés, nous avons utilisé une approche par design expérimental: le modèle choisi est de type Box-Behnken. Les trois variables indépendantes étudiées sont le pH, le temps de rétention ainsi que la charge d'agent réducteur ajoutée. Le tableau 3.1 illustre les conditions et les valeurs codées correspondantes.

Tableau 3.1 Conditions et valeurs correspondantes

| pH | Temps (min) | Charge (%) | Valeur codée |
|----|-------------|------------|--------------|
| 2 | 30 | 0,5 | -1 |
| 4 | 60 | 1,0 | 0 |
| 6 | 90 | 1,5 | +1 |

Ce tableau sert d'interprétation au tableau 3.2 qui illustre le plan expérimental. Les valeurs codées entre -1 et +1 sont utilisées afin d'éliminer le poids de la valeur réelle des variables indépendantes lors de l'analyse statistique puisque $(-1)^2=(+1)^2$. À partir de ce plan nous pouvons remarquer qu'il y a trois expérimentations qui ont des conditions identiques. Ces trois points sont la répétition du point central de la représentation cubique du design (figure 2.15). Cette répétition permet d'estimer l'erreur expérimentale et de déterminer les effets ou interactions qui pourraient être significatifs. Les réponses ou variables dépendantes étudiées sont la blancheur ISO et la coordonnée de couleur b^* , alors que les variables indépendantes sont le pH, la charge et le temps de réaction. Afin de réduire les erreurs systématiques, les essais sont effectués dans un ordre aléatoire.

Tableau 3.2 Illustration du plan expérimental

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

3.4 Fabrication des feuilles et propriétés du papier

3.4.1 Fabrication des feuilles

Les feuilles servant aux mesures des propriétés optiques et mécaniques sont formées sur une formette anglaise standard selon la norme C.5. de l'ATCPP. Cette série de feuilles se compose de cinq feuilles de 1,2 g secs et de deux feuilles de 4,0 g secs. De plus, trois feuilles de 0,2 g sont fabriquées pour l'analyse cinétique de réversion de blancheur. Toutes les feuilles sont entreposées et conditionnées selon la norme A.4. de l'ATCPP.

3.4.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques mesurées sont la blancheur ISO et les coordonnées de couleur CIE L*, a*, b*. Les propriétés optiques sont mesurées sur les feuilles de 4 g à l'aide d'un appareil Technibrite™ Micro modèle TB-1C de la compagnie Technidyne Corporation (Indiana, USA).

3.4.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques mesurées sont la longueur de rupture, la résistance à la déchirure et la résistance à l'éclatement. Ces propriétés furent mesurées selon les normes D.7H, D.8 et D.9 de l'ATCPP.

3.5 Cinétique de réversion

En plus de vérifier le potentiel de blanchiment des boranamines, nous allons vérifier leurs effets sur la réversion de blancheur. Dans un premier temps, nous ferons une estimation générale de la réversion de blancheur produite sur les feuilles servant à la mesure de la blancheur. Le vieillissement accéléré du papier se fait avec un réacteur photochimique Rayonet (Southern New England Ultraviolet Co., Hamden, Connecticut) utilisant des lampes RPR-3500 Å. Ces lampes ont une puissance de 24 watts entre 300 et 420 nm centrée à 350 nm et un flux de $1 \text{ à } 5 \times 10^{16} \text{ photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tous les échantillons sont irradiés en même temps en les plaçant sur un cylindre tournant dont la distance entre la surface et les lampes est constante, permettant une irradiation uniforme. Ces feuilles

seront exposées aux ultraviolets pour une période d'une heure puis, la blancheur sera mesurée à nouveau. Le pourcentage de perte de blancheur est calculé selon:

$$\%PB = 100 \times \frac{ISO_{CTRL} - ISO_{X_UV}}{ISO_{CTRL} - ISO_{CTRL_UV}} \quad \text{Équation 3.1}$$

Dans cette équation, ISO_{CTRL} signifie la blancheur de la feuille de contrôle, ISO_{X_UV} signifie la blancheur de la feuille blanchie après irradiation et ISO_{CTRL_UV} la blancheur du contrôle après irradiation. L'étude de la cinétique de réversion quant à elle se fait par spectroscopie UV-Visible sur des feuilles minces. Les feuilles minces sont aussi exposées aux lampes du réacteur photochimique. Les mesures spectroscopiques sont faites à l'aide d'un appareil Varian, modèle Cary-3, dans la région ultraviolet – visible. Les spectres sont enregistrés sur le spectrophotomètre qui est équipé d'une sphère intégrante qui permet de prendre les mesures de réflectance diffuse des feuilles minces. Les spectres UV-Visible d'absorption sont calculés à partir des mesures de réflectance diffuse utilisant les équations de Kubelka-Munk comme décrit précédemment. Les spectres sont mesurés entre 300 et 700 nanomètres sur fond blanc (halon) et sur fond noir de réflectance connue (0,4 %).

3.6 Synthèse du borohydrure de sodium activé

La façon de procéder pour la synthèse du complexe borohydrure – thiol est décrite dans la littérature [32]. Dans notre cas, la synthèse se fait par réaction du borohydrure de sodium avec du propanethiol dans une proportion de 1:2. La réaction se produit dans du tétrahydrofurane anhydre à reflux pour 2 à 3 heures pour être par la suite refroidi. Afin de vérifier que la réaction a bien eu lieu, un spectre FT-IR sera pris. Une fois le complexe isolé et caractérisé, il sera possible d'étudier son potentiel de blanchiment.

Chapitre 4 - Résultats

4.1 Présentation des résultats

Au cours de ce chapitre il sera question des résultats obtenus pour les différentes expériences effectuées pour atteindre les objectifs de ce projet. D'abord nous passerons en revue les résultats des études portant sur l'évaluation du potentiel de blanchiment du borane diméthylamine et du borane triméthylamine. Ensuite les résultats des blanchiments au borane *tert*-butylamine sur différentes pâtes seront discutés.

4.2 Blanchiment aux boranamines

Cette section traite des résultats des blanchiments en un stade sur une pâte thermomécanique de résineux à l'aide du borane diméthylamine et du borane triméthylamine.

- Pâte thermomécanique écrue 50:50 épinette – sapin (Kruger, Bromptonville)
ISO = 57,46 et $b^* = 11,57$

Les résultats de chaque produit seront divisés en deux, d'abord il sera question des résultats obtenus en accord avec le design expérimental utilisé et ensuite il sera question des meilleures conditions à appliquer et du potentiel de blanchiment en tant que tel.

4.2.1 Blanchiment au Borane diméthylamine (DMAB)

4.2.1.1 Détermination des conditions expérimentales

Le plan expérimental utilisé pour l'étude du DMAB portait sur les variables de pH (2, 4, 6), de charge appliquée (0,5; 1,0; 1,5 %) et de temps de réaction (30, 60, 90 min). Les trois pH étudiés sont des pH acides car l'étude sur la borane *tert*-butylamine et le borane ammoniac a montré que les boranamines sont plus efficaces en milieu acide.

Ainsi, à partir de ce plan nous avons obtenu un modèle mathématique permettant de prédire les valeurs de blancheur ISO et de coordonnée b^* en n'importe quel point à

l'intérieur des limites fixées pour chaque variable. Il ne faut pas oublier que le modèle n'est valide qu'à l'intérieur des limites appliquées et qu'il ne peut y avoir aucune extrapolation possible.

La figure 4.1 montre le diagramme Pareto pour la blancheur ISO. Ce diagramme montre chacun des effets estimés par ordre décroissant d'amplitude. La longueur de chaque barre est proportionnelle à l'effet standardisé. La ligne verticale sert à juger quels effets sont statistiquement significatifs. Chaque barre dépassant cette ligne en allant vers la droite est statistiquement significative dans un intervalle de confiance de 95,0 %. Dans ce cas, trois effets sont significatifs soit le pH, la charge appliquée ainsi que l'interaction linéaire entre le pH et la charge.

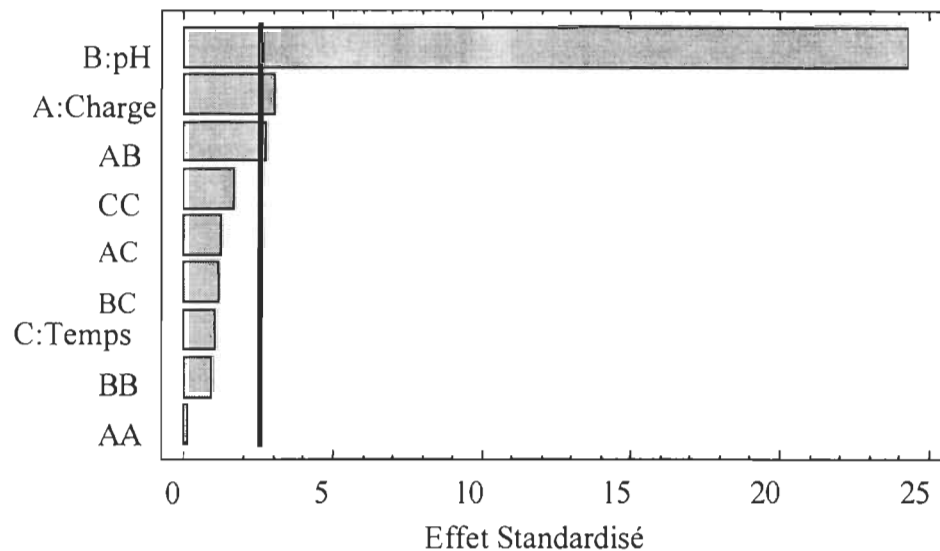


Figure 4.1 Diagramme Pareto pour DMAB sur la blancheur ISO

La figure 4.2 présente l'effet de chacune des variables étudiées sur la blancheur ISO. Dans chaque cas les deux autres variables sont maintenues à leur valeur centrale. Ici on voit très facilement que le pH est la variable la plus influente et de beaucoup comparativement aux deux autres. Le diagramme Pareto a aussi montré que l'interaction linéaire entre le pH et la charge avait un effet significatif. Alors cet effet est présenté à la figure 4.3. Encore une fois on peut très bien voir que le pH est très influent, on voit aussi que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le pH est à sa valeur la plus basse (pH 2) et que la charge est à son maximum (1,5 %).

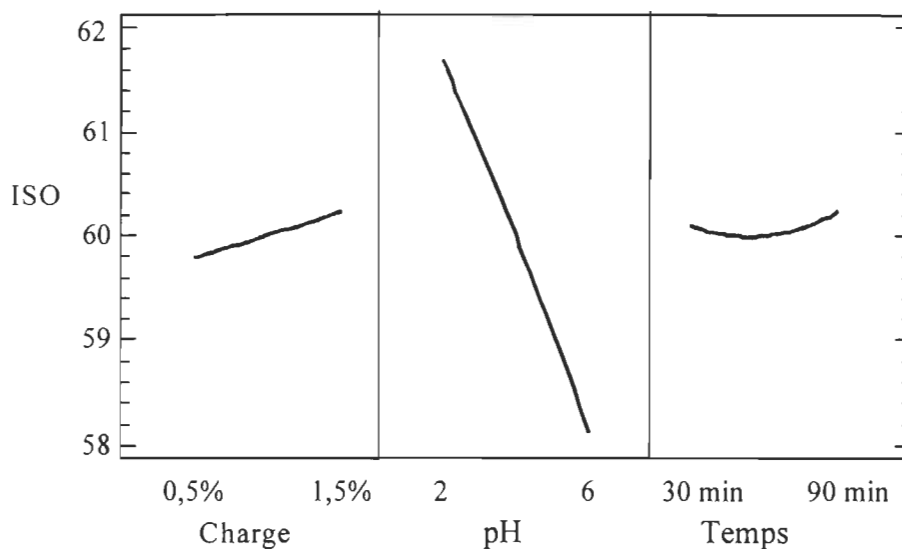


Figure 4.2 Effet de chaque variable sur la blancheur (DMAB)

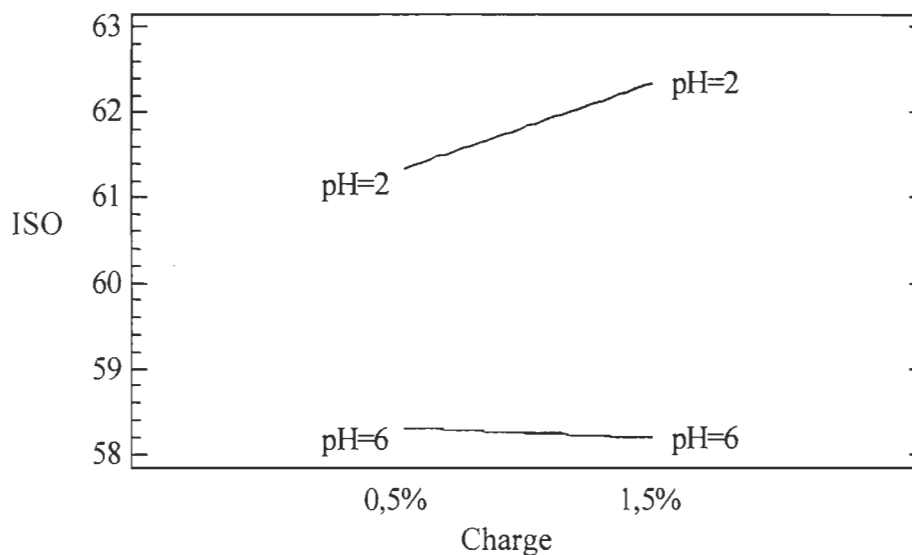


Figure 4.3 Diagramme d'interaction entre le pH et la charge (DMAB)

Les figures 4.4 et 4.5 présentent quant à elles des surfaces de réponse qui représentent l'effet de deux variables sur la blancheur. Ces graphiques permettent de déterminer les meilleures conditions et aussi de voir si les variables présentent une variation linéaire ou non linéaire entre leurs valeurs minimales et maximales. Dans ce cas-ci les variables montrent des variations relativement linéaires. Encore une fois on remarque que plus le pH est acide meilleur sont les résultats de blancheur. Ainsi en passant d'un pH de 6 à un pH de 2 il est possible d'obtenir un gain de blancheur d'environ 4 points lorsque la

charge est de 1,5 % et un gain d'environ 3 points avec une charge de 0,5 %. Ceci signifie qu'à pH 2 l'augmentation de la charge appliquée n'a qu'un léger effet qui ne justifie pas l'augmentation de la charge d'un point de vue économique. Pour ce qui est du temps de réaction, il n'a aucun effet, tel qu'indiqué par le diagramme Pareto (4.1).

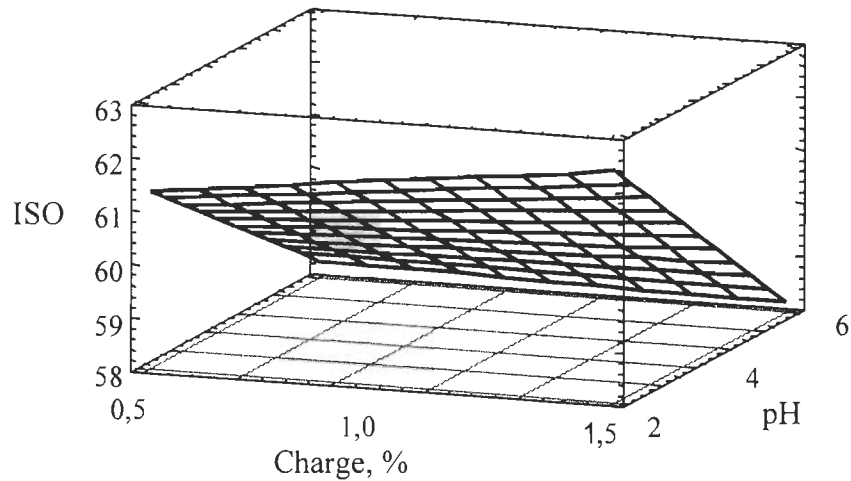


Figure 4.4 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge (DMAB)

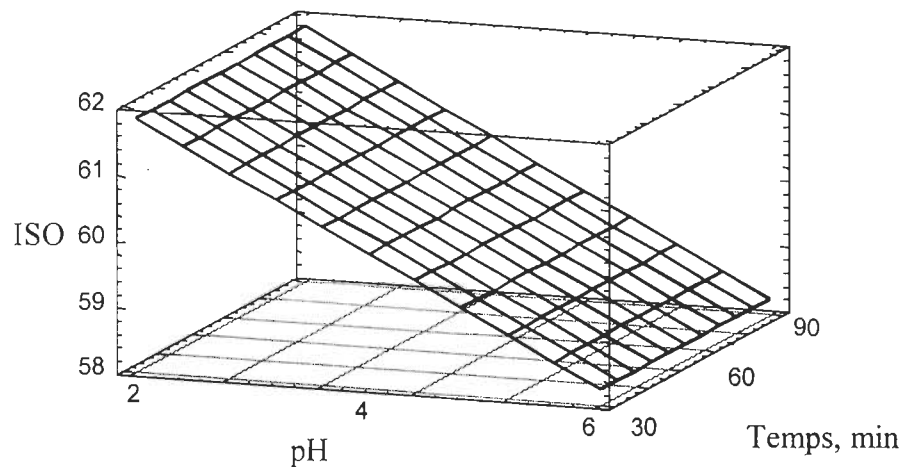


Figure 4.5 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps de réaction (DMAB)

Ainsi le modèle mathématique qui permet de prédire la blancheur est illustré par l'équation suivante dont les termes ne représentent que les effets jugés significatifs. Cette équation est écrite sous la forme des valeurs codées (-1, 0, 1).

$$\text{Blancheur ISO} = 60,0427 - 1,79375 \cdot \text{pH} - 0,28 \cdot (\text{charge} \cdot \text{pH}) + 0,22 \cdot \text{charge}$$

Par cette équation, la blancheur peut être prédite dans un intervalle de confiance de 95,0 %. Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,977 ce qui indique que le modèle choisi permet de prédire une valeur adéquate de la blancheur.

Maintenant, pour ce qui est de la coordonnée de couleur b^* , l'analyse se fait de la même façon. Le diagramme Pareto est illustré à la figure 4.6. Le diagramme montre qu'il y a quatre effets statistiquement significatifs pour la coordonnée b^* soit le pH, l'effet quadratique du pH (pH^2), l'interaction linéaire entre le pH et la charge ainsi que le temps de réaction.

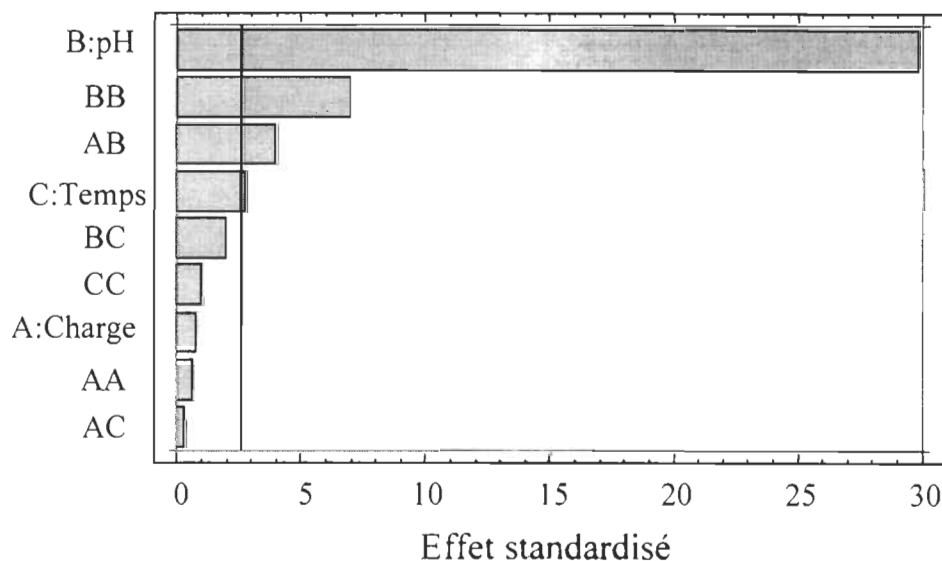


Figure 4.6 Diagramme Pareto pour DMAB sur la coordonnée b^*

L'effet de chacune des variables sur la coordonnée b^* est illustré à la figure 4.7. Encore une fois le pH a l'effet le plus marqué. Dans ce cas-ci la charge n'a aucune influence alors que le temps de réaction n'a qu'un léger effet sur la coordonnée b^* .

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent les surfaces de réponse obtenues pour la coordonnée b^* . On remarque que les meilleurs résultats, c'est-à-dire une valeur de b^* minimale, sont obtenus à pH 2 avec une différence d'environ 1,5 points par rapport au pH 6. Sur ces graphiques on voit bien que la charge et le temps de réaction n'ont qu'une infime influence. Ainsi il sera possible d'optimiser les conditions pour conduire à un gain de blancheur maximum sans que la coordonnée de couleur b^* ne soit vraiment affectée. Il

faut rappeler que sur chacun des graphiques la variable non montrée est fixée à sa valeur centrale.

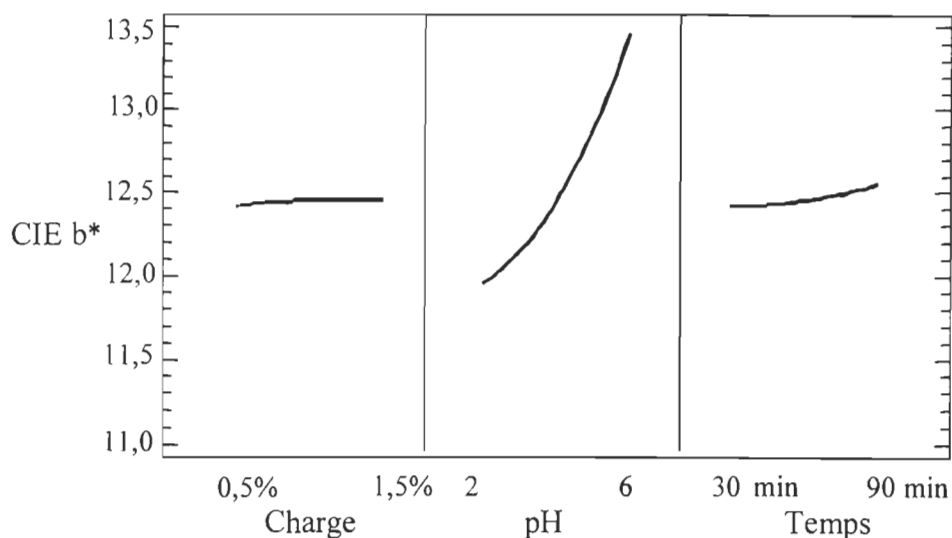


Figure 4.7 Effet de chaque variable sur la coordonnée b* (DMAB)

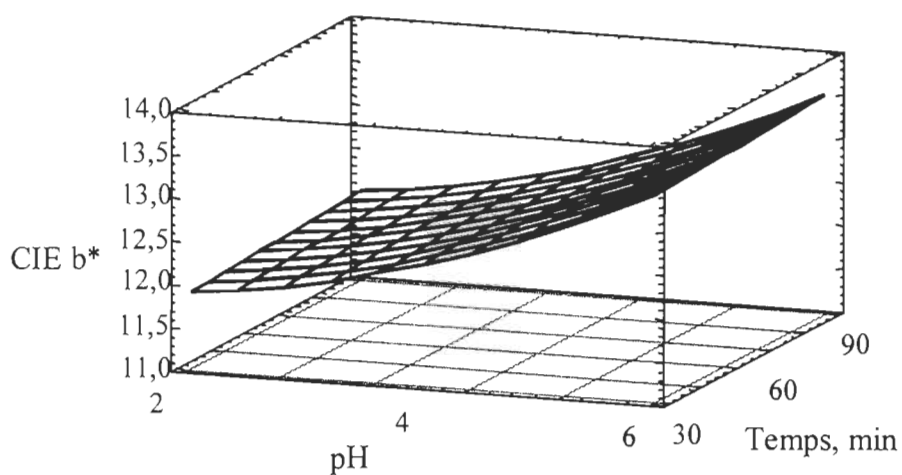


Figure 4.8 Surface de réponse pour b* en fonction du pH et du temps de réaction (DMAB)

Le modèle mathématique qui décrit la coordonnée de couleur b* est représenté par l'équation suivante où les variables sont exprimées sous leurs valeurs codées.

$$b^* = 12,4614 + 0,75375 \cdot \text{pH} + 0,2548 \cdot \text{pH}^2 + 0,14 \cdot \text{charge} + 0,0675 \cdot \text{temps}$$

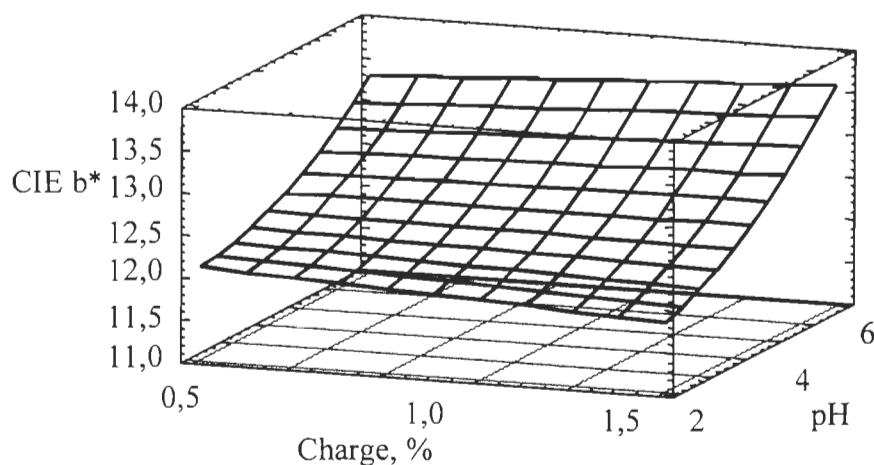


Figure 4.9 Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge (DMAB)

Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,9853 ce qui démontre la validité de notre modèle. Cette équation permet de prédire la valeur de b^* dans un intervalle de confiance de 95,0 %.

4.2.1.2 Conditions optimales de blanchiment

L'analyse des réponses au blanchiment au DMAB nous a permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables, c'est-à-dire une blancheur maximale et une valeur de b^* minimale. Ces conditions optimales sont présentées au tableau 4.1, il ne faut toutefois pas oublier que notre modèle n'est valide qu'à l'intérieur des limites du design.

Tableau 4.1 Meilleures conditions de blanchiment au DMAB

| pH | 2 |
|-------------|------------|
| Charge | 1,5 % |
| Temps | 60 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

Le choix d'un temps de réaction de 60 minutes est quelque peu arbitraire puisqu'il n'a pas d'effet significatif sur les réponses étudiées. Dans ces conditions, selon les modèles mathématiques, il est possible d'obtenir un gain de blancheur d'environ $4,8 \pm 0,2$ points avec une perte d'environ $0,70 \pm 0,07$ points pour la coordonnée b^* . Les blanchiments

réels fait dans ces conditions optimales ont permis d'obtenir un gain de blancheur de 5,1 points avec une perte de 0,4 points pour la coordonnée b^* . Ainsi il est possible de conclure que le modèle mathématique obtenu de notre design est assez représentatif de ce qui se passe vraiment pour la blancheur car les résultats obtenus sont très près de ceux prédits par les équations. Par contre une moins bonne résolution est obtenue pour la coordonnée b^* .

4.2.1.3 Blanchiment séquentiel avec le DMAB

À partir de ces conditions optimales, nous avons vérifié l'effet du DMAB lors d'un blanchiment séquentiel avec le peroxyde d'hydrogène. Les séquences étudiées sont la séquence réducteur/oxydant et la séquence oxydant/réducteur, l'oxydant étant le peroxyde d'hydrogène. Les conditions de blanchiment utilisées pour le stade au DMAB sont les conditions optimales déterminées par le design expérimental.

Le tableau 4.2 présente les résultats des séquences, la première colonne de chiffre indique le gain de blancheur obtenu par le premier stade de blanchiment et la seconde colonne indique le gain total obtenu par le séquence. Cette présentation des résultats est la même pour les valeurs de b^* .

Tableau 4.2 Séquences de blanchiment avec le DMAB. Pâte thermomécanique écrue 50:50 épinette – sapin (Kruger, Bromptonville)

| Séquence | ISO initial | ISO 1 | ISO 2 | b^* initial | b^* 1 | b^* 2 |
|----------|-------------|-------|-------|---------------|---------|---------|
| DMAB/P | 57.4 | 4,5 | 10,3 | 13.0 | -1,0 | -0,7 |
| P/DMAB | 57.4 | 11,5 | 13,4 | 13.0 | -0,7 | -1,2 |

Comme on peut voir, la séquence permettant le meilleur gain de blancheur est la séquence P/DMAB avec un gain de plus de 13 points. Pour ce qui est de la coordonnée de couleur b^* , encore une fois la séquence P/DMAB est la meilleure avec une perte d'un peu plus d'un points.

4.2.2 Blanchiment au Borane triméthylamine (TMAB)

4.2.2.1 Détermination des conditions expérimentales

Les variables étudiées pour le blanchiment au borane triméthylamine sont les mêmes que celles étudiées pour la borane diméthylamine avec les mêmes valeurs. Les résultats de blancheur obtenus à partir du plan expérimental d'essai ont permis d'obtenir le diagramme Pareto illustré à la figure 4.10. Ce diagramme montre que la seule variable ayant un effet significatif sur la blancheur est le pH. Par contre, à la figure 4.11 on peut voir que le temps de réaction a un léger effet malgré que celui-ci ne soit pas significatif. Malgré que le temps n'ait pas d'effet significatif, il serait intéressant d'aller voir les effets obtenus au-delà de cette limite de temps (90 min) par des expériences complémentaires car ce modèle ne nous permet pas d'extrapoler pour des temps plus longs.

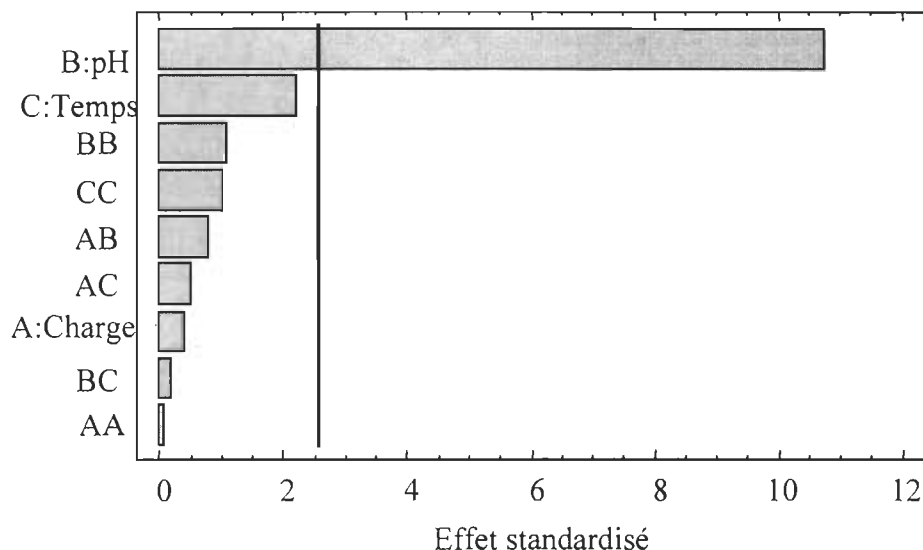


Figure 4.10 Diagramme Pareto pour TMAB sur la blancheur

Si l'on examine les surfaces de réponse présentées aux figures 4.12 et 4.13 on peut déterminer les meilleures conditions à appliquer. Sur la figure 4.12 on voit que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le pH est minimum (pH 2). Par contre, on remarque très bien que la charge n'a pas d'influence. Dans le cas de cette étude, nous opterons pour les conditions conduisant au gain maximum sans tenir compte de la justification des coûts.

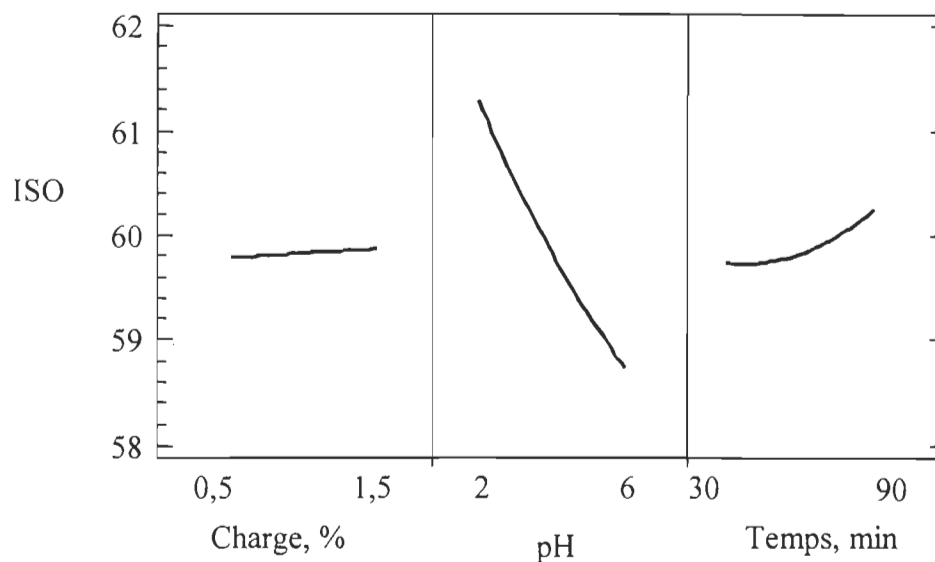


Figure 4.11 Effet de chaque variable sur la blancheur (TMAB)

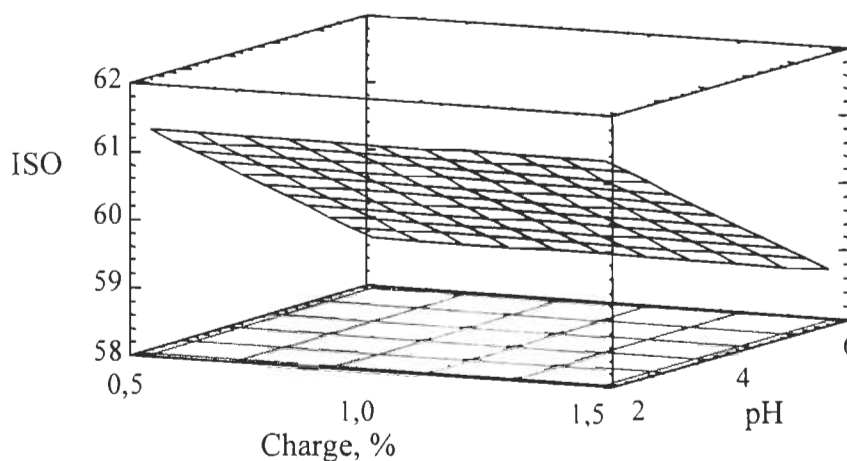


Figure 4.12 Surface de réponse pour la blancheur en fonction de la charge et du pH (TMAB) (60 min)

Sur la surface de réponse de la figure 4.13, on peut dire qu'à pH 2 le temps de réaction ne présente pas de maximum. La variation du pH en passant d'un pH de 6 à un pH de 2 permet une augmentation du gain de blancheur d'environ 2,5 points comme on peut le voir à la figure 4.14.

Le modèle mathématique pour la blancheur est décrit par l'équation suivante.

$$\text{Blancheur ISO} = 60,014 - 1,28125 * \text{pH}$$

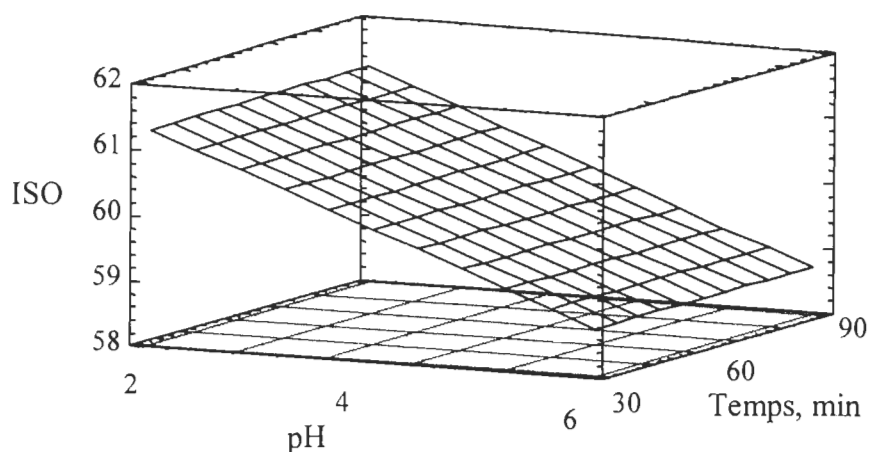


Figure 4.13 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps (TMAB) (1 %)

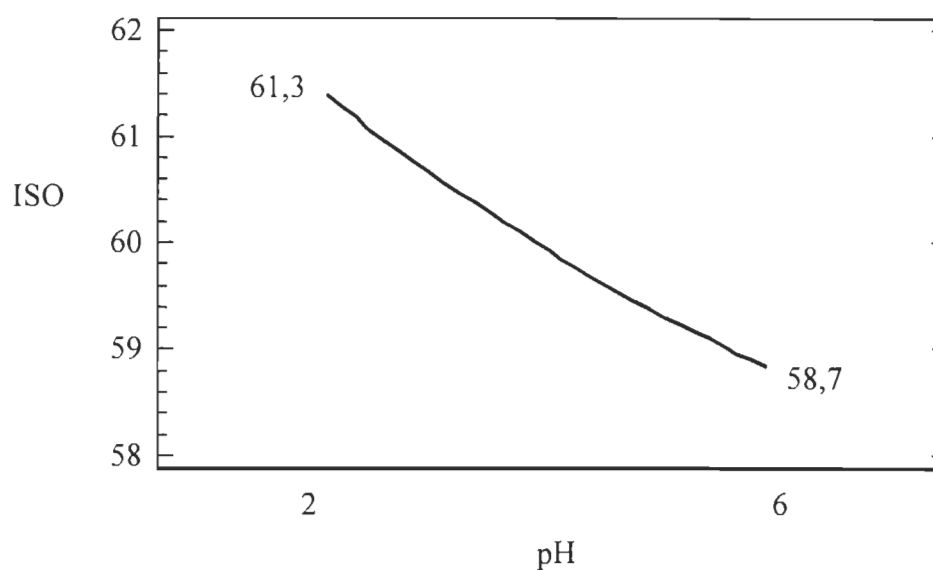


Figure 4.14 Effet du pH sur la blancheur (TMAB)

Le coefficient de corrélation pour cette équation est de 0,8943, il est un peu normal d'avoir un coefficient de corrélation moins bon car cette équation ne tiens compte que d'une seule variable. Cette équation permet de prédire la blancheur dans un intervalle de confiance de 95,0 %.

Pour la coordonnée de couleur b^* , les effets significatifs sont le pH et l'effet quadratique du pH (pH^2) comme illustré sur le diagramme Pareto de la figure 4.15. L'effet de chaque variable sur la valeur de b^* est présenté à la figure 4.16.

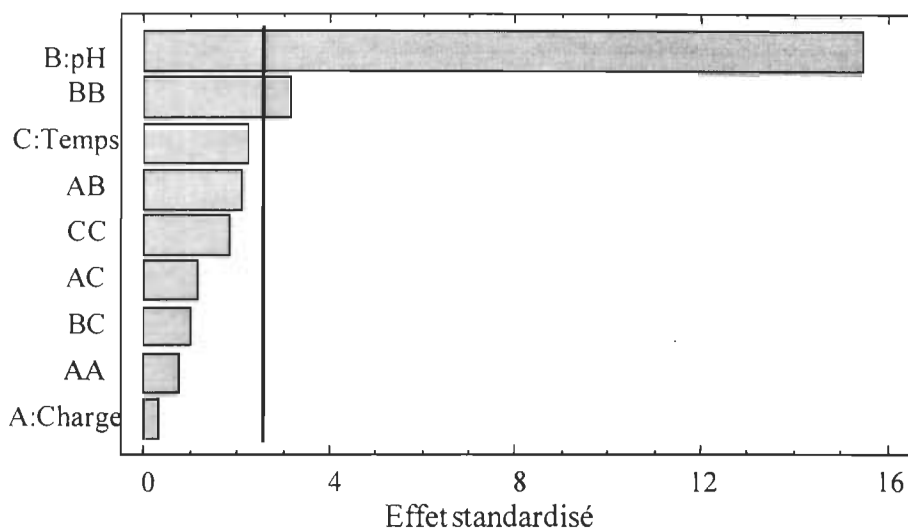


Figure 4.15 Diagramme Pareto pour TMAB sur la coordonnée b^*

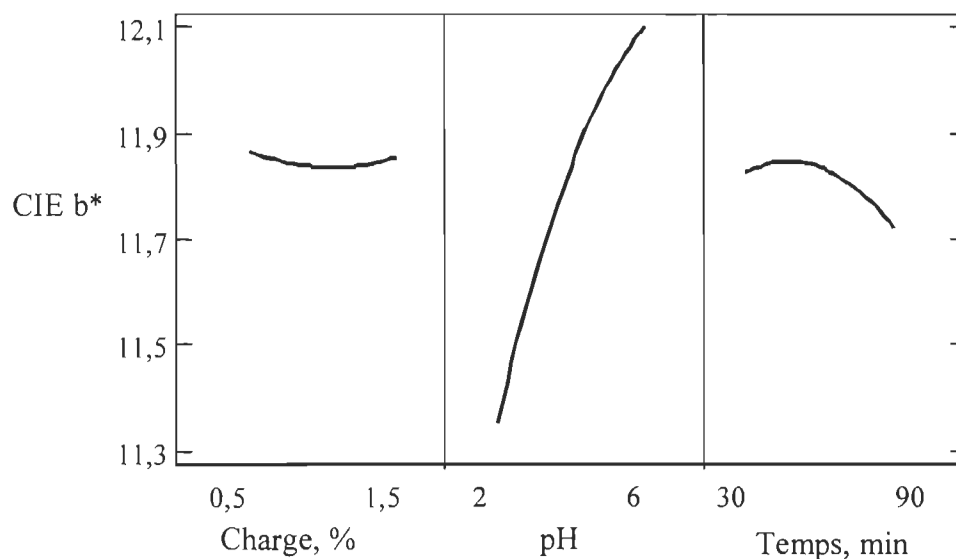


Figure 4.16 Effet de chaque variable sur la coordonnée b^* (TMAB)

Les figures 4.17 et 4.18 présentent les surfaces de réponse pour la coordonnée de couleur b^* . On remarque sur ces surfaces que la valeur minimale de b^* est obtenue à pH 2. Pour le temps de réaction et la charge, il n'y a pas d'effets significatifs qui permettent d'abaisser encore plus la valeur de b^* . L'effet du pH est très bien illustré à la figure 4.19 où l'on voit que de passer d'un pH de 6 à un pH de 2 permet d'abaisser la valeur de b^* d'environ 0,7 points.

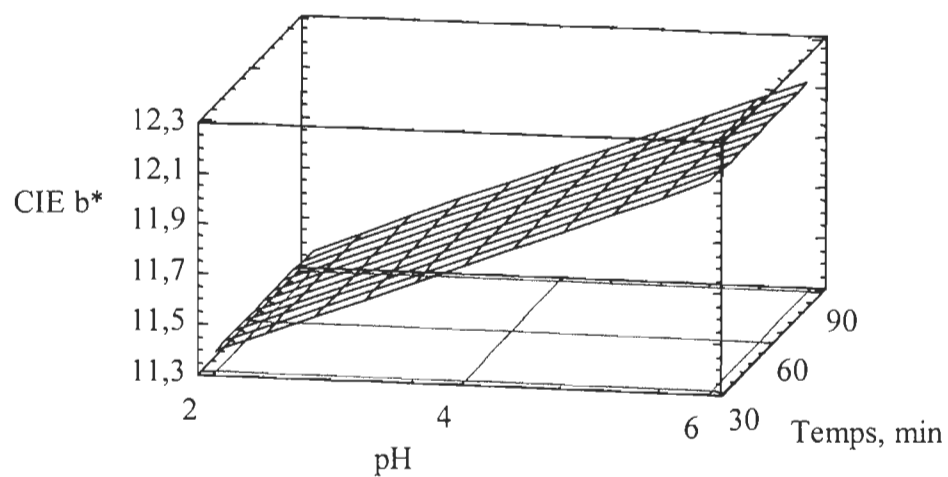


Figure 4.17 Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et du temps (TMAB) (1 %)

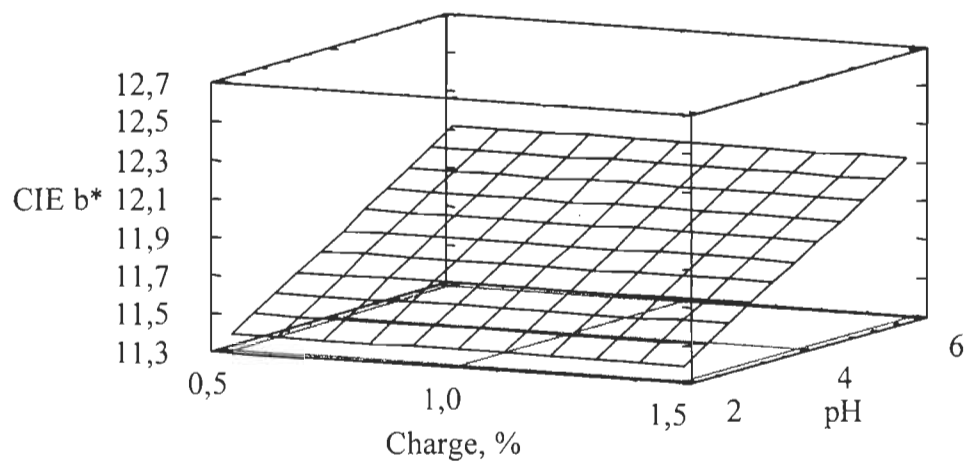


Figure 4.18 Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge (TMAB) (60 min)

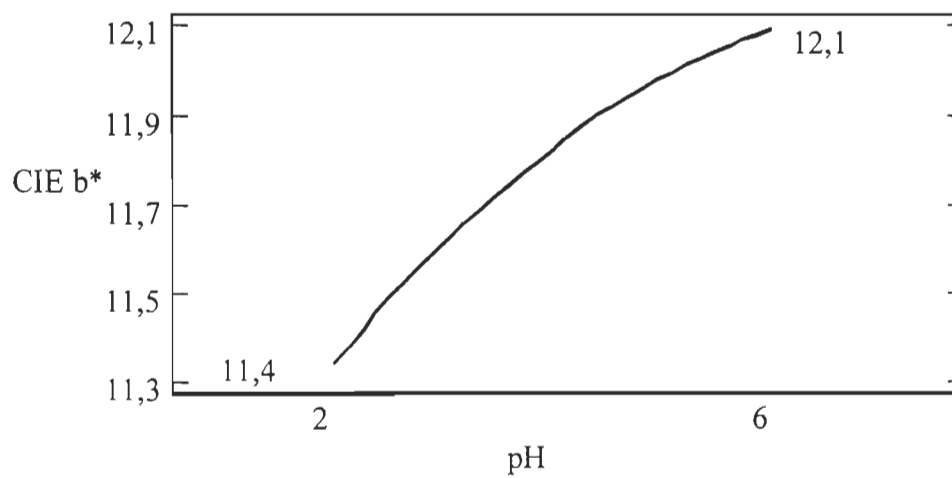


Figure 4.19 Effet du pH sur la coordonnée b^* (TMAB)

Le modèle mathématique qui permet de prédire la valeur de b^* dans un intervalle de confiance de 95,0 % est représenté par l'équation suivante.

$$b^* = 11,8143 + 0,37375 \cdot \text{pH} - 0,108 \cdot \text{pH}^2$$

Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,9133 ce qui bon étant donné que l'équation ne tient compte que d'un facteur.

4.2.2.2 Conditions optimales de blanchiment

D'après l'analyse des résultats du design expérimental, il est possible de déterminer quelle est la condition de pH à un gain maximal de blancheur tout en abaissant de façon optimale la coordonnée b^* . Par contre, le temps de réaction et la charge n'ayant pas d'effets significatifs, les valeurs retenues pour ces variables sont arbitraires. Ainsi les conditions optimales sont présentées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Conditions optimales de blanchiment au TMAB

| | |
|-------------|------------|
| pH | 2 |
| Charge | 1,5 % |
| Temps | 90 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

Donc, dans ces conditions les résultats de blancheur et de b^* qui devraient être obtenus selon notre modèle sont un gain de blancheur de $3,1 \pm 0,2$ points avec une perte de b^* de $0,59 \pm 0,07$ points. Les valeurs obtenues pour ce blanchiment sont une blancheur de 61.4 ISO, c'est-à-dire un gain de 2.6 points et une perte de b^* de 0.7 points.

4.2.2.3 Blanchiment séquentiel avec le TMAB

Pour le blanchiment séquentiel avec le TMAB nous avons étudié les mêmes séquences que pour les séquences avec le DMAB. Il faut rappeler que les conditions utilisées pour le stade au TMAB sont les conditions optimales déterminées précédemment. Le tableau 4.4 présente les résultats de ces blanchiments avec dans la première colonne les résultats du premier stade et dans la deuxième colonne les résultats globaux.

Tableau 4.4 Séquences de blanchiment avec le TMAB

| Séquence | ISO initial | ISO 1 | ISO 2 | b* initial | b* 1 | b* 2 |
|-----------------|--------------------|--------------|--------------|-------------------|-------------|-------------|
| TMAB/P | 57.4 | 4,6 | 12,3 | 13.0 | -1,1 | -4,0 |
| P/TMAB | 57.4 | 10,8 | 12,9 | 13.0 | -0,5 | -1,4 |

De ces résultats il est possible d'arriver à la même conclusion que pour les séquences avec le DMAB. Les deux séquences permettent d'obtenir des gains de blancheur similaires. Par contre le meilleur gain de blancheur attribuable au TMAB est obtenu lorsque celui-ci est utilisé lors du premier stade et non du second. Pour la coordonnée b* cette fois-ci les meilleurs résultats sont obtenus pour la séquence TMAB/P. La séquence P/TMAB permet quand même une perte de b* d'environ 1,5 points et dans les deux cas l'effet du second stade est additif au premier autant pour la blancheur que pour le b*.

4.3 Blanchiment au Borane *tert*-butylamine (TBAB) sur différentes pâtes

La première boranamine à avoir été étudiée pour le blanchiment des pâtes est la borane *tert*-butylamine. Les résultats obtenus avec cet agent réducteur étaient très prometteurs, du moins pour le blanchiment d'une pâte thermomécanique. Cette section porte sur les résultats obtenus pour des blanchiments au borane *tert*-butylamine sur différents types de pâtes afin de pousser un peu plus l'étude de cet agent de blanchiment. Chacune des pâtes étudiées fait l'objet d'une sous-section. À la fin de la section 4.3 se trouve une récapitulation des résultats obtenus pour le TBAB.

4.3.1 Pâte thermomécanique écrue (Bromptonville)

Le plan expérimental utilisé pour l'étude de blanchiment au TBAB est semblable à celui utilisé pour l'étude du DMAB et du TMAB. Les variables étudiées sont le pH (4, 7, 10), la charge appliquée (0,5; 1,0; 1,5%) et le temps de réaction (30, 60, 90 min). Tous les blanchiments ont été effectués à une température de 60 °C et à une consistance de 5 %. La pâte utilisée est une pâte thermomécanique écrue fait d'un mélange 50:50 sapin baumier et épinette noire provenant de la compagnie Kruger de Bromptonville (Québec).

Les résultats de blancheur ont permis d'obtenir le diagramme Pareto de la Figure 4.20. Ce diagramme montre que dans le cas du blanchiment au TBAB sur cette PTM écrue, il

n'y a que deux variables ayant une influence statistiquement significative sur la blancheur. Ces variables sont la charge et le pH. La poursuite de l'analyse nous permettra de déterminer les conditions de blanchiment susceptible de conduire à un gain de blancheur maximum pour notre modèle.

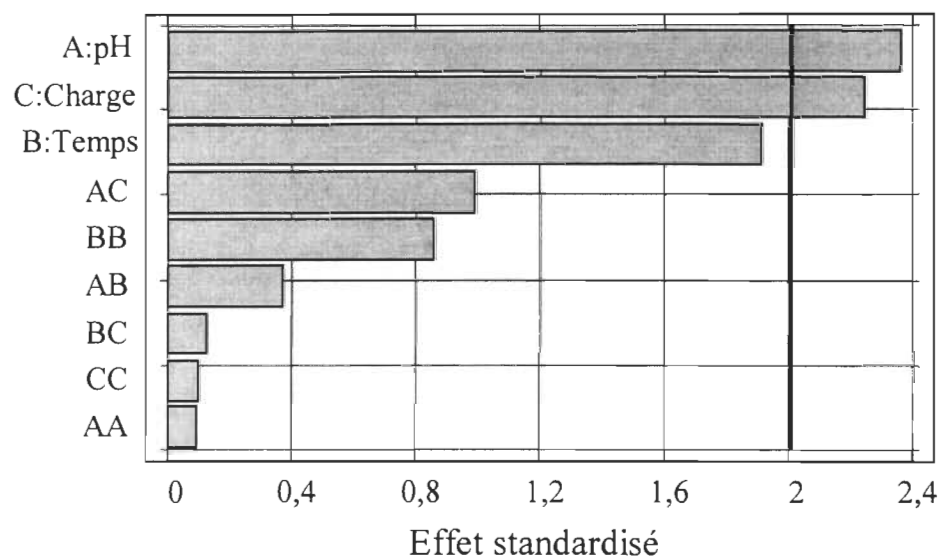


Figure 4.20 Diagramme Pareto sur la blancheur pour TBAB sur une PTM écrue

La figure 4.21 montre l'effet de chacune des variables sur la blancheur. L'effet de chacune des variables a une amplitude similaire, c'est-à-dire que la différence de blancheur entre le plus bas et le plus haut niveau pour chacune des variables lorsque les deux autres sont à leur valeur milieu est d'environ 1,5 points ISO. Pour ce qui est de l'effet du temps de rétention, on remarque qu'à temps long on arrive à un plateau pour ce qui est du gain de blancheur. Ceci veut dire qu'au-delà d'un certain temps de réaction, il n'y a pas gain supplémentaire de blancheur dans ces conditions de blanchiment. Ce temps de réaction limite sera déterminé par l'analyse des surfaces de réponse.

La figure 4.22 illustre la surface de réponse pour la blancheur. Sur le premier graphique on voit bien que les meilleures blancheur sont obtenues à pH acide (pH 4). On remarque aussi que l'effet de la charge est plus marqué à pH alcalin qu'à pH acide. Cette analyse nous a permis de déterminer les conditions idéales de blanchiment.

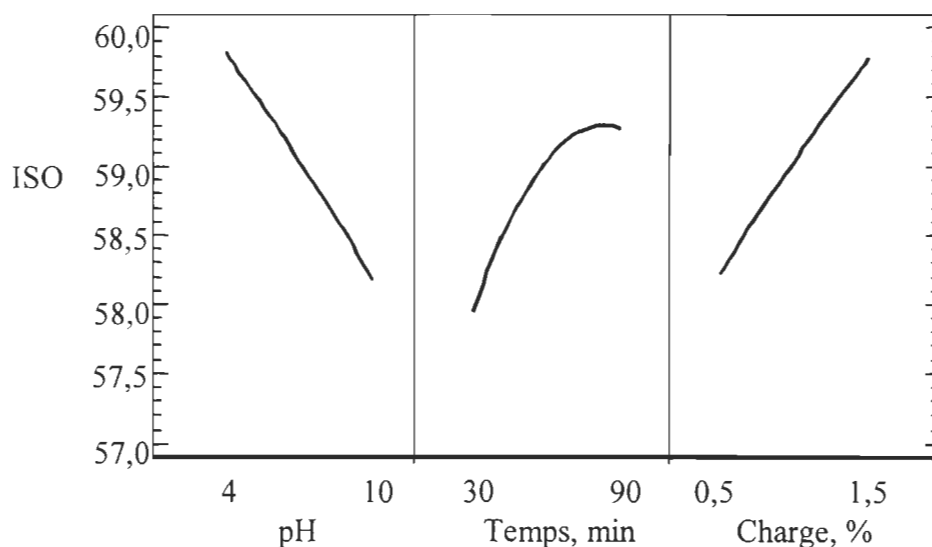


Figure 4.21 Effet de chaque variable sur la blancheur ISO pour TBAB sur PTM écrue

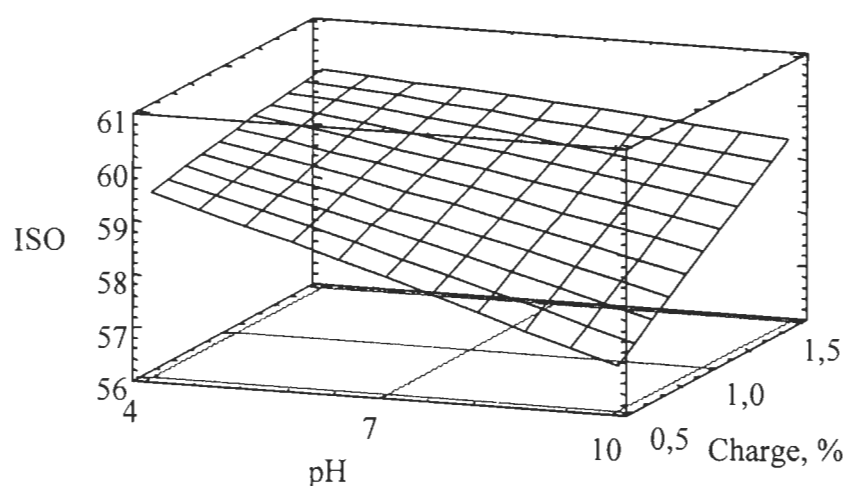


Figure 4.22 Surface de réponse pour ISO en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PTM écrue (60 min)

L'équation mathématique qui décrit notre modèle pour la blancheur est la suivante dans laquelle les variables sont codées.

$$\text{ISO} = 58,7633 - 0,8275 \cdot \text{pH} + 0,78625 \cdot \text{charge}$$

Cette équation permet de prédire la blancheur dans les limites de notre modèle dans un intervalle de confiance de 90,0 %. Étant donné que le coefficient de corrélation de cette

équation est assez faible 0,5025, il n'est pas vraiment possible d'utiliser ce modèle afin de prédire des résultats de blancheur.

Le diagramme Pareto de la coordonnée b^* est illustré à la figure 4.23. Contrairement à la blancheur, dans ce cas-ci il y a trois effets qui sont statistiquement significatifs. Ces trois effets sont la charge, le temps de réaction et le pH. On remarque aussi que l'effet quadratique du temps (temps^2) ainsi que l'interaction linéaire entre la charge et le temps ont des effets dont l'amplitude est de peu inférieure à l'effet du pH qui est à la limite du niveau significatif.

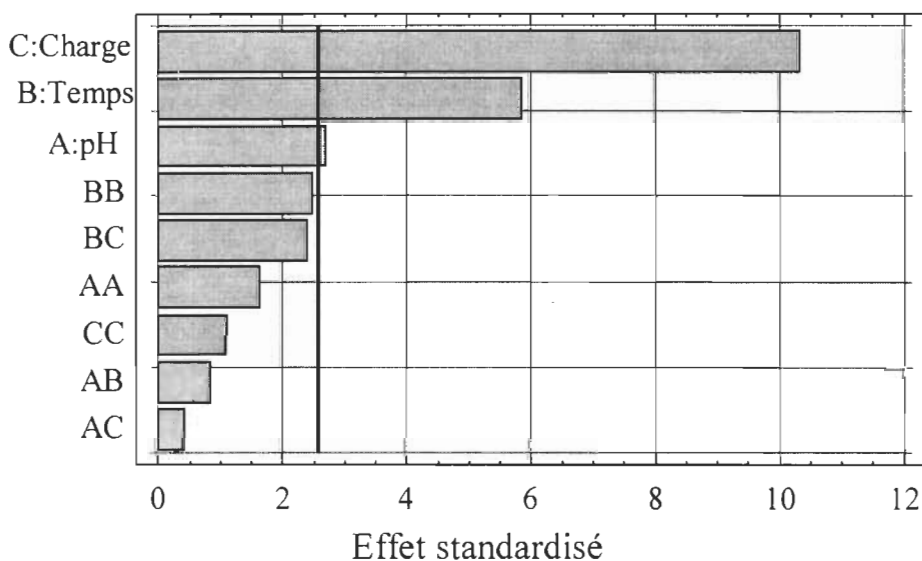


Figure 4.23 Diagramme Pareto pour TBAB sur la coordonnée b^* pour une PTM écrue

La figure 4.24 illustre l'effet de chaque variable sur la coordonnée b^* . On remarque facilement sur ce graphique que la charge a l'effet le plus marqué tel que l'indique le diagramme Pareto. D'après la courbure de l'effet du pH, on voit que l'effet du pH n'est pas simple et de fait, sur le diagramme Pareto, l'amplitude de l'effet quadratique du pH n'est que légèrement inférieure à celle du pH seul.

Le modèle mathématique qui décrit la coordonnée de couleur b^* est représenté par l'équation suivante.

$$b^* = 9,86667 - 0,43625 \cdot \text{charge} - 0,24625 \cdot \text{temps} + 0,1125 \cdot \text{pH}$$

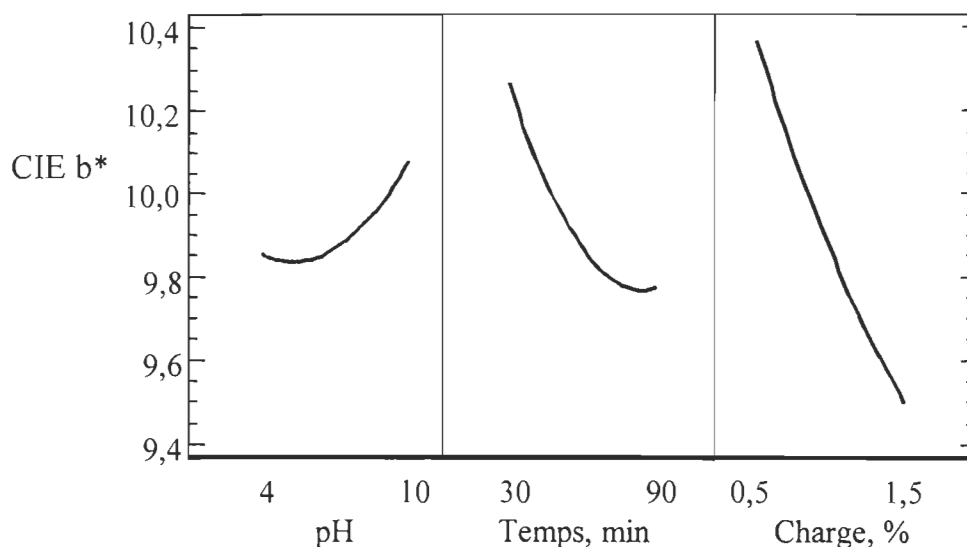


Figure 4.24 Effet de chaque variable sur la coordonnée b* pour TBAB sur PTM écrue

Cette équation permet de prédire la valeur de b* dans un intervalle de confiance de 95,0 % avec une assez bonne validité car le coefficient de corrélation de l'équation est de 0,8814.

4.3.1.1 Conditions optimales de blanchiment

Par l'analyse de la coordonnée b*, seule réponse avec laquelle nous avons un modèle significatif nous avons obtenu des conditions expérimentales susceptibles de conduire à la meilleure perte de b* en maximisant le gain de blancheur. Les conditions déterminées sont présentées dans la tableau 4.5.

Tableau 4.5 Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur PTM écrue

| | |
|-------------|------------|
| pH | 4 |
| Charge | 1,5 % |
| Temps | 90 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

Selon le modèle mathématique, il est possible de prédire le gain de blancheur mais le coefficient de corrélation de l'équation étant très faible, les résultats ne seront pas très fiables. Au départ, pour fin de comparaison avec d'autres blanchiments, le blanchiment

optimal a été effectué avec 1,0 % de charge au lieu de 1,5 % qui selon l'analyse devrait conduire à de meilleurs résultats. Par la suite, il a été impossible de refaire le blanchiment à 1,5 % de charge, car à ce moment, nous avons eu des difficultés avec l'approvisionnement en pâte et les pâtes reçues par la suite avaient des caractéristiques différentes ce qui ne nous permettait pas de refaire le blanchiment et de le comparer à notre modèle. Ainsi dans ces conditions, selon les équations il est possible d'obtenir un gain de blancheur d'environ $2,2 \pm 0,7$ points avec une perte de la valeur de b^* d'environ $2,1 \pm 0,1$ points. Les résultats obtenus pour le blanchiment dans les conditions optimales sont un gain de 3,3 points de blancheur avec une perte de 2,0 points de b^* . Ces résultats sont assez représentatifs du modèle, par l'équation de la coordonnée b^* la prédiction s'avère exacte tandis que pour la blancheur telle que prévue le résultat est un peu discordant avec un gain légèrement supérieur.

4.3.2 Pâte désencrée non blanchie (Bromptonville)

La deuxième pâte étudiée fut une pâte désencrée composée à 25 % de vieux magazines et à 75 % de vieux journaux provenant de l'usine Kruger à Bromptonville. Le design expérimental utilisé est le même que pour la pâte thermomécanique écrue de la section précédente. La figure 4.25 montre le diagramme Pareto pour la réponse de blancheur. Ce diagramme montre qu'il n'y a que deux variables qui aient des effets significatifs sur la blancheur. Ces deux variables sont le pH et la charge, et l'on remarque que leurs effets est de beaucoup supérieurs aux autres.

Une façon de mieux voir ces effets est illustrée à la figure 4.26. Sur ce graphique on voit bien que le pH et la charge ont les effets les plus remarquables.

Pour ce qui est de la charge on peut voir un peu l'effet quadratique par la courbure de la ligne pour les charges élevées. Cet effet quadratique est beaucoup plus marqué pour le temps de réaction, si l'on retourne sur le diagramme Pareto on comprend pourquoi étant donné que l'effet quadratique du temps est plus important que l'effet du temps seul. Par la courbure de la ligne représentant l'effet du temps on remarque aussi que le maximum de blancheur n'est pas à une des deux limites de temps mais bien à l'intérieur des limites

de temps étudiées. À charge élevée il semble aussi que l'on atteigne un plateau. Nous serons plus à même de déterminer les valeurs optimales lors de l'analyse des surfaces de réponse.

La surface de réponse pour la blancheur est présentée à la figure 4.27.

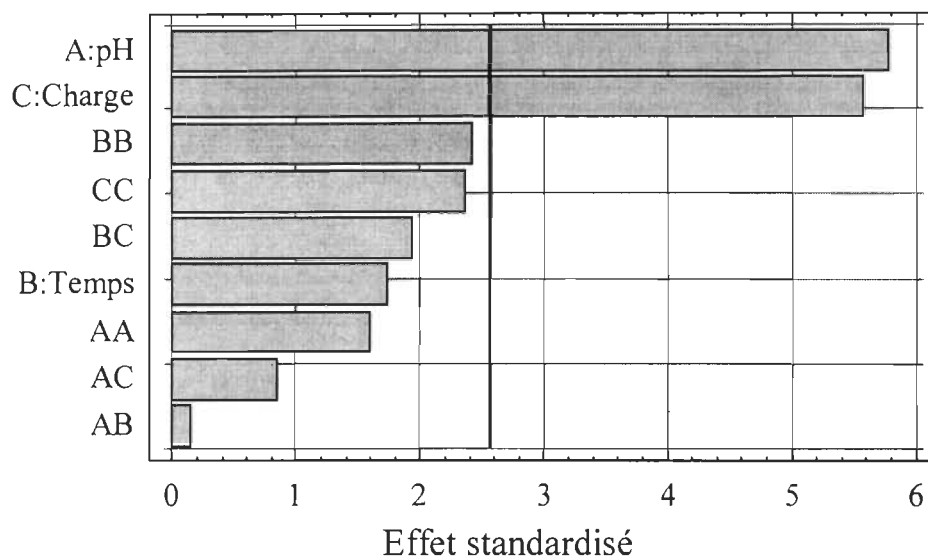


Figure 4.25 Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée

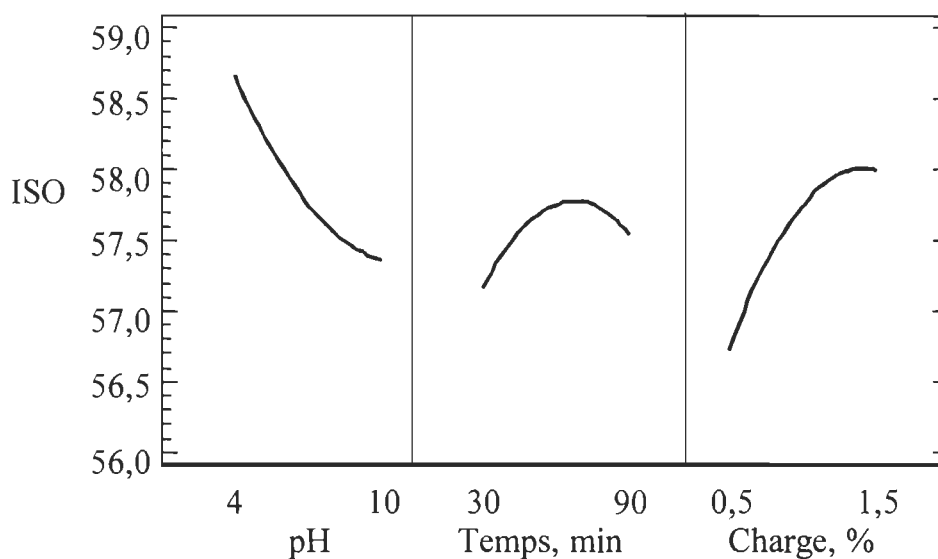


Figure 4.26 Effet de chaque variable sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée

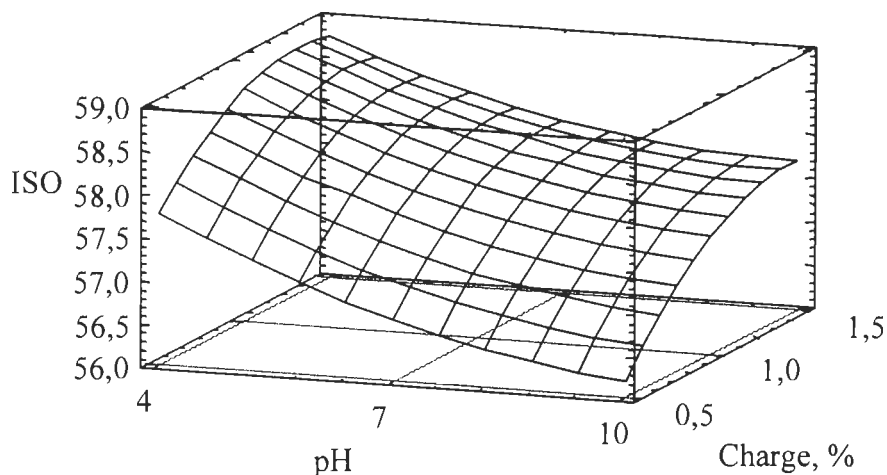


Figure 4.27 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée (60 min)

Sur ce graphique on remarque pour ce qui est du pH que les meilleurs résultats sont obtenus à pH acide (pH 4). La différence de blancheur entre un pH acide et un pH alcalin est sensiblement la même à charge élevée qu'à faible charge. L'analyse du design nous a permis d'obtenir une équation qui décrit la blancheur pour notre modèle.

$$\text{Blancheur ISO} = 57,4647 - 0,65625 \cdot \text{pH} + 0,6325 \cdot \text{charge}$$

Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,8376 ce qui n'est pas très élevé. Cette analyse permet d'expliquer les résultats dans un intervalle de confiance de 95,0 %.

La figure 4.28 illustre le diagramme Pareto pour la coordonnée de couleur b^* . Ce diagramme montre que les trois variables étudiées sont le pH, le temps et la charge ont des effets statistiquement significatifs sur le b^* . On remarque que les effets de la charge et du temps sont plus importants que l'effet du pH. Toutes les interactions linéaires et quadratiques ont des effets de faibles amplitudes par rapport aux trois variables seules ce qui va se refléter sur les surfaces de réponse.

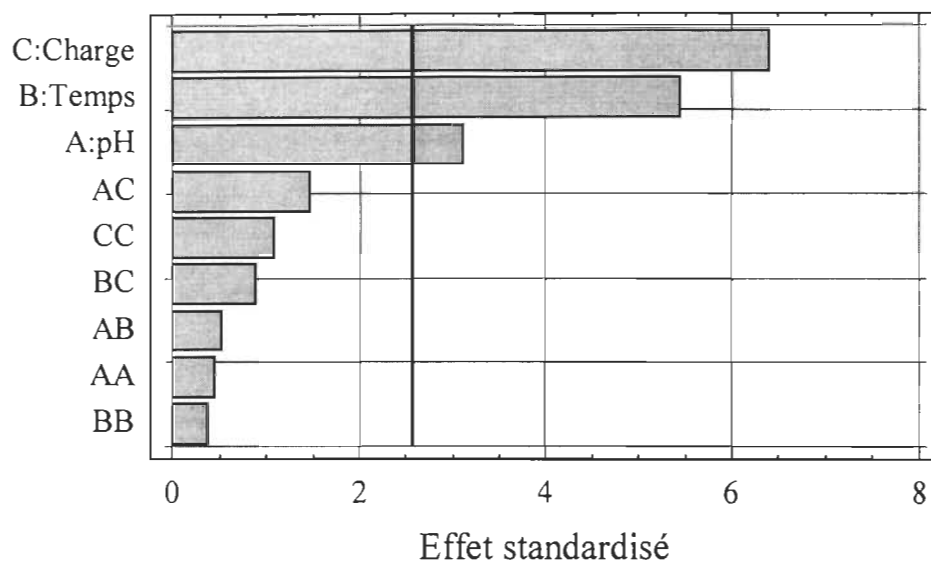


Figure 4.28 Diagramme Pareto de la coordonnée b^* pour TBAB sur pâte désencrée

À la figure 4.29 sont illustrés les effets de chacune des variables étudiées. Comme l'indiquait le diagramme Pareto, la charge est la variable ayant le plus d'effet sur la coordonnée b^* . On voit que l'effet semble assez simple et que les effets quadratiques sont assez faibles. On remarque que la valeur minimale de b^* est obtenue aux valeurs minimales de chacune des variables.

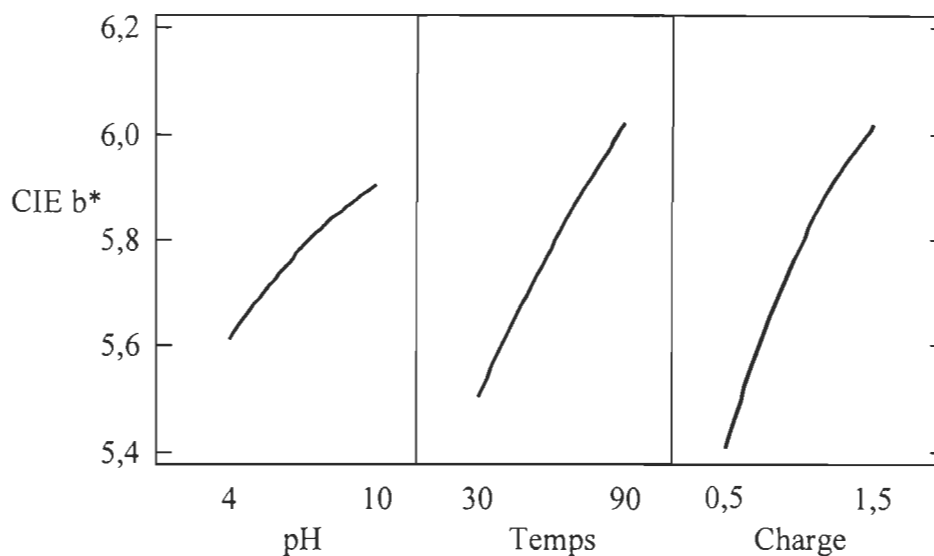


Figure 4.29 Effet de chaque variable sur le b^* pour TBAB sur pâte désencrée

Les surfaces de réponse sont présentées aux figures 4.30 et 4.31.

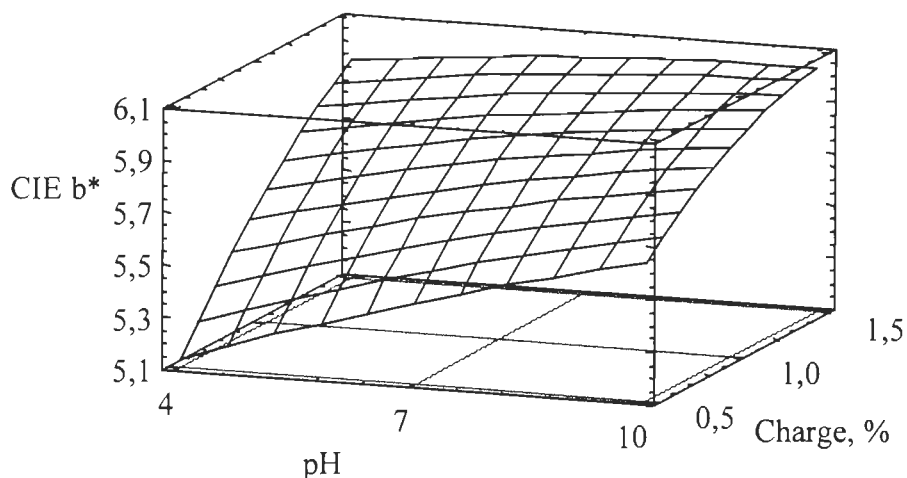


Figure 4.30 Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée (60 min)

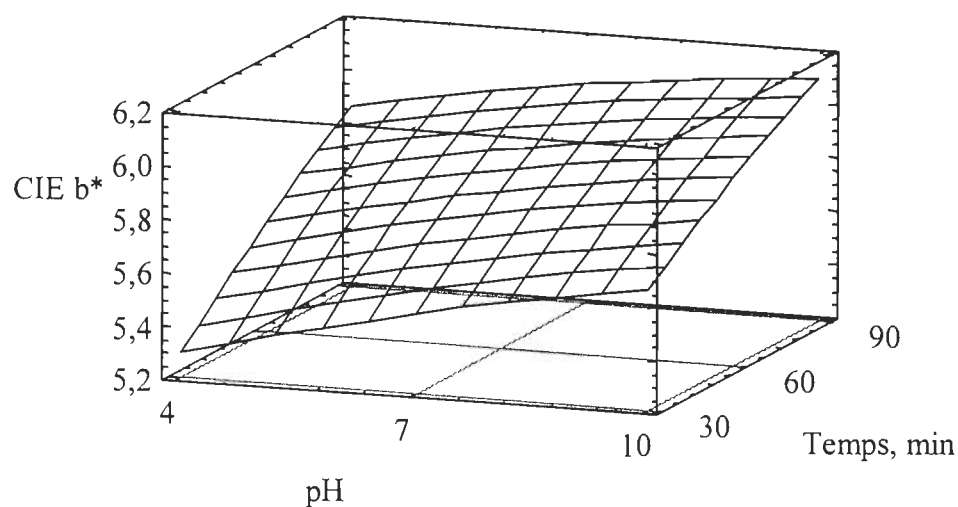


Figure 4.31 Surface de réponse pour b^* en fonction du pH et du temps pour TBAB sur pâte désencrée (1 %)

Sur la première figure on voit que les meilleurs résultats sont obtenus à pH acide (pH 4) et à faible charge avec une différence de presque un point par rapport à charge élevée. Pour ce qui est du temps de réaction, les meilleurs résultats sont obtenus à temps court avec une différence d'environ un quart de point par rapport au temps long. Les conditions conduisant au b^* minimal étant assez différentes de celle conduisant à une blancheur maximale un choix devra être fait quant à la réponse à privilégier. La blancheur est

la principale réponse au blanchiment qui est étudiée, alors nous ne tiendrons pas vraiment compte des conditions optimales dans le cas de l'analyse du b^* .

Le modèle mathématique qui décrit la coordonnée b^* est représenté par l'équation suivante.

$$b^* = 5,718 + 0,1475 * \text{pH} + 0,26 * \text{temps} + 0,305 * \text{charge}$$

Cette équation explique 95,0 % des résultats et a un coefficient de corrélation de 0,895 qui indique une assez bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

4.3.2.1 Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur une pâte désencrée

Par notre analyse statistique nous avons déterminé les conditions expérimentales susceptibles de conduire au gain maximum de blancheur sans trop affecter la perte de b^* , tout ça bien sûr, à l'intérieur des limites de notre modèle. Ces conditions sont présentées dans le tableau 4.6 .

Tableau 4.6 Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur pâte désencrée

| | |
|-------------|-----------------|
| pH | 4 |
| Charge | 1,5 % |
| Temps | 30 à 60 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

Pour déterminer ces conditions nous avons choisi de ne tenir compte que de la blancheur. Encore une fois par économie de produit nous avons effectué le blanchiment optimum avec une charge de 1,0 %. Ce blanchiment sert surtout à valider notre modèle. Ainsi, dans ces conditions il est possible d'obtenir à partir des équations mathématiques un gain de blancheur de $3,0 \pm 0,4$ points ISO et un gain de $0,2 \pm 0,1$ pour la coordonnée b^* . Malgré le gain de trois points de blancheur, il est impossible dans ces conditions de réduire la coordonnée b^* . Par contre, le gain de 0,2 points pour le b^* n'est pas très im-

portant étant donné que la valeur du b^* est déjà faible. Le blanchiment effectué dans ces conditions a conduit à un gain de blancheur de 3,2 points ISO avec un léger gain de 0,2 points pour le b^* . Ces résultats vérifient bien la validité de notre modèle.

4.3.3 Pâte désencrée blanchie en usine (Bromptonville)

Cette pâte désencrée blanchie est la même que la pâte désencrée précédente mais qui a été recueilli après le stade de blanchiment au peroxyde à l'usine Kruger de Bromptonville. Le stade de blanchiment est un blanchiment au peroxyde à 1,2 % de charge. Notre étude dans ce cas-ci est en fait une étude sur le blanchiment au TBAB lors d'un second stade de blanchiment. Le design expérimental utilisé est le même que dans les cas précédents avec les mêmes variables et les même valeurs. Alors pour ce design nous avons obtenu le diagramme Pareto illustré à la figure 4.32.

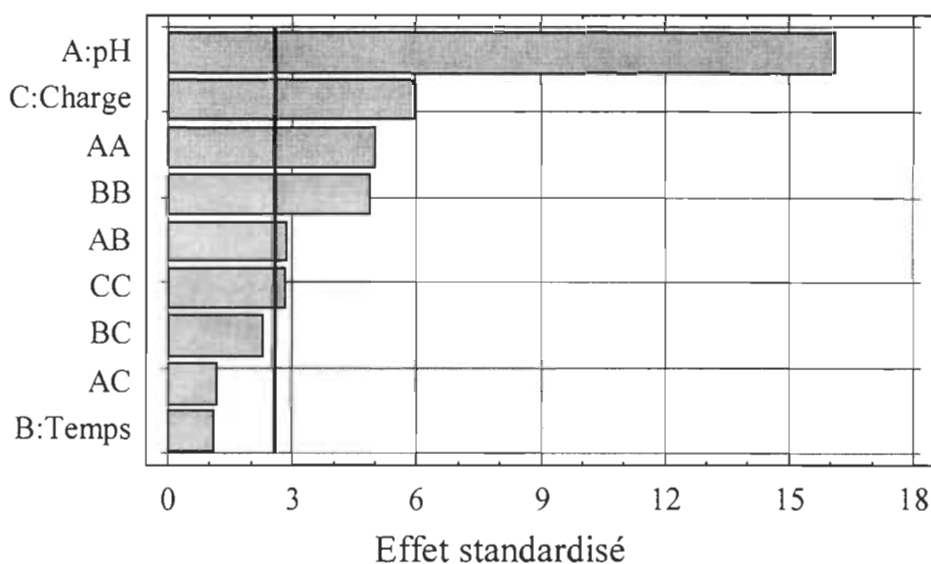


Figure 4.32 Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

Dans le cas présent, le diagramme Pareto montre qu'il y a 6 effets statistiquement significatifs sur la blancheur. Ces effets sont le pH, la charge, l'effet quadratique du pH (pH^2), l'effet quadratique du temps ($temps^2$), l'interaction linéaire entre le pH et le temps ainsi que l'effet quadratique de la charge ($charge^2$). Malgré le fait que plusieurs effets sont significatifs, le pH est celui ayant l'influence la plus importante. De plus il faut

s'attendre à des représentations graphiques assez courbées pour chacune des variables car les trois effets quadratiques sont significatifs.

La figure 4.33 montre l'effet de chacune des variables. Comme attendu les représentations graphiques sont assez courbées à cause des effets quadratiques. Le temps passe par un maximum autour de sa valeur milieu et la charge montre le début d'un plateau vers sa valeur maximale. Il faut rappeler que pour chacune des variables présentées les deux autres sont à leur valeur milieu alors une meilleure analyse est faite à partir des surfaces de réponse.

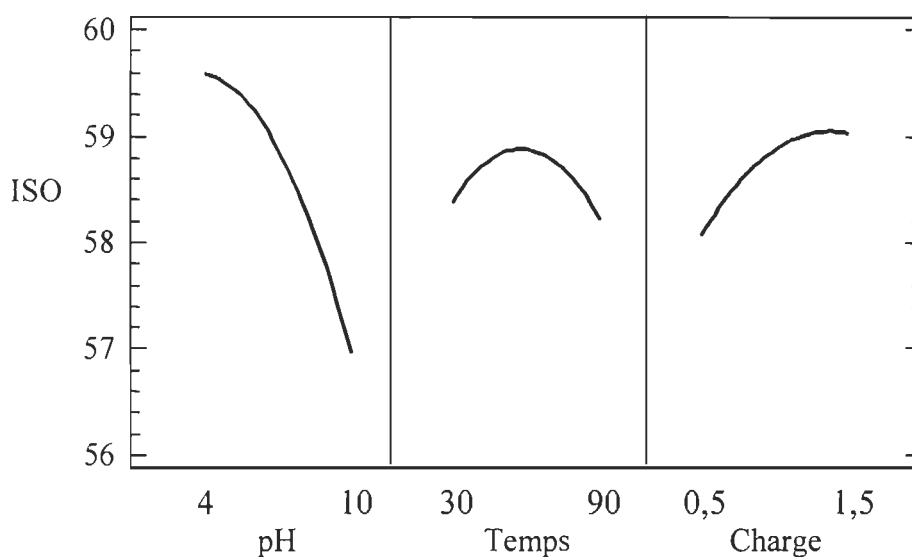


Figure 4.33 Effet de chacune des variables sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

La figure 4.34 montre l'interaction linéaire entre le temps et le pH. On peut voir alors que la meilleure interaction est à pH acide et temps long avec une différence d'environ un demi point par rapport au temps court et une différence d'environ 3 points par rapport au pH alcalin.

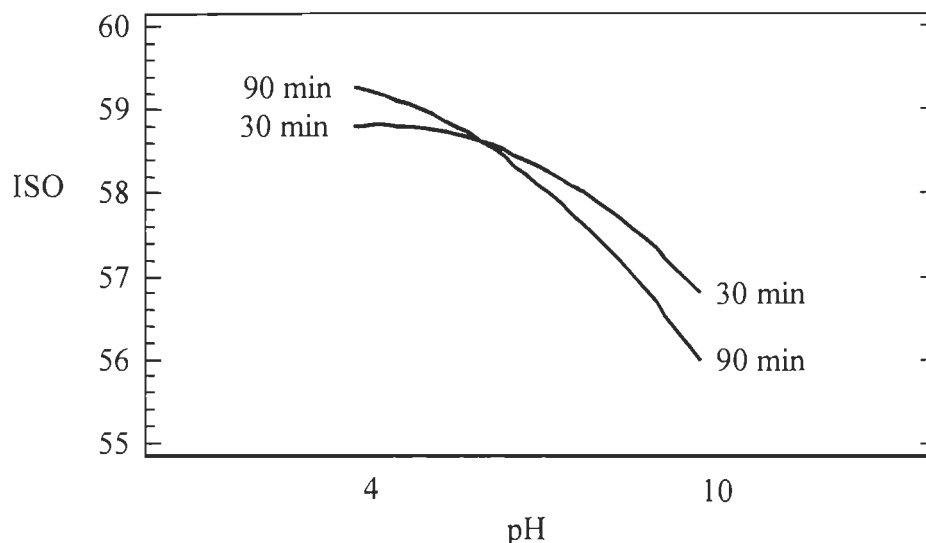


Figure 4.34 Interaction linéaire du pH et du Temps sur la blancheur pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

Les surfaces de réponses pour la blancheur sont présentées aux figures 4.35 et 4.36. Sur la surface de réponse du pH et de la charge on remarque qu'à pH acide l'effet de la charge est assez minime par rapport au pH alcalin et à l'effet du pH lui-même. Sur la deuxième surface de réponse on voit que les meilleurs résultats sont obtenus à pH acide (pH 4) et temps moyen (60 minutes). Si on se rapporte au diagramme Pareto, l'effet du pH est un peu plus du double de l'effet de la charge qui vient en second. Étant donné qu'il n'y a pas vraiment de différence entre une charge de 1,0 et 1,5 %, nous opterons pour la moindre charge.

D'après cette analyse nous obtenons l'équation suivante comme modèle mathématique pour la blancheur.

$$\begin{aligned} \text{Blancheur ISO} &= 58,8767 - 1,3175 \cdot \text{pH} + 0,48 \cdot \text{charge} - 0,5958 \cdot \text{pH}^2 \\ &\quad - 0,325 \cdot \text{pH} \cdot \text{temps} - 0,58 \cdot \text{temps}^2 - 0,33 \cdot \text{charge}^2 \end{aligned}$$

Cette équation explique 95,0 % des résultats et son coefficient de corrélation est de 0,9409. Cet excellent coefficient montre une très bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

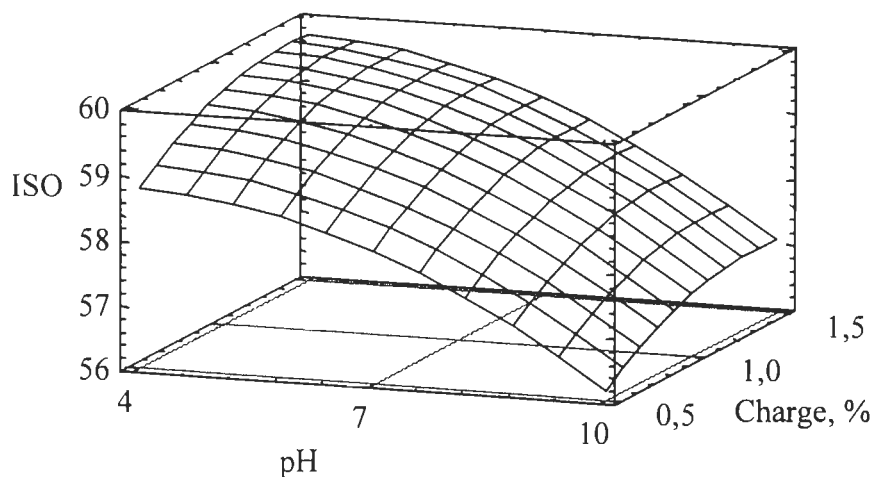


Figure 4.35 Surface de réponse de la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (60 min)

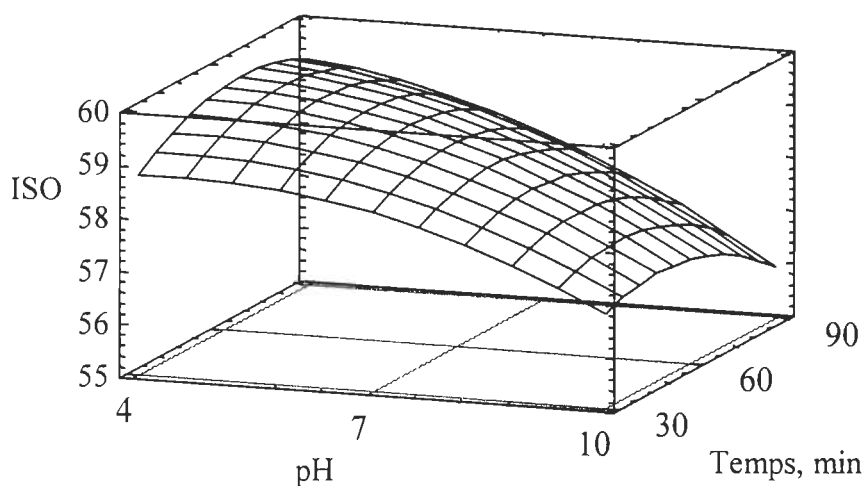


Figure 4.36 Surface de réponse de la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie (1 %)

Maintenant pour ce qui est de la coordonnée de couleur b^* nous avons le diagramme Pareto montré à la figure 4.37. Dans le cas du b^* , il n'y a qu'un effet qui soit statistiquement significatif, le pH. Cela se voit très bien sur la figure 4.38 qui montre l'effet de chacune des variables. On remarque que l'effet du pH lorsque les deux autres variables sont à leur valeur milieu est relativement important sur la valeur de b^* avec une différence d'environ 1 point entre le pH acide et le pH alcalin. L'analyse des surfaces de réponse nous permettra de déterminer les conditions optimales.

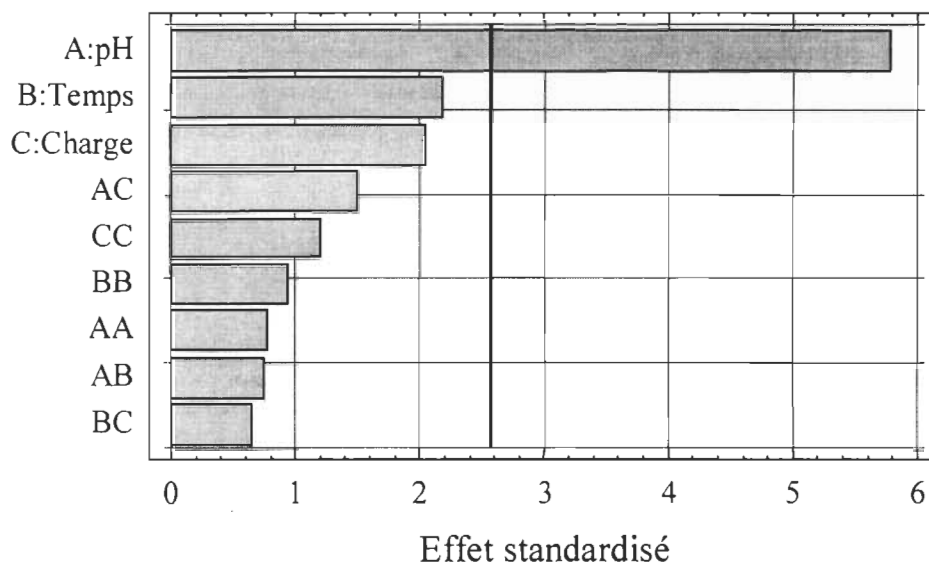


Figure 4.37 Diagramme Pareto de b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

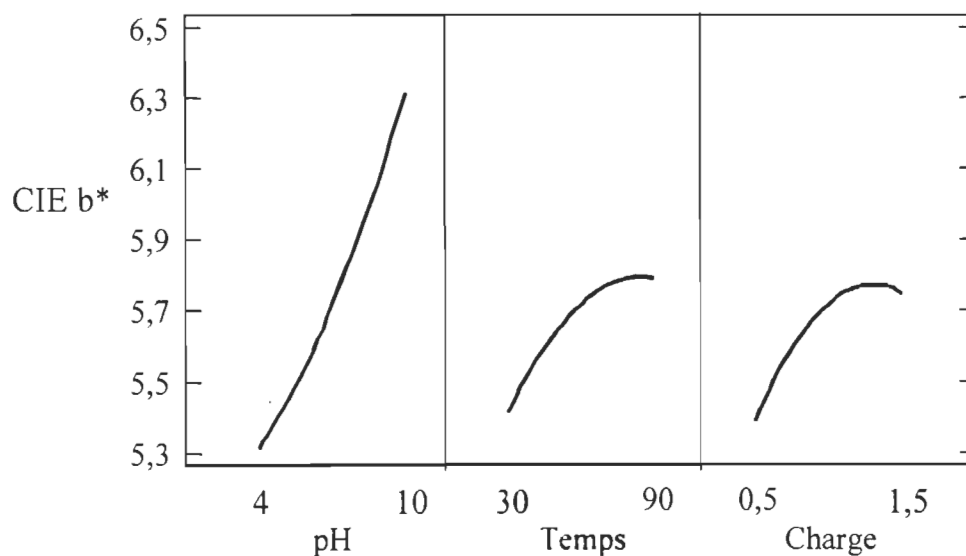


Figure 4.38 Effet de chaque variables sur b^* pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

Les surfaces de réponse pour la coordonnée b^* sont illustrées aux figures 4.39 et 4.40. L'analyse de ses surfaces nous montre que les valeurs minimales de la coordonnée b^* sont obtenues encore une fois à pH acide. La charge appliquée à peu d'effet et le temps n'a pas d'effet.

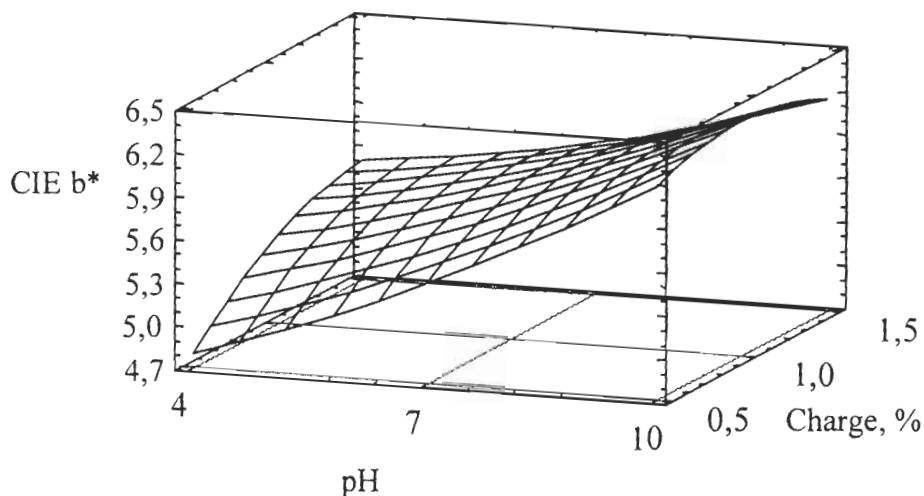


Figure 4.39 Surface de réponse de b^* pour TBAB sur pâte désen-crée pré-blanchie (60 min)

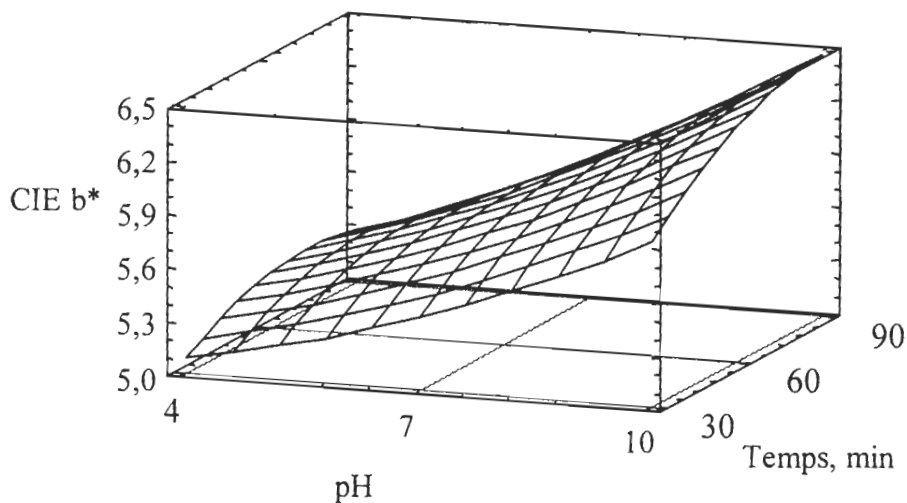


Figure 4.40 Surface de réponse de b^* pour TBAB sur pâte désen-crée pré-blanchie (1 %)

Le modèle mathématique qui permet de prédire la coordonnée b^* est représenté par l'équation suivante.

$$b^* = 5,62467 + 0,50375 * \text{pH}$$

Cette équation a un coefficient de corrélation de 0,7923 et permet d'expliquer 95,0 % des résultats. Ce moins bon coefficient de corrélation peut être expliqué en partie par le fait que seul le pH est tenu en compte dans cette équation.

4.3.3.1 Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur une pâte désencrée pré-blanchie

L'analyse du design expérimental nous a permis de déterminer les conditions optimales de blanchiment pour notre modèle. Ces conditions sont présentées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 Conditions optimales pour TBAB sur pâte désencrée pré-blanchie

| | |
|-------------|------------|
| pH | 4 |
| Charge | 1,0 % |
| Temps | 60 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

Pour la charge d'agent de blanchiment à ajouter nous avons choisi 1,0 % car à pH 4 la blancheur n'est pas affectée par la différence de charge entre 1,0 et 1,5 % alors que pour le b^* une faible charge est préférable. Donc, 1,0 % de charge est un choix acceptable. Pour le temps de réaction, nous avons choisi le temps permettant d'atteindre le plus haut niveau de blancheur. Dans ces conditions et selon les équations, il est possible d'obtenir un gain d'environ $2,0 \pm 0,3$ de blancheur ISO avec un léger gain de $0,2 \pm 0,1$ de la coordonnée de couleur b^* . Le blanchiment effectué dans ces conditions nous a permis d'obtenir un gain de blancheur de 1,3 points ISO et un gain de 0,18 points de b^* . D'après ces résultats nous pouvons dire que le modèle établi est représentatif du blanchiment avec une très légère différence au niveau de la blancheur.

4.3.4 Pâte chimiothermomécanique de feuillus (Tembec)

La pâte chimiothermomécanique utilisée pour cette étude de blanchiment au TBAB est une pâte de feuillus à 100 % érable. Jusqu'à maintenant toutes les pâtes utilisées étaient des pâtes de résineux. Nous allons maintenant étudier l'effet du TBAB lors du blanchiment d'une pâte de feuillus. Le design expérimental utilisé est toujours le même afin de pouvoir faire des comparaisons. Débutons avec la réponse de blancheur et le diagramme Pareto obtenu illustré à la figure 4.41. Ce diagramme montre qu'il y a quatre effets jugés statistiquement significatifs. Ces effets sont le pH, la charge, l'effet quadratique du pH (pH^2) et le temps de réaction. Le pH est de loin l'effet le plus important et on doit

s'attendre à ce que son effet sur la blancheur ne soit pas linéaire entre sa valeur minimale et sa valeur maximale dû à l'importance de son effet quadratique.

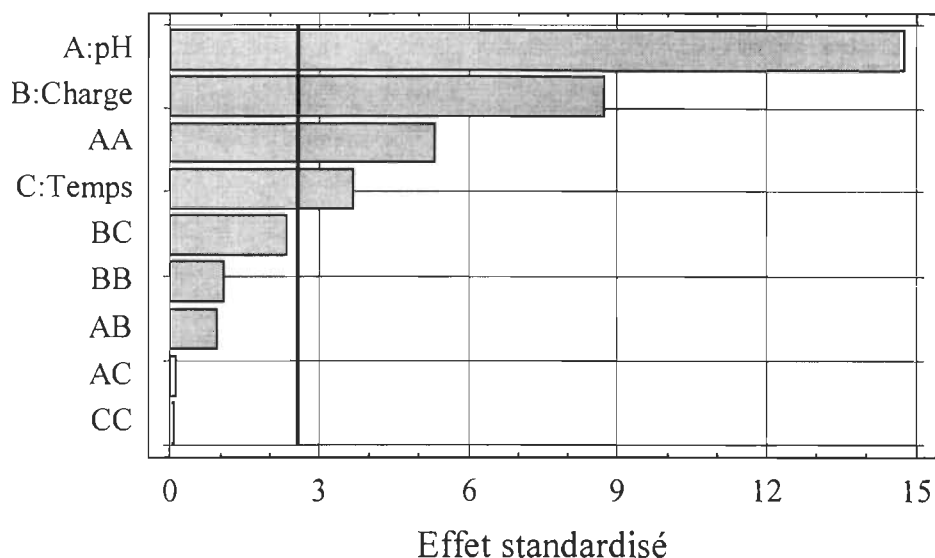


Figure 4.41 Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur PCTM de feuillus

Les surfaces de réponse correspondantes sont illustrées aux figures 4.42 et 4.43. La première figure nous montre que les meilleurs résultats de blancheur sont obtenus à pH acide. Comme attendu, la variation de blancheur dans la plage de pH étudiée n'est pas linéaire. À pH acide la charge a un effet moins marqué qu'à pH alcalin avec une différence d'environ 1 point ISO entre une faible charge et une charge élevée, les meilleures blancheur étant obtenues à charge élevée. Sur la seconde figure on voit très bien l'effet marqué du pH. Dans les conditions de pH acide, l'effet du temps est relativement minime mais montre de meilleurs résultats à temps long laissant même suspecter des gains de blancheur plus appréciable pour des temps de réactions supérieurs à 90 minutes. Mais ce design n'est valide qu'à l'intérieur des limites fixées et ne nous permet pas d'extrapoler alors le temps de réaction optimal est de 90 minutes.

L'équation suivante représente la réponse de blancheur en fonction des paramètres significatifs.

$$\text{ISO} = 59,6229 - 1,78 \cdot \text{pH} + 1,04875 \cdot \text{charge} + 0,9521 \cdot \text{pH}^2 + 0,43625 \cdot \text{temps}$$

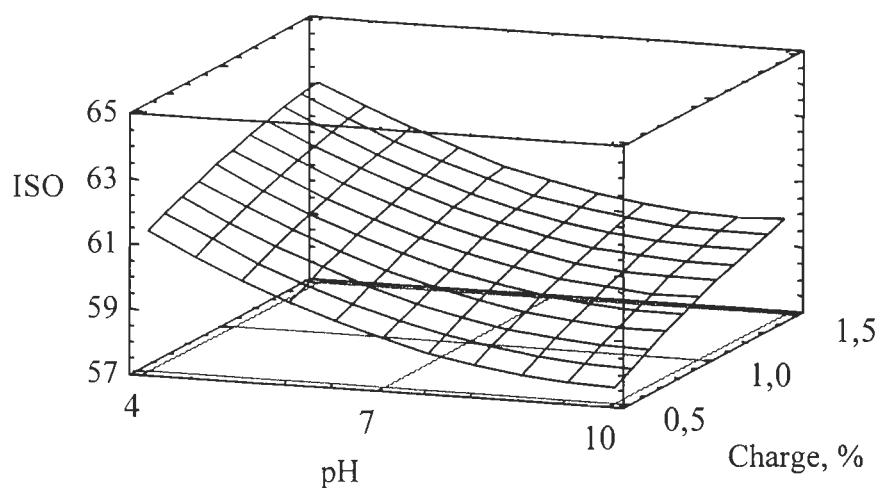


Figure 4.42 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PCTM (60 min)

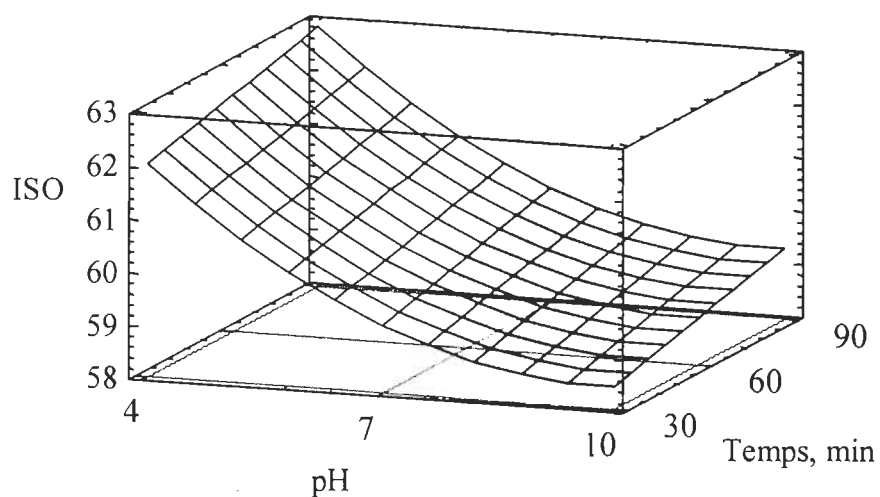


Figure 4.43 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur PCTM (1 %)

Cette équation explique 95,0 % des résultats et a un coefficient de corrélation de 0,9654 ce qui est excellent.

Les résultats pour la réponse b^* nous permet d'obtenir le diagramme Pareto illustré à la figure 4.44. Il y a trois effets significatifs sur la coordonnée b^* qui sont la charge, le temps et l'effet quadratique du pH (pH^2). Contrairement à la réponse de blancheur dans ce cas-ci le pH n'est pas statistiquement significatif. Le diagramme montre que l'effet de la charge appliquée est de loin la plus significative.

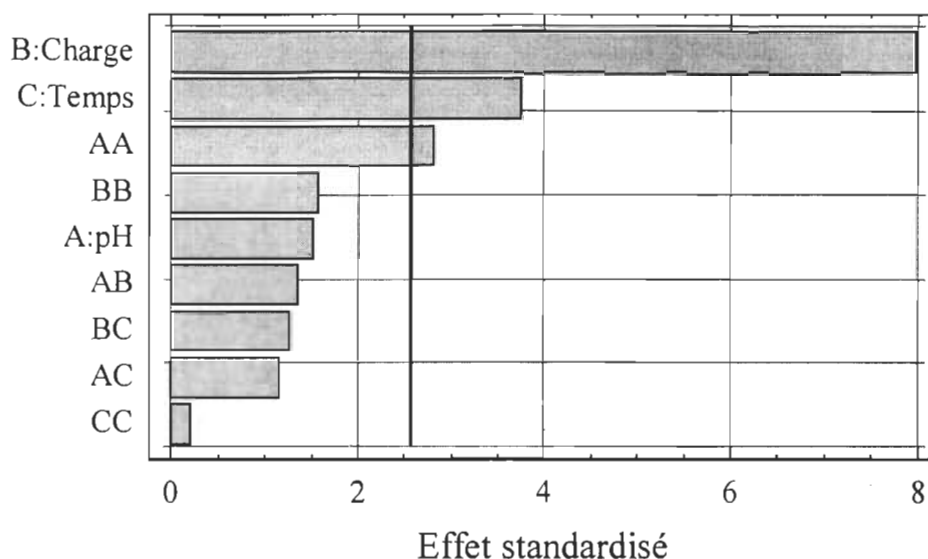


Figure 4.44 Diagramme Pareto de la coordonnée b^* pour TBAB sur PCTM

Les figures 4.45 et 4.46 illustrent les surfaces de réponse de la coordonnée b^* . Sur la première figure on remarque que les valeurs minimales de b^* sont obtenues à charge élevée et temps long. On remarque aussi que l'effet de la charge est plus prononcé pour un temps de réaction de 90 minutes de même que l'effet du temps est plus marqué à charge élevée. Pour cette surface de réponse on peut tirer comme conclusion qu'une valeur minimale de b^* peut être obtenue à charge élevée et temps long. La deuxième figure montre l'effet du pH et de la charge où il est à remarquer l'influence de l'effet quadratique du pH sur la variation de la coordonnée b^* . Aussi on peut voir que la variation de b^* sur la plage de pH étudiée est la même à faible charge.

L'équation suivante nous permet de prédire la valeur de b^* en fonction des paramètres étudiés selon notre modèle.

$$b^* = 12,6086 - 0,47625 \cdot \text{charge} - 0,2225 \cdot \text{temps} + 0,23768 \cdot \text{pH}^2$$

Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,8556 et elle explique 95,0 % des résultats.

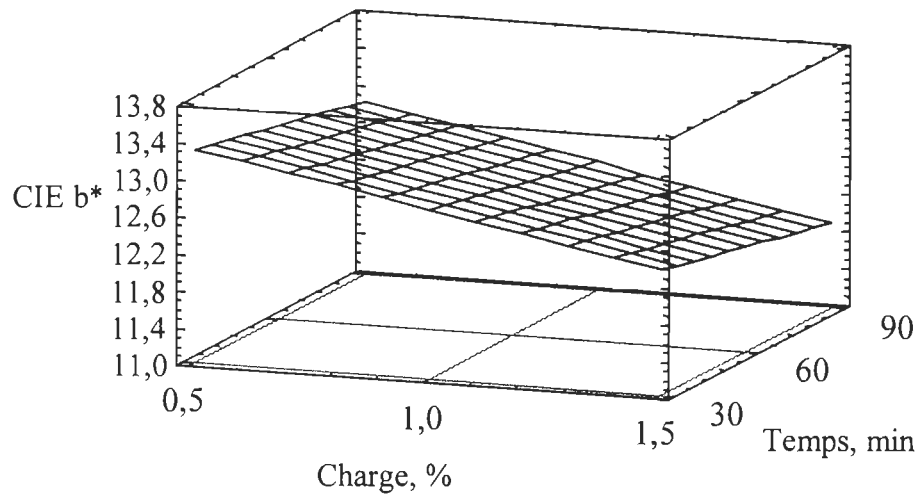


Figure 4.45 Surface de réponse de la coordonnée b^* en fonction de la charge et du temps pour TBAB sur PCTM de feuillus (pH 7)

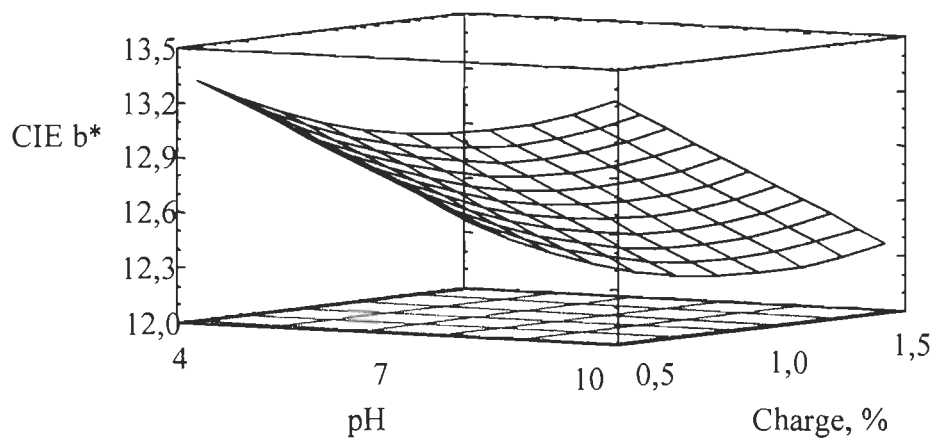


Figure 4.46 Surface de réponse de la coordonnée b^* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur PCTM de feuillus (60 min)

4.3.4.1 Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur PCTM de feuillus

Cette analyse nous a permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention d'une blancheur maximale dans les limites de notre modèle. Ces conditions sont présentées dans le tableau 4.8. Selon nos équations, dans ces conditions il est possible d'obtenir un gain de blancheur de $8,3 \pm 0,2$ points ISO et une perte de $2,8 \pm 0,1$ points de b^* . On voit ici que le blanchiment au TBAB sur une pâte chimico-thermomécanique d'érable (blancheur initiale 55.3 ISO et b^* initial 15.1) permet

l'obtention d'un gain de blancheur appréciable tout en diminuant la valeur de la coordonnée de couleur b^* . Ici par manque de pâte le blanchiment dans les conditions optimales n'a pu être effectué.

Tableau 4.8 Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur une PCTM

| | |
|-------------|------------|
| pH | 4 |
| Charge | 1,5 % |
| Temps | 90 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

4.3.5 Pâte Kraft de résineux semi-blanchie

Après avoir étudié diverses pâtes à haut rendement nous avons étudié le pouvoir réducteur de la borane *tert*-butylamine sur une pâte à faible teneur en lignine, une pâte Kraft semi-blanchie de résineux. Le même design expérimental a été utilisé et nous avons obtenu le diagramme Pareto illustré à la figure 4.47 pour la réponse de blancheur ISO. Le diagramme montre qu'il y a trois effets qui sont statistiquement significatifs. Il est à remarquer qu'aucun effet principal n'est significatifs. Ce sont plutôt les effets quadratiques de la charge et du temps ainsi que l'interaction linéaire entre le pH et le temps. Contrairement à toute les autres pâtes, dans ce cas-ci selon le diagramme Pareto, le pH n'a aucun effet significatif. Avec la présence des effets quadratiques, on doit s'attendre à avoir des surfaces de réponse très arrondies.

Les surfaces de réponse pour la blancheur sont illustrées aux figures 4.48 et 4.49. Comme attendu, les surfaces de réponse sont très courbées.

La première surface montre l'effet du pH et du temps. Les résultats montrent que les meilleures blancheurs sont obtenues à pH alcalin et temps long aussi bien qu'à pH acide et temps court. La deuxième surface de réponse montre qu'à temps moyen et charge de 1,0 %, les résultats de blancheur sont à leurs maximums. Alors si on se rapporte sur la figure précédente, à temps moyen (75 minutes), le meilleur gain de blancheur est obtenu à pH basique malgré que la différence ne soit pas très importante par rapport au pH acide.

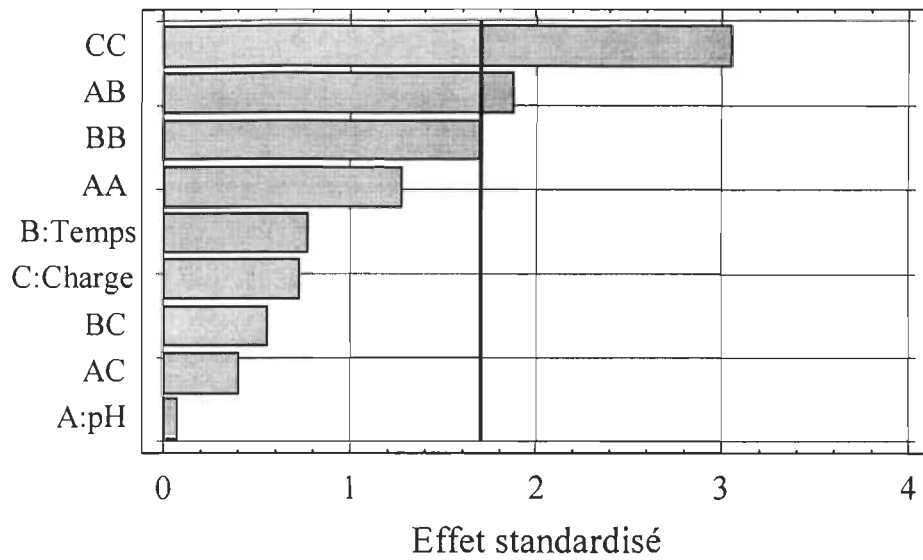


Figure 4.47 Diagramme Pareto de la blancheur pour TBAB sur Kraft semi-blanchie

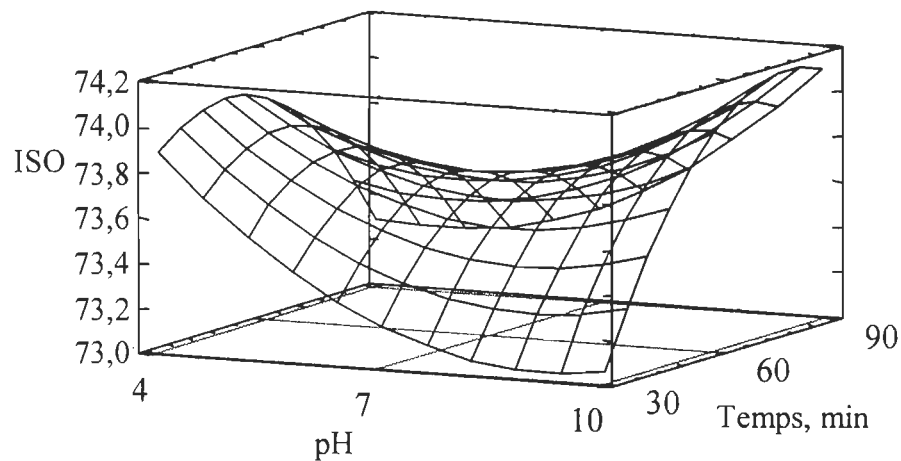


Figure 4.48 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du pH et du temps pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (1 %)

Cette analyse a permis d'obtenir une équation qui représente la réponse de blancheur en fonction des paramètres significatifs et cette équation est la suivante.

$$\text{ISO} = 73,86 - 0,715 \cdot \text{charge}^2 - 0,4075 \cdot \text{pH} \cdot \text{temps} - 0,405 \cdot \text{temps}^2$$

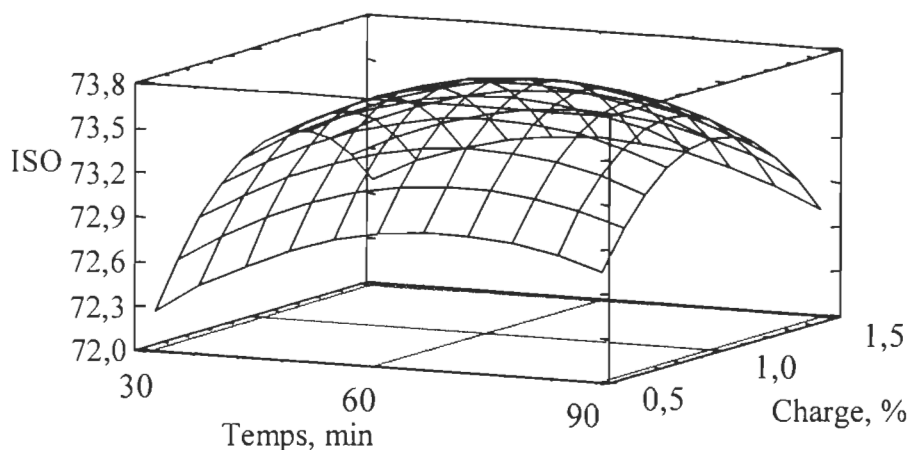


Figure 4.49 Surface de réponse pour la blancheur en fonction du temps et de la charge pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (pH 7)

L'analyse ayant menée à cette équation se situe dans un intervalle de confiance de 90,0 % et le coefficient de corrélation de l'équation est de 0,6605. Ce coefficient est assez faible mais, soit peu surprenant étant donné la complexité des effets de chacune des variables, soit parce qu'il n'y a pas de corrélations entre les variables pour les conditions étudiées.

Maintenant pour l'analyse de la coordonnée b^* nous avons le diagramme Pareto illustré à la figure 4.50. Ce diagramme montre qu'il y a deux effets qui soient statistiquement significatifs. Ces effets sont l'interaction linéaire entre le temps et la charge ainsi que l'effet simple de la charge. Le pH suit de très près mais n'est pas significatif à 90,0 %. Ce diagramme nous laisse entrevoir que les surfaces de réponses seront beaucoup plus claires à cause des faibles effets quadratiques.

La figure 4.51 illustre la surface de réponse du pH et du temps pour b^* . Il est à remarquer sur ce graphique que les effets sont beaucoup moins prononcés que pour la blancheur et que les plus faibles valeurs de b^* sont obtenus à pH basique et temps long. La différence de b^* entre un pH acide et un pH basique est d'un peu plus d'un demi point à temps long alors qu'il n'y a pour ainsi dire aucune différence à temps court.

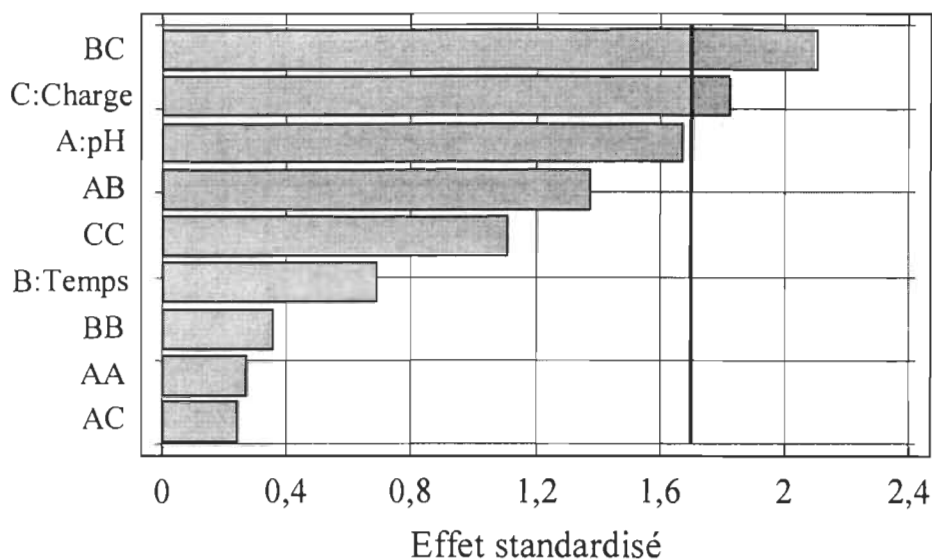


Figure 4.50 Diagramme Pareto pour la coordonnée b^* pour TBAB sur Kraft semi-blanchie

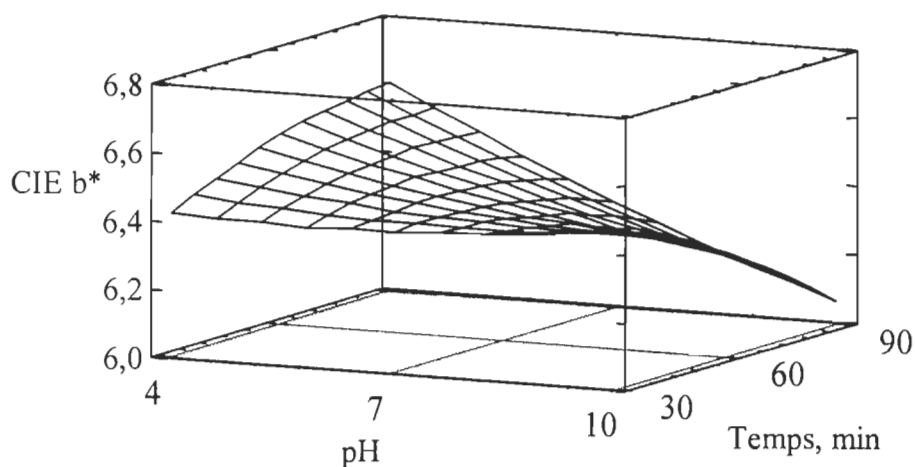


Figure 4.51 Surface de réponse de la coordonnée b^* en fonction du temps et du pH pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (1 %)

La figure 4.52 présente l'effet du pH et de la charge. Sur cette surface, il est encore assez évident qu'un faible b^* est obtenu à pH basique. Pour ce qui est de la charge, on remarque un plateau à partir d'une charge d'environ 1,0 % jusqu'à charge élevée. Donc une charge supplémentaire ne contribue pas à un abaissement significatif de la coordonnée b^* .

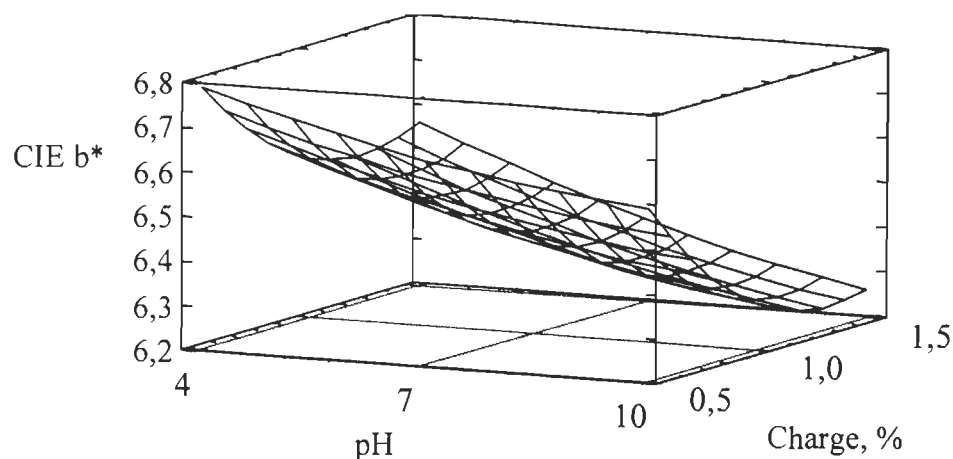


Figure 4.52 Surface de réponse de la coordonnée b* en fonction du pH et de la charge pour TBAB sur Kraft semi-blanchie (60 min)

L'équation mathématique représentant ce modèle dans un intervalle de confiance de 90,0 % est la suivante.

$$b^* = 6,45933 + 0,2225 * \text{temps} * \text{charge} - 0,13625 * \text{charge}$$

Le coefficient de corrélation de cette équation est de 0,5421 ce qui est assez faible et ce qui indique qu'il y a peu de corrélation entre les variables et la réponse.

4.3.5.1 Conditions optimales de blanchiment au TBAB sur pâte Kraft

Par cette analyse, les conditions optimales de blanchiment ont été déterminées pour notre modèle. Ces conditions qui permettent d'obtenir une blancheur maximale associée à une perte de b* sont présentées dans le tableau 4.9.

Selon les équations du modèle, il est possible d'obtenir dans ces conditions un gain de blancheur de $4,4 \pm 0,3$ points ISO et une perte de $2,1 \pm 0,1$ points de b*. Le blanchiment optimal effectué dans ces conditions a permis d'obtenir un gain de blancheur de 4,5 points ISO avec une perte de 2,5 points pour la coordonnée b*. Ceci prouve que notre modèle est bien représentatif car les résultats du blanchiment dans les meilleures conditions sont semblables à ceux prédits par les équations.

Tableau 4.9 Meilleures conditions de blanchiment au TBAB sur Kraft semi-blanchie

| | |
|-------------|------------|
| pH | 10 |
| Charge | 1,0 % |
| Temps | 75 minutes |
| Température | 60 °C |
| Consistance | 5 % |

4.3.6 Propriétés mécaniques

Cette section traite de l'effet des boranamines sur les propriétés papetières. Le but principal du blanchiment d'une pâte à haut rendement est d'augmenter au maximum la blancheur de celle-ci en minimisant la perte de rendement. Toutefois ceci ne doit pas être fait au détriment des propriétés mécaniques du papier. Dans le meilleur des cas, il est à espérer que ces propriétés puissent être améliorées. Ce n'est pas toujours le cas, mais il faut à tout le moins qu'elles ne soient pas altérées négativement.

Pour chacune des boranamines étudiées et pour chacune des pâtes étudiées les propriétés mécaniques avant (tableau 4.10) et après blanchiment ont été mesurées. Ces mesures nous permettent de vérifier s'il y a altération des propriétés papetières par les agents de blanchiment et aussi s'il y a un ou des types de pâtes qui soient plus affectées que d'autres. Les tableaux suivants présente les propriétés mécaniques mesurées.

Pour ce qui est de l'effet du DMAB et du TMAB sur les propriétés mécaniques, les données montrent qu'il n'y a pas amélioration ou altération des propriétés. La seule propriété sur laquelle les deux boranamines ont un léger effet positif est l'énergie de rupture. L'effet du TBAB sur les diverses pâtes étudiées à aussi été vérifié. Les résultats sont présentés dans la série de tableaux qui suit.

Ce premier tableau (4.11) nous montre que la pâte thermomécanique (PTM) n'est pas significativement altérée par le TBAB. En fait il y a une légère amélioration au niveau de l'énergie de rupture et de l'indice de déchirure. Pour ce qui est de la pâte chimicothermomécanique de feuillus (100 % érable), les propriétés de ruptures ont été améliorées

alors que l'indice de déchirure est resté le même. Dans ce cas-ci, l'indice d'éclatement n'a pu être mesuré car il était trop faible pour notre appareil de mesure.

On remarque dans ce second tableau (4.12) que le TBAB a un effet positif sur les propriétés papetières de la pâte désencrée. Entre autre la longueur de rupture est augmenté de façon significative. Seul l'indice de déchirure a diminué. Nous ne pouvons malheureusement expliquer ce phénomène.

Tableau 4.10 Effets du DMAB et du TMAB sur les propriétés mécaniques d'une PTM écru

| Propriété | Contrôle | DMAB | TMAB |
|---|----------|-------|-------|
| Longueur de rupture (km) | 4,1 | 4,4 | 4,0 |
| Énergie de rupture (cm*gf) | 562,4 | 703,8 | 618,5 |
| Indice d'éclatement (kPa*m ² /g) | 2,5 | 2,6 | 2,4 |
| Indice de déchirure (mN*m ² /g) | 9,9 | 9,9 | 9,8 |

Tableau 4.11 Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques de pâtes à haut rendement

| Propriété | PTM | | PCTM | |
|---|--------|-------|-------|-------|
| Longueur de rupture (km) | 4,54 | 4,44 | 0,46 | 0,64 |
| Énergie de rupture (cm*gf) | 619,65 | 630,8 | 12,61 | 22,94 |
| Indice d'éclatement (kPa*m ² /g) | 2,93 | 2,86 | — | — |
| Indice de déchirure (mN*m ² /g) | 10,48 | 10,65 | 1,73 | 1,73 |

Tableau 4.12 Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques de pâtes désencrées

| Propriété | Désencrée | | Dés. blanchie | |
|---|-----------|-------|---------------|-------|
| Longueur de rupture (km) | 3,53 | 4,19 | 3,90 | 4,67 |
| Énergie de rupture (cm*gf) | 471,5 | 434,2 | 477,0 | 582,1 |
| Indice d'éclatement (kPa*m ² /g) | 2,56 | 3,14 | 2,99 | 3,39 |
| Indice de déchirure (mN*m ² /g) | 10,84 | 10,30 | 11,09 | 9,72 |

Tableau 4.13 Effets du TBAB sur les propriétés mécaniques d'une pâte Kraft de résineux semi-blanchie

| Propriété | Kraft semi-blanchie | |
|---|---------------------|--------------|
| Longueur de rupture (km) | 5,77 | 6,76 |
| Énergie de rupture (cm*gf) | 1264 | 1921 |
| Indice d'éclatement (kPa*m ² /g) | 5,29 | 6,27 |
| Indice de déchirure (mN*m ² /g) | 19,60 | 20,67 |
| Viscosité (centipoise) | 16,07 ± 0,02 | 15,29 ± 0,02 |

Pour ce qui est de la pâte Kraft (tableau 4.13), nous avons aussi voulu vérifier d'une autre façon l'action du TBAB sur les fibres par des mesures de viscosité. Encore une fois cette mesure a été effectuée sur la pâte avant et après blanchiment. Par ces résultats on peut affirmer que les fibres cellulosiques ne subissent pas de dégradation significative tout comme le laisse voir les résultats des propriétés mécaniques.

À la lumière de ces résultats, il est possible d'affirmer que les boranamines, à tout le moins celles étudiées, n'ont pas d'influence négative sur les propriétés mécaniques de différentes pâtes. Même que dans la plupart des cas, les propriétés sont améliorées.

4.3.7 Effets sur la réversion de blancheur

L'étude de blanchiment à l'aide de la borane diméthylamine et de la borane triméthylamine a permis d'obtenir des gains de blancheur. Maintenant, voyons si ces deux boranamines permettent une stabilisation de la blancheur. La méthode employée est l'étude par spectroscopie UV-Visible et jaunissement du papier à l'aide de lampes ultraviolettes. Cette étude nous a permis dans un premier temps d'obtenir un spectre de la variation du coefficient d'absorption de la lumière en fonction des longueurs d'onde pour les blanchiments au DMAB et TMAB dans les meilleures conditions ainsi qu'une feuille de contrôle pour la comparaison. Tous ces spectres sont présentés en annexe, la figure 4.53 présente le spectre pour chacun au temps maximum de réversion (60 minutes).

La bande d'absorption qui nous intéresse est la bande à 420 nm qui peut être attribuée à la formation d'*ortho*-quinones [39]. On remarque sur ce spectre qu'après 60 minutes de réversion photochimique la bande à 420 nm présente un ΔK supérieur pour le TMAB, celui du DMAB étant similaire à celui du contrôle. Ceci signifie qu'après 60 minutes de réversion, la pâte blanchie au TMAB a formé plus de structure *ortho*-quinones responsable de la teinte jaune du papier que la pâte écrue. Cette figure nous laisse voir que les deux boranamines ne sont pas efficaces pour stabiliser la blancheur.

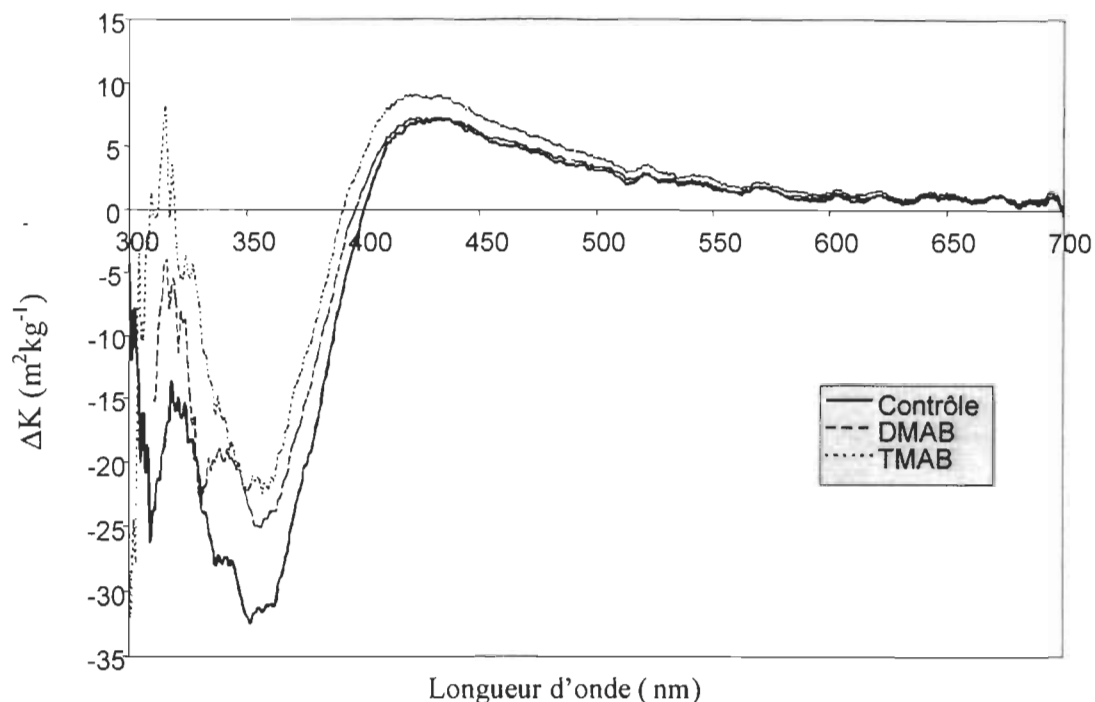


Figure 4.53 Spectre de différence de blanchiment à 60 minutes de réversion

Afin d'obtenir les cinétiques de réversion et de les comparer, nous avons utilisé cette bande caractéristique à 420 nm en fonction du temps de réversion. La figure 4.54 montre la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps d'irradiation à 420 nm pour une feuille de contrôle, une feuille blanchie au DMAB et une feuille blanchie au TMAB.

Ces courbes peuvent être caractérisées par une fonction exponentielle de type:

$$k(t) = k^{\infty} - Ae^{-ct} \quad \text{Équation 4.1}$$

Les données correspondant à cette fonction pour chacune des courbes sont présentées à la table 4.14.

Tableau 4.14 Valeurs des constantes réactionnelles pour la cinétique de réversion

| Échantillon | K^{∞} (m^2/kg) | A (m^2/kg) | c (min^{-1}) |
|-------------|---------------------------|------------------|--------------------|
| Contrôle | 6,7 | 6,4 | 0,067 |
| DMAB | 6,7 | 6,5 | 0,047 |
| TMAB | 8,6 | 8,1 | 0,076 |

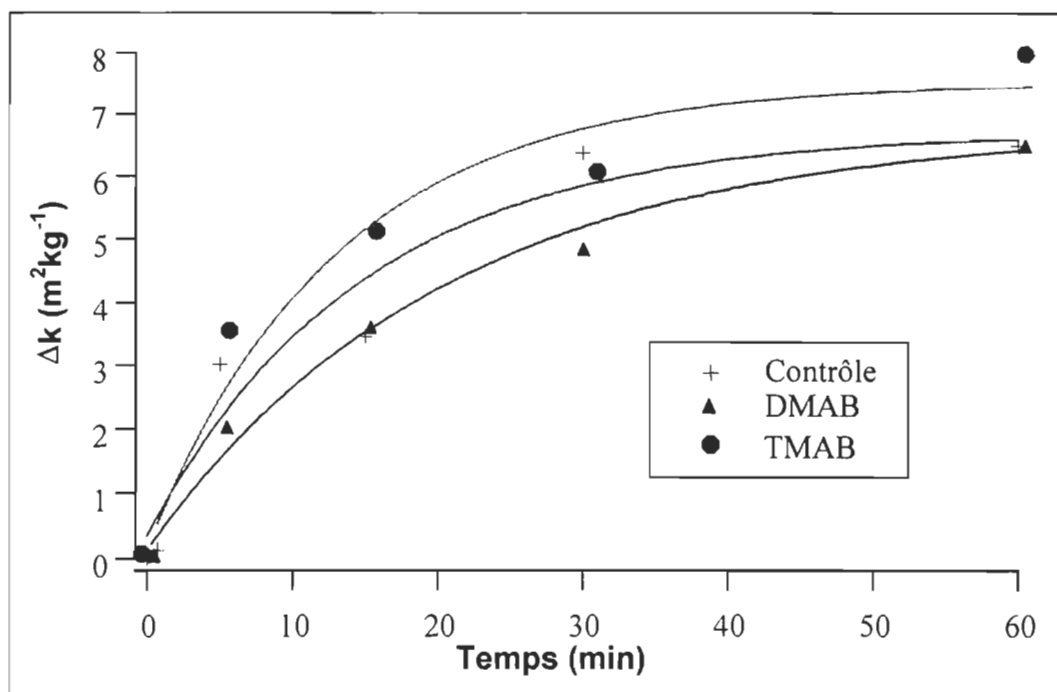


Figure 4.54 Étude cinétique pour le DMAB et le TMAB à 420 nm

Par l'analyse des données, on peut constater que les valeurs des facteurs pré-exponentiels (A) et les constantes de vitesse (c) sont très similaires. Ainsi on peut conclure à partir de ces données que le DMAB et le TMAB n'ont pratiquement aucun effet sur la réversion de blancheur. Le DMAB ralentit légèrement la réversion de blancheur alors que le TMAB l'accélère tout aussi légèrement. Après 60 minutes de réversion, le contrôle et le DMAB ont atteint le même niveau de réversion. Pour ce qui est du TMAB, après 60 minutes de réversion le niveau atteint est légèrement supérieur au contrôle avec une différence d'environ $2 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$. Cette différence est relativement importante sur la valeur du ΔK qui est de $6 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ pour le contrôle.

Pour les blanchiments au TBAB sur les différentes pâtes, aucune étude complète de réversion n'a été effectuée. Le seul test de réversion effectué a été d'exposer les feuilles aux rayons ultraviolets afin de déterminer de façon rapide l'effet de l'agent de blanchiment sur la réversion de blancheur. Le tableau suivant (4.15) présente les résultats de ce test. Les données présentées sont en fait un pourcentage de perte de blancheur. Ceci nous donne comme indication quel pourcentage de la perte de blancheur de la feuille contrôle a été perdu par la feuille blanchie. Par exemple, un pourcentage de perte de blancheur de 60 % signifie que la blancheur de la feuille blanchie après 1 heure de réversion corres-

pond à 60 % de la perte de blancheur de la feuille de contrôle soumis au même traitement. Plus ce pourcentage est bas meilleurs sont les résultats et un pourcentage plus bas que 0 % signifie que la perte de blancheur est inférieure au gain de blancheur obtenu par le blanchiment.

Tableau 4.15 Pourcentage de perte de blancheur pour les différentes pâtes blanchies au TBAB

| Pâte | % PB |
|----------------------|-------|
| PTM | 75,2 |
| PCTM | 54,7 |
| Désencrée | 63,9 |
| Dés. blanchie | 84,4 |
| Kraft semi-blanchie. | -14,2 |

Il est remarquable que dans chacun des cas le pourcentage de perte de blancheur soit assez élevé, presque tous au-dessus de 50 %. La précédente étude sur le TBAB avait démontré qu'il n'y avait aucune stabilisation de blancheur pour une PTM de résineux. Ces résultats confirment ce fait et ce pour différents types de pâtes. Ainsi le TBAB ne permet pas de stabiliser la blancheur. Un seul cas fait exception, la pâte Kraft semi-blanchie. La valeur négative obtenue indique que la blancheur après réversion de la feuille blanchie au TBAB est supérieure à la blancheur du contrôle avant réversion. Dans ce cas, on peut dire qu'il y a stabilisation de la blancheur, mais il y a aussi le fait que dans ce cas précis le gain de blancheur est supérieur aux autres et le contenu en lignine est beaucoup plus faible.

4.3.8 Synthèse des résultats

Les résultats présentés précédemment montrent l'effet des diverses boranamines étudiées mais non pas leur effet une par rapport à l'autre. La figure 4.55 présente les gain de blancheur ISO en fonction du temps de réaction pour chacune des boranamines étudiées. On remarque que les deux boranamines examinées dans cette étude ne sont pas aussi efficace que les deux étudiées précédemment. Par contre, on remarque que la cinétique de réaction est la même pour chacune car les courbes ont toutes la même forme. Ce que l'on remarque aussi est que le maximum de gain de blancheur est obtenu à 30 minutes de

réaction. Des temps de réaction plus long qui implique des coût supplémentaire nes seraient pas justifiables par le gain de blancheur supplémentaire.

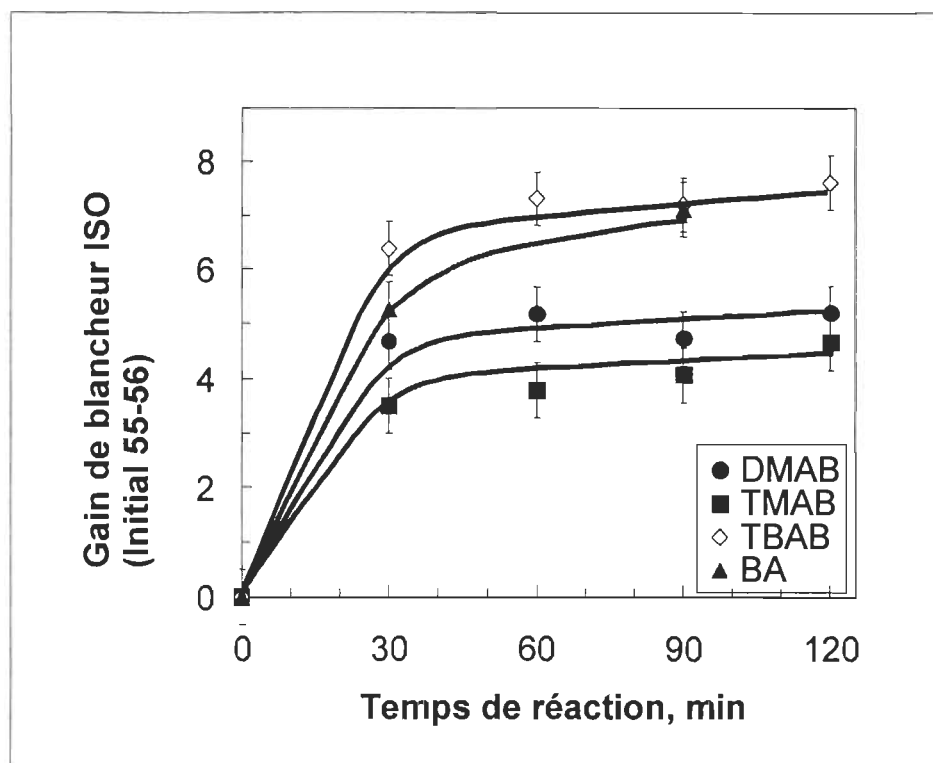


Figure 4.55 Comparaison des différentes boranamines

Cette comparaison est présentée sur une base de charge de réactif soit 1.5 g de boranamine pour 100 g de pâte, mais une meilleure comparaison peut être faite au niveau du nombre de mole de réactif. Le tableau 4.16 montre le nombre de mole correspondant à 1.5 % de charge pour chacune des boranamines étudiées.

Tableau 4.16 Nombre de mole de réactif

| Boranamine | Nombre de mole |
|------------|----------------|
| BA | 0,049 |
| TBAB | 0,017 |
| DMAB | 0,025 |
| TMAB | 0,021 |

De ces données on remarque que le TBAB a le nombre de mole le plus faible, ce qui est attendu puisque son poids moléculaire est plus élevé que les autres. Ainsi, le TBAB se démarque encore plus de cette façon puisqu'il conduit aux meilleurs résultats de blancheur avec un nombre de mole très inférieur aux autres boranamines étudiées. Si les ré-

sultats étaient présentés en graphique en fonction du nombre de mole, le graphique de la figure 4.55 serait sensiblement le même à l'exception de la courbe représentant le BA qui serait la plus basse puisque dans ce cas-ci, le BA a un nombre de mole deux fois supérieur aux autres. Et aussi, il est fort probable que la courbe du TBAB se démarque encore plus. Les résultats ainsi analysés montre bien que la boranamine primaire (TBAB) est la plus efficace des boranamines étudiées pour réduire les chromophores de la lignine. D'après ces résultats il semble intéressant d'étudier la cinétique de blanchiment du TBAB pour savoir ce qui se passe au moins dans les 30 premières minutes du blanchiment. Les résultats de cette étude sont présentés à la section suivante.

Maintenant voyons ce que l'on peut tirer de l'étude du blanchiment au TBAB sur divers types de pâtes. Comme le montre les résultats de la figure 4.56, le TBAB réagit différemment avec les divers types de pâtes. On remarque que les meilleurs gains de blancheur sont obtenus sur la pâte chimicothermomécanique de feuillus dans des conditions similaires aux autres pâtes. Il est fort possible que ces différences viennent du fait que la lignine de chacune des pâtes est différente, il y a moins de lignine dans les essences de feuillus. Étant donné que le TBAB est relativement sélectif et qu'il réagit à différente vitesse avec les divers groupements carbonyles de la lignine il était prévisible d'obtenir des résultats assez différents.

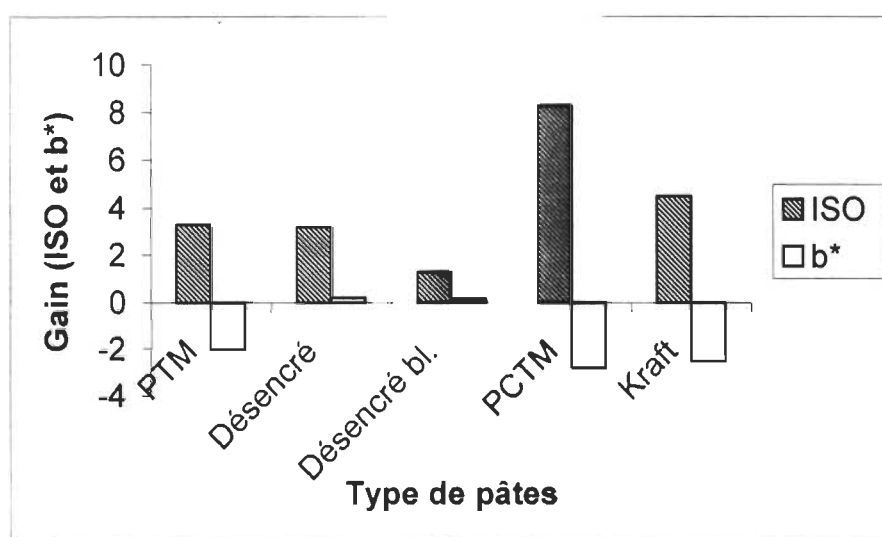


Figure 4.56 Comparaison du blanchiment au TBAB sur différents types de pâtes

Le TBAB réagit préférentiellement avec les groupements de type coniféraldéhyde mais peut réagir aussi avec les cétones aromatiques et les quinones. Ainsi dépendant du nombre de structures de chaque type, les réactions seront différentes et pour des temps de réaction similaires, les gains de blancheur ne seront pas les mêmes. Pour ce qui est de la coordonnée b^* les pertes sont sensiblement les mêmes pour toutes les pâtes excepté les pâtes désencrées où il n'y a pas de perte de la teinte jaune.

4.4 Étude cinétique du blanchiment au TBAB

Pour étudier un peu plus la réaction de blanchiment, nous avons étudié l'effet du TBAB sur la pâte en fonction du temps de réaction. Au début, par curiosité nous avons porté en graphique la blancheur ISO, la coordonnée b^* et le pourcentage de résiduel pour le blanchiment au TBAB en fonction du temps. La figure 4.57 illustre ces résultats. On remarque sur ce graphique que la boranamine disparaît très rapidement dans les 5 premières minutes du blanchiment. Du côté de la blancheur, l'augmentation se fait de façon plus graduelle sur une période plus longue.

La disparition rapide du TBAB en milieu acide peut être associée à l'attaque directe du TBAB sur les carbonyles protonés dont la création est rapide. L'augmentation plus lente de la blancheur, quant à elle, peut être associée au transfert d'hydrure en tenant compte que les 3 hydrures peuvent théoriquement être transférés. Dans ce cas, par spectroscopie UV-Visible nous serions en mesure de voir une cinétique qui présente 2 phases. Donc, nous avons refait les mêmes expériences mais incluant cette fois des temps de réaction plus courts et plus longs. La figure 4.58 illustre les résultats de la deuxième série de blanchiment. Les résultats pour les temps de réaction inférieurs à 10 minutes sont absents de ce graphique car ces blanchiments n'ont servi qu'à l'étude spectroscopique. On remarque qu'en 30 minutes de réaction la blancheur maximale est atteinte alors que le pourcentage de résiduel minimal est atteint en moins de 10 minutes. Alors, on peut être porté à croire que la réaction de réduction se produit en au moins deux étapes avec des constantes de vitesse différentes.

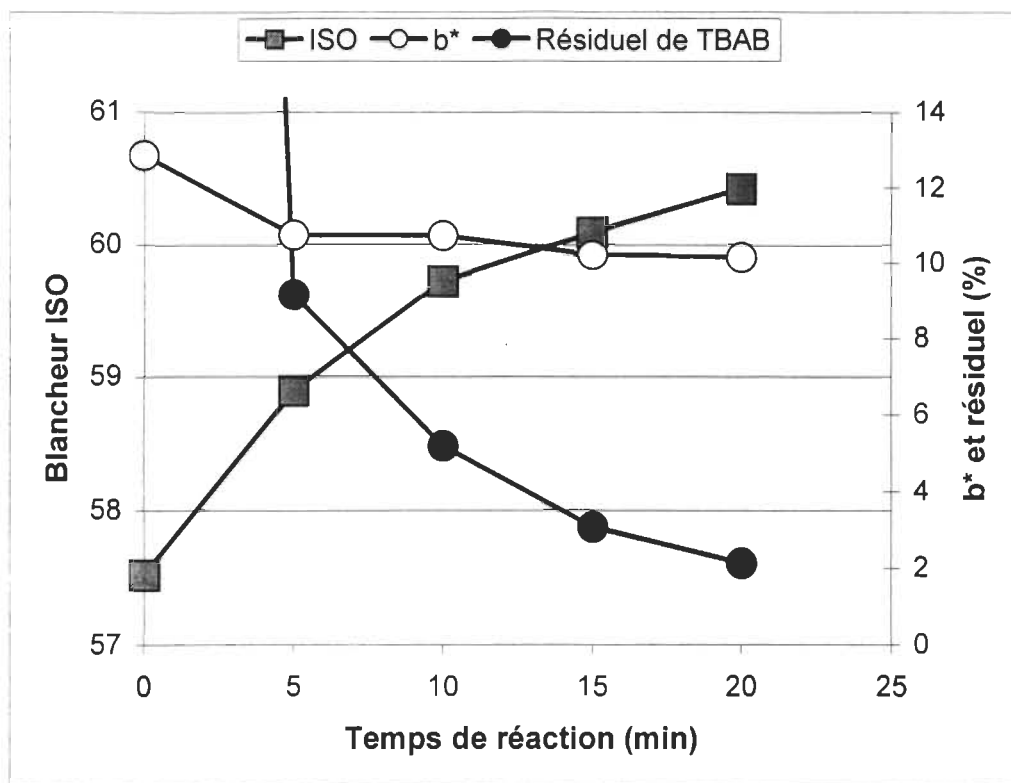


Figure 4.57 Résultats graphique du blanchiment au TBAB sur une PTM

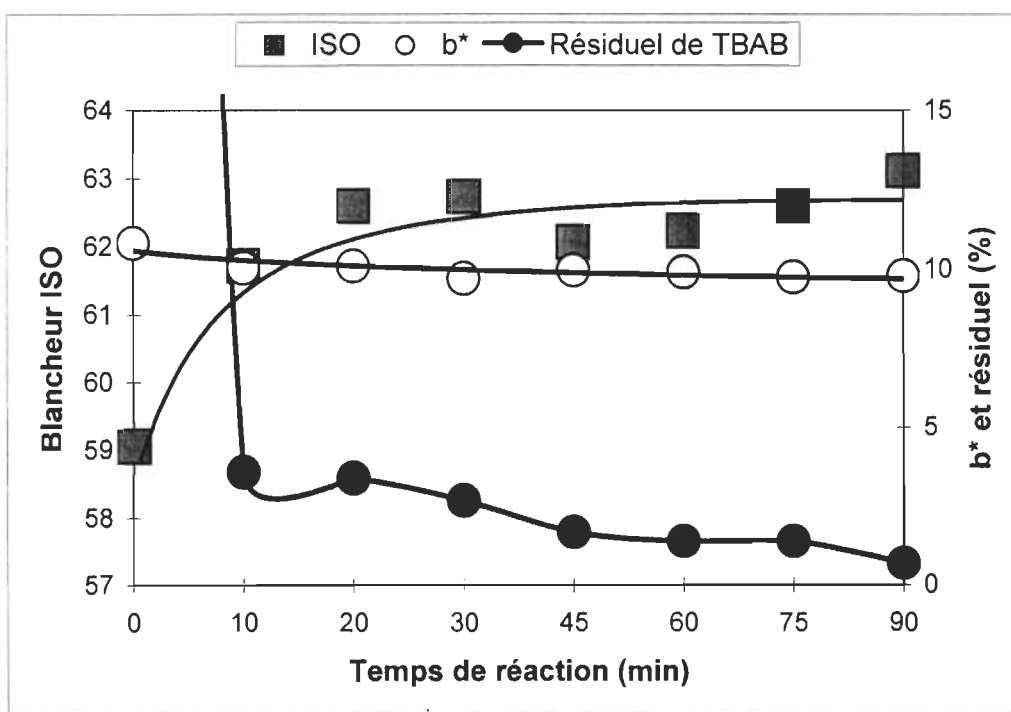


Figure 4.58 Résultats du blanchiment au TBAB sur une PTM pour divers temps de réaction

Par spectroscopie UV-Visible nous avons pu obtenir la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps de réaction pour des temps allant de 30 secondes à 90 minutes. La longueur d'onde choisie pour étudier la cinétique de blanchiment est de 350 nm car, les structures de type coniféraldéhyde sont associées à cette longueur d'onde, le TBAB réduisant principalement ce type de structure. Cette courbe, présentée à la figure 4.59, semble présenter sensiblement la même forme que la courbe qui illustre l'augmentation de la blancheur en fonction du temps. Il est difficile de prouver que la réaction de réduction se fait en deux étapes car l'effet du TBAB à des temps de réaction très courts est assez difficile à étudier à cause des variations importantes obtenues. Par contre, la forme des courbes de la diminution des structures de type coniféraldéhyde et d'augmentation de la blancheur est assez similaire pour que l'on puisse relier les deux phénomènes. Pour ce qui est de la réaction de réduction, il serait nécessaire de procéder à des expériences sur des composés modèles afin de pouvoir vraiment déterminer les mécanismes de réaction impliqués.

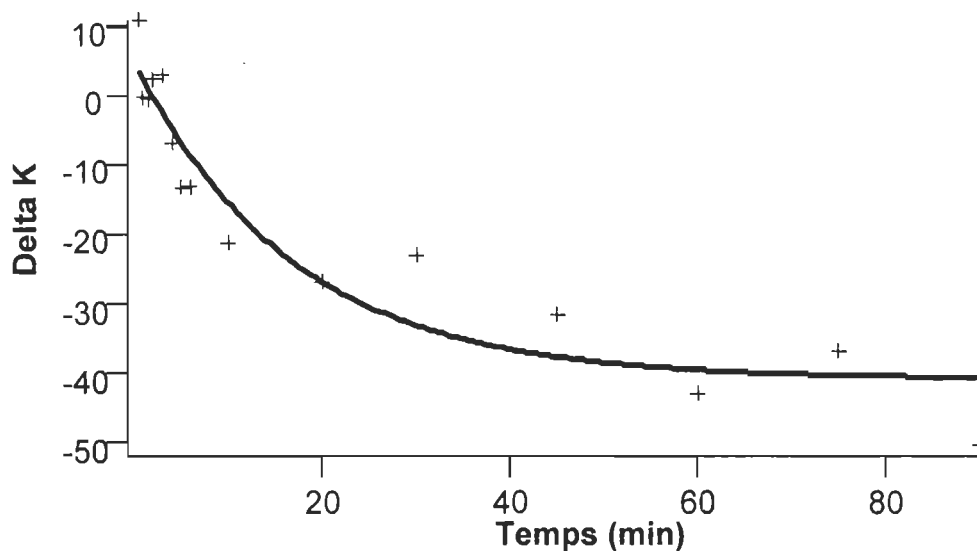


Figure 4.59 Variation du coefficient d'absorption à 360 nm en fonction du temps de réaction du TBAB avec la pâte

Il est aussi possible de suivre l'évolution du blanchiment par la mesure du pH à différents temps de réaction. La figure 4.60 illustre cette variation du pH.

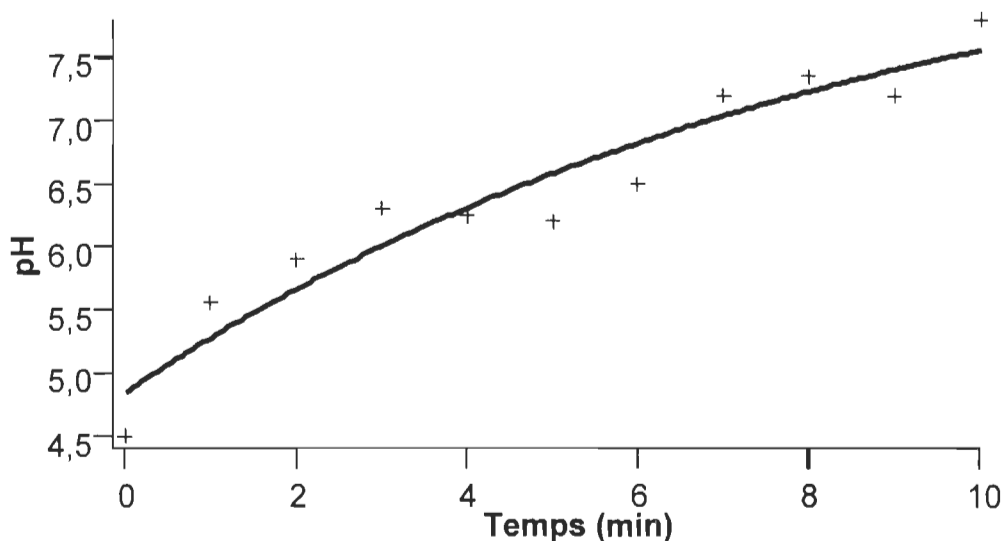


Figure 4.60 Variation du pH final de blanchiment au TBAB en fonction du temps de réaction, pH initial de 4

Il avait antérieurement été déterminé que le pH final d'un blanchiment au TBAB, peu importe le pH initial, se situait autour de 8. En suivant la variation du pH en fonction du temps il est possible de déterminer à partir de quel moment ce pH final est atteint et suivant quelle cinétique. On remarque que le pH augmente graduellement en fonction du temps sans brusque variation dans les 10 premières minutes du blanchiment pour atteindre la valeur finale de 8. Comme le TBAB disparaît presque totalement au cours des 10 premières minutes et que la partie la plus importante de la disparition des structures de type coniféraldéhyde (350 nm) se produit aussi durant cette période de temps, tout porte à croire que la majeure partie des réactions se produisent à l'intérieur d'un intervalle de 10 minutes. Ainsi, les produits de réactions sont libérés assez rapidement sans toutefois présenter deux phases. Des études mécanistiques permettraient de déterminer exactement quels sont les produits de réactions qui sont responsables de l'augmentation du pH. Il y a comme hypothèse la libération de l'amine au cours de la réaction qui peut expliquer en partie l'augmentation du pH mais il n'y a aucune preuve en ce sens d'autant plus que l'on obtient un pH final de 8 avec un pH initial neutre ou basique aussi bien qu'avec un pH acide.

Donc, ce que l'on peut conclure de ces expériences est que la réaction de réduction d'un carbonyle par le TBAB à l'intérieur de la matrice ligneuse semble suivre une cinétique

en deux étapes ou plus. Il est difficile d'étudier cette réaction à travers la matrice lignieuse car il y a plusieurs types de réactions qui se produisent et qui interfèrent. Une étude mécanistique sur des composés modèles permettrait de bien déterminer la cinétique de réaction ainsi que les produits de réactions.

4.5 Résultats de synthèse du borohydrure de sodium activé

Pour la synthèse du borohydrure de sodium activé par un thiol nous avons laissé évoluer à reflux un mélange de borohydrure de sodium et de propanethiol dans du THF pendant 2 heures. À la fin du 2 heures de reflux, il y avait toujours deux phases soit un solide blanc et une solution de THF, ainsi, tout porte à croire que le complexe est sous forme de solide. La suspension est refroidi à la température ambiante et ensuite filtrée. Afin de déterminer s'il y eut formation du complexe nous avons pris un spectre infrarouge du solide récupéré ainsi que du borohydrure de sodium pour fin de comparaison. Sur le spectre infrarouge la présence du thiol est facilement détectable par la présence de bandes caractéristiques du lien S-H et des liens C-H et C-C du propanethiol. Les résultats de synthèse ne sont pas concluants car les deux spectres infrarouge sont identiques donc, deux possibilités apparaissent soit le complexe n'a pas été formé, soit le complexe est trop instable pour être isolé. Il est fort possible que le complexe soit instable ou très réactif avec l'oxygène de l'air. Dans l'article de référence, il ne fut jamais question d'isolement du produit car la réduction des aldéhydes et des cétones fut exécutées par ajout de ces derniers dans le mélange réactionnel. Pour tous les essais effectués les résultats ont été les mêmes ainsi, nous avons conclu qu'il était impossible d'isoler le complexe dans ces conditions. Pour l'utilisation dans le blanchiment, il est préférable d'avoir un réactif que l'on puisse isoler et quantifier d'autant plus qu'il doit être compatible avec l'eau qui forme le milieu réactionnel du blanchiment. Donc, à défaut de renseignement suffisant sur le complexe et de l'impossibilité de l'analyser et de l'isoler, nous avons mis de côté cette voie jusqu'à l'obtention de renseignements plus exhaustifs permettant d'identifier ce complexe comme étant un réducteur potentiel et utilisable dans le blanchiment des pâtes.

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif de cette étude était d'étudier le potentiel de blanchiment de deux nouvelles boranamines et de poursuivre l'étude de la borane *tert*-butylamine. L'approche par design expérimental nous a permis de déterminer les conditions optimales de blanchiment à l'intérieur des limites étudiées. Les résultats ont démontrés que les deux boranamines, la borane diméthylamine et la borane triméthylamine, bien qu'elles permettent des gains de blancheur, ne sont pas aussi efficaces que la borane *tert*-butylamine pour blanchir de la pâte à haut rendement. Ce que l'on peut tirer de ces résultats est que le potentiel de blanchiment des boranamines semble être affecté par la structure de l'amine complexée. Ainsi, les résultats nous permettent de dire que le potentiel de blanchiment des boranamines suit la substitution de l'amine selon l'ordre suivant: amine primaire > amine secondaire > amine tertiaire. Ces deux boranamines n'altèrent pas les propriétés mécaniques du papier et ne permettent pas non plus une stabilisation de la blancheur. Malgré le fait qu'elles ne soient pas aussi efficaces que la borane *tert*-butylamine, leur étude nous a permis de comprendre un peu mieux leur mode de fonctionnement lors de la réduction des groupements chromophores de la lignine.

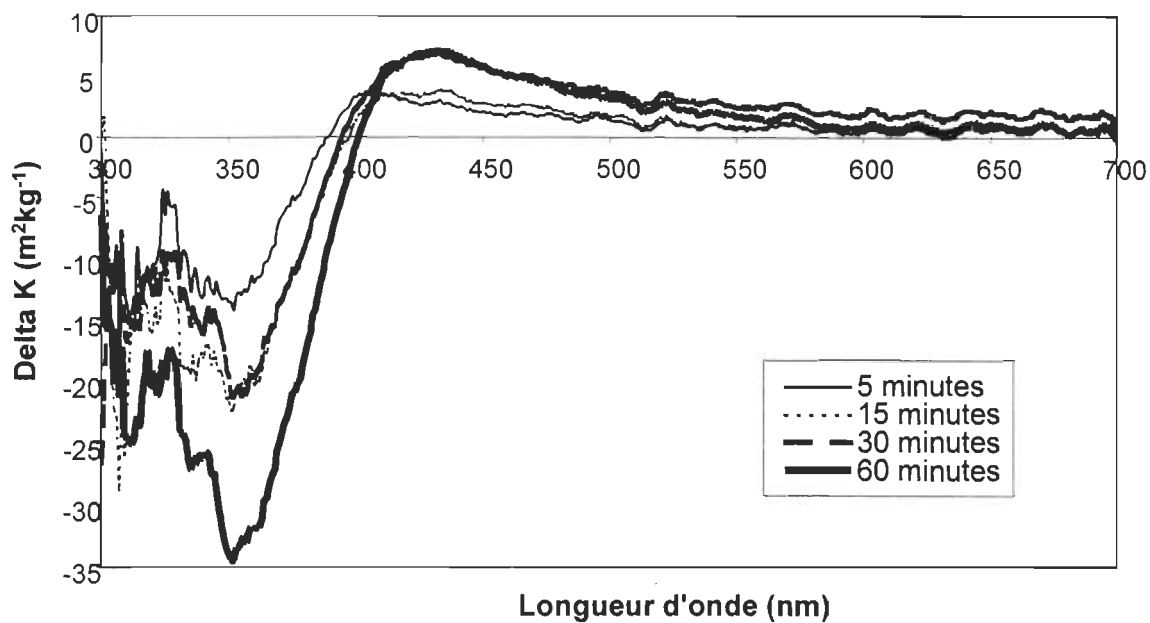
De cette nouvelle connaissance, on peut entrevoir certaines possibilités pour la poursuite de l'étude des boranamines pour le blanchiment réducteur. Dans un premier temps, il y a l'étude de la borane *tert*-butylamine que nous avons poursuivi en vérifiant le potentiel de celle-ci pour le blanchiment de différentes pâtes. Les résultats obtenus pour les différentes pâtes démontrent que la borane *tert*-butylamine est capable de blanchir autant une pâte à haut rendement de type thermomécanique qu'une pâte Kraft sans altérer les propriétés mécaniques du papier. La pâte désencrée semble bien répondre à cet agent réducteur pour ce qui est de la blancheur. Par contre, il n'y eu aucune diminution de la teinte jaune (b^*) dans les conditions étudiées. Avec la pâte chimiothermomécanique, nous obtenons des résultats impressionnants avec un gain de blancheur de 9 points et une perte de b^* de 3 points.

Ces résultats laissent voir d'intéressantes possibilités pour l'éventuelle utilisation de la borane *tert*-butylamine dans le blanchiment industriel. Maintenant, il reste à étudier plus à fond les conditions de blanchiments et de les optimiser afin d'obtenir des résultats compatibles et intéressants pour le milieu industriel autant comme principal agent de blanchiment qu'en blanchiment séquentiel. Étant donné le coût actuel élevé de ces composés, leur utilisation à l'échelle industrielle présente actuellement certains problèmes.

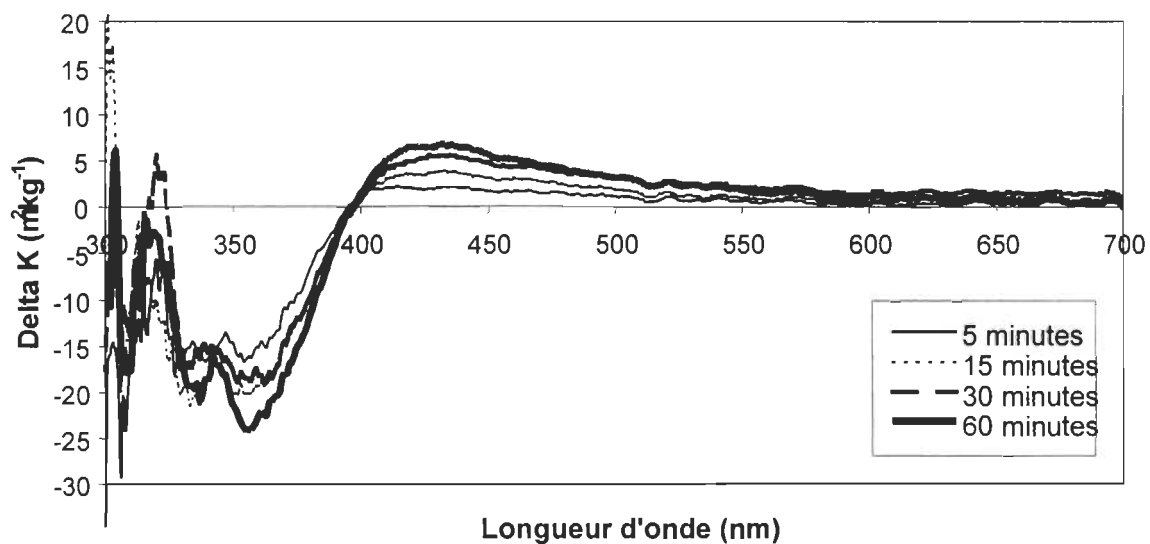
D'un autre côté, il serait intéressant d'étudier le potentiel de blanchiment d'autres boranamines de type primaire. Jusqu'à maintenant nous avons pu déterminer que les boranamines formées à partir d'amine primaire conduisent aux meilleures résultats. Il peut être possible d'obtenir de bon résultats avec d'autres boranamines dont nous modifierions le groupement alkyle qui substitue l'amine primaire. En partant d'une amine primaire, telle la méthylamine et en allongeant la longueur de la chaîne, nous pourrions ainsi, avoir une idée plus complète du pouvoir réducteur des boranamines. Comme la littérature indique que plus le pK_a de l'amine est bas plus fort est l'agent réducteur (boranamine), la méthylamine, l'éthylamine et l'isopropylamine, dont le pK_a est inférieur à celui de la *tert*-butylamine, serait de bons candidats pour de nouvelles boranamines. Toutefois ces complexes n'étant pas disponibles commercialement, la première étape sera de les synthétiser et de les caractériser.

En définitive, les boranamines sont d'intéressants agents réducteurs qui viennent s'ajouter à ceux déjà connus et employés dans le blanchiment industriel. Les résultats optimistes semblent les identifier comme de potentiels agents de blanchiment, capables de surpasser les agents réducteurs utilisés présentement.

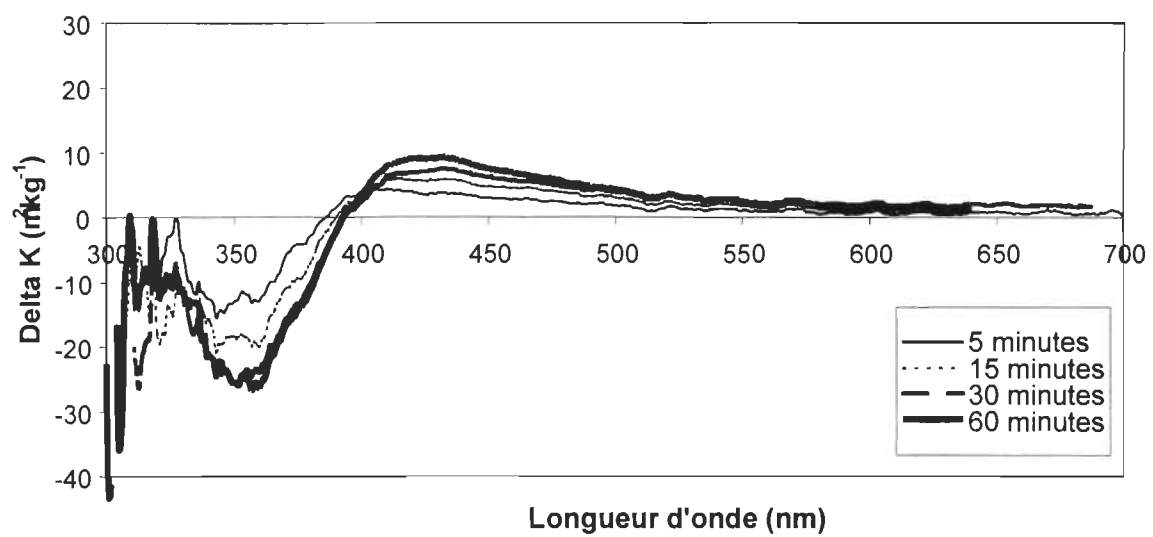
Annexes (spectres)



Variation du coefficient d'absorption en fonction du temps de réversion pour le contrôle



Variation du coefficient d'absorption en fonction du temps de réversion pour DMAB



Variation du coefficient d'absorption en fonction du temps de réversion pour TMAB

Annexes (données expérimentales)

| Plan DMAB | | | | | |
|-----------|--------|----|-------|-------|-------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 0,5 | 4 | 90 | 59,70 | 12,54 |
| 2 | 0,5 | 6 | 60 | 58,33 | 13,21 |
| 3 | 1,5 | 4 | 90 | 60,57 | 12,51 |
| 4 | 1,0 | 6 | 90 | 58,51 | 13,68 |
| 5 | 1,0 | 4 | 60 | 60,10 | 12,47 |
| 6 | 0,5 | 2 | 60 | 61,23 | 12,06 |
| 7 | 1,0 | 4 | 60 | 59,87 | 12,46 |
| 8 | 1,5 | 2 | 60 | 62,05 | 11,89 |
| 9 | 1,5 | 6 | 60 | 58,03 | 13,60 |
| 10 | 1,5 | 4 | 30 | 60,40 | 12,38 |
| 11 | 1,0 | 2 | 30 | 61,87 | 11,94 |
| 12 | 0,5 | 4 | 30 | 60,03 | 12,44 |
| 13 | 1,0 | 2 | 90 | 62,00 | 11,96 |
| 14 | 1,0 | 4 | 60 | 60,02 | 12,43 |
| 15 | 1,0 | 6 | 30 | 57,93 | 13,39 |

| Plan TMAB | | | | | |
|-----------|--------|----|-------|-------|-------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 0,5 | 4 | 30 | 59,47 | 11,86 |
| 2 | 1,0 | 4 | 60 | 60,16 | 11,74 |
| 3 | 1,0 | 6 | 90 | 59,09 | 11,97 |
| 4 | 1,5 | 2 | 60 | 61,28 | 11,28 |
| 5 | 0,5 | 6 | 60 | 58,98 | 12,08 |
| 6 | 1,0 | 4 | 60 | 59,63 | 11,89 |
| 7 | 1,0 | 6 | 30 | 58,75 | 12,07 |
| 8 | 1,0 | 2 | 30 | 61,31 | 11,42 |
| 9 | 1,0 | 2 | 90 | 61,57 | 11,19 |
| 10 | 1,5 | 4 | 30 | 59,79 | 11,78 |
| 11 | 1,5 | 4 | 90 | 60,68 | 11,81 |
| 12 | 1,5 | 6 | 60 | 58,43 | 12,20 |
| 13 | 0,5 | 2 | 60 | 61,34 | 11,44 |
| 14 | 0,5 | 4 | 90 | 60,05 | 11,74 |
| 15 | 1,0 | 4 | 60 | 59,68 | 11,88 |

| Plan TBAB sur TMP écrue (Bromptonville) | | | | | |
|--|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 1,0 | 10 | 90 | 58,32 | 9,97 |
| 2 | 1,5 | 7 | 30 | 59,23 | 9,93 |
| 3 | 1,0 | 7 | 60 | 57,69 | 9,92 |
| 4 | 1,0 | 4 | 90 | 60,71 | 9,61 |
| 5 | 1,5 | 10 | 60 | 59,27 | 9,69 |
| 6 | 1,0 | 4 | 30 | 58,45 | 10,36 |
| 7 | 1,0 | 7 | 60 | 60,18 | 9,78 |
| 8 | 0,5 | 10 | 60 | 57,37 | 10,56 |
| 9 | 1,5 | 4 | 60 | 59,57 | 9,55 |
| 10 | 0,5 | 4 | 60 | 59,62 | 10,33 |
| 11 | 1,5 | 7 | 90 | 60,11 | 9,32 |
| 12 | 0,5 | 7 | 90 | 57,78 | 10,52 |
| 13 | 1,0 | 10 | 30 | 56,77 | 10,53 |
| 14 | 1,0 | 7 | 60 | 59,26 | 9,90 |
| 15 | 0,5 | 7 | 30 | 57,12 | 10,57 |

| Plan TBAB sur Désencré (Bromptonville) | | | | | |
|---|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 0,5 | 10 | 60 | 56,38 | 5,51 |
| 2 | 0,5 | 4 | 60 | 57,73 | 5,04 |
| 3 | 1,0 | 4 | 30 | 58,01 | 5,31 |
| 4 | 1,5 | 7 | 30 | 57,31 | 5,66 |
| 5 | 1,5 | 10 | 60 | 57,77 | 6,13 |
| 6 | 1,0 | 7 | 60 | 57,42 | 5,76 |
| 7 | 1,0 | 10 | 90 | 57,17 | 6,09 |
| 8 | 1,5 | 4 | 60 | 58,59 | 6,05 |
| 9 | 0,5 | 7 | 30 | 56,52 | 5,14 |
| 10 | 1,0 | 10 | 30 | 56,51 | 5,69 |
| 11 | 1,0 | 4 | 90 | 58,75 | 5,84 |
| 12 | 0,5 | 7 | 90 | 55,98 | 5,83 |
| 13 | 1,0 | 7 | 60 | 58,01 | 5,80 |
| 14 | 1,5 | 7 | 90 | 58,00 | 6,12 |
| 15 | 1,0 | 7 | 60 | 57,82 | 5,80 |

| Plan TBAB sur Désencré blanchie (Bromptonville) | | | | | |
|--|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 0,5 | 4 | 60 | 58,91 | 4,61 |
| 2 | 1,5 | 4 | 60 | 59,61 | 5,49 |
| 3 | 1,5 | 7 | 30 | 58,18 | 5,42 |
| 4 | 0,5 | 10 | 60 | 56,03 | 6,20 |
| 5 | 1,0 | 4 | 90 | 59,17 | 5,54 |
| 6 | 1,0 | 7 | 60 | 59,23 | 5,74 |
| 7 | 1,0 | 4 | 30 | 58,88 | 5,06 |
| 8 | 1,0 | 10 | 30 | 56,88 | 5,67 |
| 9 | 1,5 | 10 | 60 | 57,25 | 6,35 |
| 10 | 0,5 | 7 | 90 | 57,24 | 5,32 |
| 11 | 0,5 | 7 | 30 | 57,73 | 5,38 |
| 12 | 1,0 | 7 | 60 | 58,63 | 5,69 |
| 13 | 1,0 | 10 | 90 | 55,87 | 6,51 |
| 14 | 1,5 | 7 | 90 | 58,71 | 5,67 |
| 15 | 1,0 | 7 | 60 | 58,77 | 5,72 |

| Plan TBAB sur CTMP érable (Tembec) | | | | | |
|---|---------------|-----------|--------------|------------|-----------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 1,5 | 7 | 30 | 59,92 | 12,48 |
| 2 | 1,0 | 4 | 30 | 61,64 | 12,94 |
| 3 | 1,0 | 10 | 30 | 58,49 | 13,26 |
| 4 | 0,5 | 7 | 90 | 58,39 | 13,05 |
| 5 | 1,5 | 10 | 60 | 59,70 | 12,37 |
| 6 | 0,5 | 10 | 60 | 57,28 | 13,70 |
| 7 | 1,0 | 7 | 60 | 59,73 | 12,54 |
| 8 | 1,0 | 7 | 60 | 59,73 | 12,54 |
| 9 | 1,0 | 7 | 60 | 59,73 | 12,54 |
| 10 | 1,0 | 4 | 90 | 62,82 | 12,47 |
| 11 | 0,5 | 7 | 30 | 58,62 | 13,07 |
| 12 | 0,5 | 4 | 60 | 61,57 | 13,25 |
| 13 | 1,0 | 10 | 90 | 59,71 | 12,41 |
| 14 | 1,5 | 7 | 90 | 61,24 | 12,04 |
| 15 | 1,5 | 4 | 60 | 63,39 | 12,37 |

| Plan TBAB sur Kraft semi-blanchie | | | | | |
|-----------------------------------|--------|----|-------|-------|------|
| no exp. | Charge | pH | Temps | ISO | b* |
| 1 | 1,0 | 7 | 60 | 73,61 | 6,75 |
| 2 | 1,5 | 10 | 60 | 73,65 | 6,19 |
| 3 | 0,5 | 4 | 60 | 72,74 | 6,86 |
| 4 | 1,5 | 7 | 90 | 72,36 | 6,60 |
| 5 | 0,5 | 7 | 30 | 72,62 | 6,81 |
| 6 | 1,0 | 7 | 60 | 73,58 | 6,25 |
| 7 | 0,5 | 7 | 90 | 73,05 | 6,36 |
| 8 | 1,0 | 4 | 30 | 73,88 | 6,43 |
| 9 | 1,0 | 7 | 60 | 73,86 | 6,20 |
| 10 | 1,5 | 7 | 30 | 72,40 | 6,16 |
| 11 | 0,5 | 10 | 60 | 72,92 | 6,58 |
| 12 | 1,5 | 4 | 60 | 73,8 | 6,57 |
| 13 | 1,0 | 4 | 90 | 73,34 | 6,52 |
| 14 | 1,0 | 10 | 30 | 73,02 | 6,55 |
| 15 | 1,0 | 10 | 90 | 74,11 | 6,06 |

Bibliographie

- 1 Cole, B.J., Sarkanen, K.V., "Bleaching and brightness stabilisation of high-yield pulps by sulfur-containing compounds", *Tappi J.* 70 (11): 117-122 (1987).
- 2 Garceau, J.J., "Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", 1^{ère} éd., La Section Technique, Association Canadienne des Producteurs de Pâtes et Papiers, Montréal, Canada, pp. 202-203 (1989).
- 3 Barton, R., Tredway, C., Ellis, M., Sullivan, E., "Pulp and Paper Manufacture", 3^e éd., vol. 2, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Montréal, Canada, Chapitre 19 p.228 (1987).
- 4 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., "Bleaching with new reductive chemicals: Replacement of hydrosulphite", *Pulp Paper Can.* 98 (3): 51-55 (1997).
- 5 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., "Blanchiment par de nouveaux agents réducteurs", *Les Papetières du Québec.* 7 (3): 24-28 (1996).
- 6 Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., "Blanchiment par de nouveaux agents réducteurs — Remplacement de l'hydrosulfite", Conférence Technologique Estivale 1996, Château Frontenac, Québec, Canada (1996).
- 7 Pedneault, C., Pellerin, C., Robert, S., "Amine boranes as new reductive bleaching chemicals on softwood pulp single stage and multistage processes", *Tappi J.*, pp. 110-114 (1999).
- 8 Casey, J.P., "Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology", Vol. 3, 3^e éd., John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 1828-1825 (1981).
- 9 Office des normes générales du Canada, "Méthode d'essai des pâtes et du papier. Degré de blancheur des pâtes, papiers et cartons", CAN/CGSB – 9.0 no 5-93, Norme national du Canada (1993).

-
- 10 Hunter, R.S., "The measurement of appearance", John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 107 et 300 (1995).
 - 11 Schmidt, J.A., Heitner, C., "The use of Uv-Visible diffuse reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibres: A review.", Miscellaneous Reports MR235, Paprican, Pointe-Claire Août (1992).
 - 12 Singh, R.P., "The Bleaching of Pulp", 3^e éd., TAPPI PRESS, Atlanta, USA, pp. 1-14; 211-273 (1979).
 - 13 Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp Bleaching: Principles and Practice", 1^{ère} éd., TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, p. 459 (1996).
 - 14 Devaney, A.M., Guess, R.G. », "Sodium Thiosulphate in Hydrosulphite Bleaching", Transaction: Sept 1982, pp. TR60-TR64 (1982).
 - 15 Casey, J.P., "Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology", Vol. 1, 3^e éd., John Wiley & Sons, New York, USA, p. 649 (1980).
 - 16 Daneault, C, Robert, S., Dionne, P.-Y.. "Groundwood post-refining hydrosulphite bleaching", Pulp Paper Can., 95 (7), pp. 31-35 (1994).
 - 17 Hutchins, R.O., Learn, K., Nazer, B., Pytlewski, D., "Amine boranes as selective reducing and hydroborating agents. A review", Organic preparations and procedures int. 16 (5): 335-372 (1984).
 - 18 Andrews, G.C., Crawford, T.C., "The synthetic utility of amine borane reagent in the reduction of aldehydes and ketones", Tetrahed. Let. 21: 693-696 (1980).
 - 19 Büchner, W., Niederprüm, H., "Sodium borohydride and amine-boranes, commercially important reducing agents", Pure and Applied Chem. 49: 733-743 (1977).

-
- 20 Andrews, G.C., "Chemoselectivity in the reduction of aldehydes and ketones with amine boranes", *Tetrahed. Let.* 21: 697-700 (1980).
 - 21 Lane, C.F", "The Borane•amine Complexes", *Aldrichimica Acta*, vol. 6, no 3, pp. 51-58 (1973).
 - 22 Wade, L.G., "Organic Chemistry", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, p. 923 (1987).
 - 23 Noller, C.R., "Chemistry of Organic Compounds", 3^e éd., W.B. Saunders Company, Philadelphie, USA, p.989 (1965).
 - 24 White, S.S.Jr., Kelly, H.C., " Kinetics and mechanism of the morpholine-borane reduction of methyl alkyl ketones", *J. Amer. Chem. Soc.* 92(14): 4203-4209 (1970).
 - 25 Wolfe, T.C., Kelly, H.C., "Kinetics and mechanism of the morpholine-borane reduction of substituted acetophenones and benzaldehydes", *J. Chem. Soc., Perkin II*:1948-1950 (1973).
 - 26 Kelly, H.C., Giusto, M.B., Marchelli, F.R., "Amineborane reductions in aqueous acid media", *J. Amer. Chem. Soc.* 86:3882-3884 (1964).
 - 27 Ryschkewitsch, G.E., "Amine boranes I. Kinetics of acid hydrolysis of trimethylamine borane", *J. Amer. Chem. Soc.* 82:3290-3294 (1960).
 - 28 Schmidt, J.A., Heitner, C., *Tappi J.*, 76(92), p. 117 (1993).
 - 29 Pellerin, C., Pedneault, C., Robert, S., "Amine Boranes Used as New Selective Reducing Chemicals on High Yield Pulps", 9th Intl. Symp. Wood Pulp Chem., Montréal, Canada, p. 86 (1997).

-
- 30 Holah, D.G., Heitner, C., "The colour and UV-Visible absorption spectra of mechanical and ultra-high yield pulps treated with alkaline hydrogen peroxide", 1991 International Mechanical Pulping Conference, pp. 177-182 (1991).
- 31 Robert, S., Daneault, C., Foesser, M., "Sulfurated borohydride used as bleaching chemical on a softwood TMP", *Rev. Chem. Interm.* 21(3-5): 563-576 (1995).
- 32 Maki, Y., Kikuchi, K., "The chemospecific reduction of aldehyde and ketone with sodium borohydride in the presence of thiol", *Tetrahed. Let.* 3:263-264 (1977).
- 33 Cole, B.J., Sarkanen, K.V., "Bleaching and brightness stabilisation of high-yield pulps by sulfur-containing compounds", *Tappi J.* 70 (11): 117-122 (1987).
- 34 Kutney, G.W., "The bleaching action of thiols on mechanical pulps", *J. Pulp Paper Sci.* 12 (4), J129-131 (1986).
- 35 Daneault, C., Robert, S., Lévesque, M. "The prevention of light induced yellowing of paper: The inhibition of reversion by mercaptans of TMP and CTMP pulp from Balsam Fir and Black Spruce", *J. Pulp Paper Sci.* 17 (6): J187-193 (1991).
- 36 Ragauskas, A.J., Pan, X., "Brightness reversion of mechanical pulps. Part IV: A study on the action of thiols and disulphides on hardwood BCTMP", *J. Pulp Paper Sci.*, 31(1): 25-29 (1995).
- 37 Cole, B.J.W., "Stabilization of high-yield cottonwood pulps against photo-induced discoloration", Ph.D. Thesis, University of Washington (1986).
- 38 Schmidt, S.R., Launsby, R.G., "Understanding Industrial Designed Experiments", 4^e éd., Air Academy Press, Colorado Springs, USA (1994).
- 39 Rydholm, S.A., "Pulping Processes", Interscience Pub., New York, USA, p.896 (1965).