

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR  
NOUR-EDDINE DJERDJOURI

BLANCHIMENT ET INHIBITION DE LA RÉVERSION PAR DES PRODUITS  
RÉDUCTEURS DÉRIVÉS DU PHOSPHORE

AOÛT 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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



## ***Remerciements***

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Sylvain Robert pour ses conseils judicieux, tant dans le domaine des pâtes et papiers que dans le domaine de l'informatique. Sa direction, sa patience et son soutien moral ont également été appréciés.

Je tiens aussi à remercier mes copains à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné.

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

Mars 1998

## ***Résumé***

À cause de la facilité de son utilisation et son coût relativement bas, l'hydrosulfite de sodium devrait continuer d'être le produit chimique de choix pour le blanchiment des pâtes thermomécaniques, surtout quand une augmentation de la blancheur par 4 à 14 points est nécessaire. Mais le papier fabriqué à partir de pâtes thermomécaniques blanchies tend à jaunir rapidement, ce qui restreint son utilisation à des papiers qui seront utilisés pendant une période très courte (comme le papier journal ). Il a été suggéré que si le temps du jaunissement de ces papiers puisse être augmenté de 3 à 36 mois, le marché potentiel pour les pâtes thermomécaniques et chimiothermomécaniques sera augmenté par 0,6 à 2,2 millions de tonnes par année. L'industrie fait face à d'autres problèmes causés par l'utilisation de l'hydrosulfite. En effet sa décomposition très rapide au contact avec l'air cause la corrosion des équipements par la formation de thio-sulfates. Avec le besoin de plus en plus grand pour de nouveaux systèmes de blanchiment et des procédés plus compatibles avec l'environnement, des travaux ont été entrepris pour trouver une alternative au blanchiment à l'hydrosulfite de sodium. C'est dans ce cadre précis que s'insère ce projet qui a pour objet d'étudier l'effet des agents réducteurs dérivés du phosphore sur le blanchiment et l'inhibition de la réversion d'une pâte thermomécanique fabriquée avec du sapin baumier (*Abies balsamea*) et de l'épinette noire (*Picea mariana*), dans des proportions approximatives de 1:3.

Les procédés de blanchiment sont des processus chimiques complexes qui demandent le contrôle d'un très grand nombre de variables. Pour les blanchiments avec des agents réducteurs, les facteurs les plus importants sont le pH et la concentration du produit. Dans cette étude nous considérerons trois variables: le pH, la concentration ainsi que le temps de réaction. Cette dernière variable est spécialement importante à cause de la grande réactivité pour laquelle les produits phosphorés sont connus. Un plan expérimental du type Box-Behnken a été utilisé. Nous avons opté pour le Box-Behnken, car c'est un design à trois niveaux utilisé pour des facteurs quantitatifs et qui permet d'estimer tous les effets principaux, les effets quadratiques et toutes les interactions linéaires.

L'utilisation de ce design permet de vérifier la reproductibilité de nos expériences avec les points centraux et d'optimiser les résultats dans les intervalles qu'on a fixés.

La deuxième étape fut de proposer des produits réducteurs dérivés du phosphore de classes différentes susceptibles de réduire les chromophores de la lignine. Ces produits sont: le méthylènetriphénylphosphorane  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  et le carbamidométhylènetriphénylphosphorane  $(C_6H_5)_3P=CHCONH_2$  dans le cadre de la réaction de Wittig, qui réagissent avec les carbonyles pour donner des oléfines; l'acide hypophosphoreux  $H_3PO_2$  et l'acide phénylphosphinique  $C_6H_5P(O)(OH)H$  qui contiennent un hydrogène réducteur sur le phosphore et un sur l'oxygène, l'acide phénylphosphonique  $C_6H_5PO(OH)_2$  qui a deux hydrogènes réducteurs sur les atomes d'oxygène, l'hydroxyméthylphosphinate de sodium  $H_2OCP(O)(ONa)H$  qui contient un hydrogène réducteur sur le phosphore, mais qui est un sel, donc un produit ionisé, le spirophosphorane qui possède un hydrogène sur le phosphore mais pas d'hydrogène réducteur sur les oxygènes et enfin le pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  et le dichlorure phénylphosphineux  $C_6H_5PCl_2$  qui eux sont des agents réducteurs très puissants mais ne contiennent pas d'hydrogène.

Finalement, nous avons traité la pâte avec chacun de ces produits selon notre plan expérimental. Des feuilles ont été formées à partir de ces pâtes blanchies et l'analyse des propriétés optiques nous a donné les résultats suivants: le spirophosphorane donne le meilleur gain de blancheur de 3 points ISO suivit par l'acide hypophosphoreux avec 2 points ISO et l'acide phénylphosphinique qui diminue l'indice de la teinte jaune CIE  $b^*$  d'un point. Il faut noter que les trois produits sont des acides avec un hydrogène réducteur sur le phosphore et que dans les trois cas l'analyse statistique des résultats nous montre que le pH est le facteur le plus important, les meilleurs résultats ayant été obtenus à un de pH 4. Pour la réaction de Wittig une perte de blancheur allant jusqu'à 5 points ISO et un gain de CIE  $b^*$  de 3 points ont été notés: la réaction rapide de ces réactifs avec l'eau en est la raison. L'hydroxyméthylphosphinate de sodium et l'acide phénylphosphonique n'ont pas influencé les propriétés optiques de notre pâte: on remarque que pour les deux produits l'hydrogène réducteur est sur l'oxygène et non pas sur le phosphore. Enfin le pentachlorure de phosphore et le dichlorure phénylphosphi-

neux ont été écartés malgré leur pouvoir réducteur à cause de leur odeur, leur toxicité et leur pouvoir corrosif élevé.

## Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>i</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>v</b>
<b>Liste des Figures .....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des Tableaux.....</b>	<b>x</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>xii</b>
<b>Chapitre 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 2 .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Théorie .....</b>	<b>4</b>
2.1 Les principaux constituants du bois.....	4
2.1.1 La lignine.....	4
2.1.1.1 Structure microscopique .....	5
2.1.1.2 Structure moléculaire .....	6
2.1.2 La cellulose .....	10
2.1.2.1 Niveau macroscopique.....	10
2.1.2.2 Niveau microscopique.....	11
2.1.2.3 Niveau moléculaire.....	12
2.1.2.4 Réactivité chimique des celluloses et hémicelluloses.....	14
<b>Chapitre 3 .....</b>	<b>15</b>
<b>3. Le blanchiment d'une pâte mécanique .....</b>	<b>15</b>
3.1 Le blanchiment avec des agents oxydants.....	15
3.1.1 Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) .....	15
3.2 Le blanchiment avec des agents réducteurs .....	17
3.2.1 Le blanchiment à l'aide de l'hydrosulfite de sodium ( $Na_2S_2O_4$ ).....	18
3.2.2 Les facteurs affectant le blanchiment à l'hydrosulfite.....	21
3.2.2.1 Le rapport pâte produit chimique .....	21
3.2.2.2 Température .....	21



3.2.2.3	Temps de rétention .....	22
3.2.2.4	La consistance .....	22
3.2.2.5	pH .....	22
3.2.2.6	L'espèce de bois, l'âge et la pourriture.....	23
3.2.2.7	Aération.....	23
3.2.2.8	L'effet des métaux: l'utilisation des agents séquestrants.....	24
3.2.3	Le blanchiment à l'aide du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ).....	24
3.2.4	Le blanchiment avec le "Borol" ( $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ ) .....	25
3.2.5	Le blanchiment à l'aide du sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).....	26
3.2.6	Le blanchiment à l'aide de l'acide formamidine sulfinique (FAS) .....	27
3.3	La chimie des produits phosphorés .....	29
3.4	La réaction de Wittig.....	31
3.4.1	Le mécanisme.....	32
3.4.2	Le choix des réactifs de Wittig .....	32
3.4.3	Le choix des autres réactifs réducteurs dérivés du phosphore .....	36
3.4.3.1	Le pentachlorure de phosphore et le dichlorure phénylphosphineux .....	36
3.4.3.2	L'hydroxyméthylphosphinate de sodium et l'acide phénylphosphonique .....	38
3.4.3.3	L'acide phénylphosphinique $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$ .....	38
3.4.3.4	L'acide hypophosphoreux $\text{H}_3\text{PO}_2$ .....	38
3.4.3.5	Le spirophosphorane .....	38
3.5	La réversion.....	39
3.6	Le contrôle du jaunissement.....	44
3.7	Les absorbants UV .....	47
3.8	Les paramètres affectant le jaunissement.....	48
3.8.1	Le pH .....	48
3.8.2	La température.....	48
3.8.3	L'humidité.....	49
3.8.4	Les ions métalliques .....	49
3.9	Mesure des coordonnées CIE $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .....	49

3.9.1	Théorie.....	49
3.9.2	Mesure et calculs des coordonnées.....	51
<b>Chapitre 4</b>		<b>52</b>
<b>4.</b>	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>52</b>
4.1	La pâte.....	52
4.2	L'analyse statistique des résultats .....	52
4.3	Les réactifs .....	52
4.4	Préparation des réactifs.....	53
4.4.1	Préparation du méthylènetriphénylphosphorane .....	53
4.4.2	Préparation de l'hydroxyméthylphosphinate de sodium .....	53
<b>Chapitre 5</b>		<b>55</b>
<b>5.</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>55</b>
5.1	Introduction.....	55
5.2	La réaction de Wittig.....	57
5.2.1	Le méthylènetriphénylphosphorane .....	57
5.2.2	Carbamidométhylènetriphénylphosphorane .....	61
5.2.3	Carbamidométhylènetriphénylphosphorane + acide benzoïque .....	64
5.2.4	Carbamidométhylènetriphénylphosphorane + Bis(2-méthoxyéthyl)éther (diglyme) :.....	65
5.3	L'acide phénylphosphonique (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )P(OH) <sub>2</sub> .....	67
5.4	L'acide phénylphosphinique (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )P(O)(OH)H .....	69
5.5	L'acide hypophosphoreux.....	73
5.6	Le spirophosphorane .....	77
5.7	L'hydroxyméthylphosphinate de sodium.....	80
5.8	Le pentachlorure de phosphore et le dichlorure phénylphosphineux.....	83
<b>Chapitre 6</b>		<b>84</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>84</b>
<b>Références</b>		<b>88</b>

## ***Liste des Figures***

Figure 2.1	Schéma de la structure d'une fibre .....	5
Figure 2.2	Distribution des constituants chimiques dans la paroi secondaire ( $S_1$ , $S_2$ et $S_3$ ) de la trachéide .....	6
Figure 2.3	Spectre infrarouge de lignines .....	7
Figure 2.4	Cycle phénylpropane .....	8
Figure 2.5	Formation des $\alpha$ -quinones par U.V. à 312nm .....	9
Figure 2.6	Exemple d'hémicellulose .....	11
Figure 2.7	Cellulose contenant, au centre, un motif cellobiose .....	12
Figure 2.8	Zones cristallines et amorphes: Organisation des feuillets.....	13
Figure 3.1	Blanchiment à l'hydrosulfite. ....	20
Figure 3.2	La réaction de Wittig.....	31
Figure 3.3	Mécanisme de la réaction de Wittig.....	32
Figure 3.4	Sites délocalisés d'un réactif de Wittig .....	33
Figure 3.5	Méthylènetriphénylphosphorane.....	33
Figure 3.6	Alkylidène phosphorane (et la délocalisation) .....	35
Figure 3.7	Réactions du $PCl_5$ avec les carbonyles .....	36
Figure 3.8	Spiro[4.4]-1,4,6,9-tétraoxa-5- $\lambda^5$ -phosphanonane .....	39
Figure 3.9	Produits réducteurs dérivés du phosphore .....	42
Figure 3.10	Coordonnées CIE $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .....	51
Figure 5.1	Charte de Pareto, méthylènetriphénylphosphorane, blancheur.....	60
Figure 5.2	Surface de réponse de la blancheur ISO, méthylènetriphénylphosphorane, temps de 60 min .....	60
Figure 5.3	La charte de Pareto pour le carbamidométhylènetriphénylphosphorane, blancheur .....	63
Figure 5.4	La surface de réponse de la blancheur ISO pour le carbamidométhylènetriphénylphosphorane, temps 60 min .....	64
Figure 5.5	La charte de Pareto, acide phénylphosphonique, blancheur.....	69
Figure 5.6	Charte de Pareto, acide phénylphosphinique.....	72
Figure 5.7	Fonction de réponse estimée pour l'acide phénylphosphinique, temps de rétention de 60 min .....	73
Figure 5.8	Charte de Pareto pour l'acide hypophosphoreux, blancheur.....	76

Figure 5.9	Fonction de réponse estimée pour l'acide hypophosphoreux charge 2%. Blancheur en fonction du temps et du pH. ....	76
Figure 5.10	Charte de Pareto pour le spiroposphorane, blancheur.....	79
Figure 5.11	Fonction de réponse pour le spiroposphorane temps, 60 min. Blancheur en fonction de la charge et du pH.....	79
Figure 5.12	Fonction de réponse pour le spiroposphorane, Charge 2%. Blancheur en fonction du temps et du pH. ....	80
Figure 5.13	La charte de Pareto pour l'hydroxyméthylphosphinate de sodium .....	82

## ***Liste des Tableaux***

Tableau 5.1	Matrice expérimentale pour le design (Box-Behnken) .....	57
Tableau 5.2	Les variables indépendantes étudiées .....	57
Tableau 5.3	Les résultats du traitement avec le Méthylènetriphénylphosphorane.....	58
Tableau 5.4	ANOVA pour les effets du méthylènetriphénylphosphorane sur la blancheur .....	59
Tableau 5.5	Les coefficients de régression pour la blancheur ISO .....	59
Tableau 5.6	Les résultats du traitement avec le Carbamidométhylènetriphénylphosphorane .....	62
Tableau 5.7	ANOVA pour les effets du carbamidométhylènetriphénylphosphorane sur la blancheur .....	62
Tableau 5.8	Les coefficients de régression pour la blancheur ISO .....	63
Tableau 5.9	Les résultats du traitement avec méthylacétate (ou carbamidométhylènetriphénylphosphorane) + acide benzoïque .....	65
Tableau 5.10	Les résultats du traitement avec Méthylacétate (ou carbamidométhylènetriphénylphosphorane) + Bis(2-méthoxyéthyl)éther .....	65
Tableau 5.11	Les résultats du traitement avec l'acide phénylphosphonique.....	67
Tableau 5.12	ANOVA pour les effets de l'acide phénylphosphonique sur la blancheur .....	68
Tableau 5.13	Les coefficients de régression pour la blancheur ISO .....	68
Tableau 5.14	Les résultats du traitement avec l'acide phénylphosphinique .....	70
Tableau 5.15	ANOVA pour les effets de l'acide phénylphosphinique sur le b* .....	70
Tableau 5.16	Les coefficients de régression pour l'indice b* .....	71
Tableau 5.17	Les résultats du traitement avec l'acide hypophosphoreux .....	74
Tableau 5.18	ANOVA pour les effets de l'acide hypophosphoreux sur la blancheur .....	75
Tableau 5.19	Les coefficients de régression pour la blancheur .....	75
Tableau 5.19	Les résultats du traitement avec le spiroposphorane .....	77
Tableau 5.20	ANOVA pour les effets du spiroposphorane sur la blancheur .....	78
Tableau 5.21	Les coefficients de régression pour la blancheur .....	78
Tableau 5.22	Les résultats du traitement avec l'hydroxyméthylphosphinate de sodium .....	81

Tableau 5.23	ANOVA pour les effets de l'hydroxyméthylphosphinate de sodium sur la blancheur.....	81
Tableau 5.24	Les coefficients de régression pour la blancheur .....	82
Tableau 6.1	Classement des réactifs utilisés selon leur efficacité de blanchiment .....	86

## ***Liste des abréviations***

<b><u>Abréviations</u></b>	<b><u>Définition</u></b>
DABCO	TED; Triéthylènediamine; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
DTPA	sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique
PCTM	pâte chimicothermomécanique
PTM	pâte thermomécanique
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	hydrosulfite de sodium
$\text{NaBH}_4$	borohydrure de sodium
$\text{H}_2\text{O}_2$	peroxyde d'hydrogène
NaHMPP	l'hydroxyméthylphosphinate de sodium

# ***Chapitre 1***

## **1. Introduction**

Dans le blanchiment des pâtes chimiques, on dégrade la lignine et on l'extrait, ce qui fait chuter le rendement. Dans le blanchiment des pâtes mécaniques, on modifie les chromophores de la lignine seulement, sans extraire celle-ci, de façon à conserver un haut rendement. Cette modification chimique de la lignine consiste en réalité à un éclaircissement de la pâte, par lequel on modifie le degré de blancheur de la pâte en extrayant le minimum de lignine ou de matières extractibles.

Les réactions d'éclaircissement de pâtes sont classées par catégories selon le type de réaction chimique impliquée, soit une oxydation ou une réduction. Le peroxyde d'hydrogène est un agent oxydant, de même que l'oxygène et l'ozone, alors que l'hydrosulfite de sodium, le borohydrure de sodium, le sulfite de sodium et l'acide formamidine sulfinique sont des agents réducteurs. On reparlera plus en détails de ces agents de blanchiment dans les sections qui suivent.

Une grande quantité d'hydrosulfite de sodium est utilisée à travers l'Amérique du Nord pour blanchir les pâtes mécaniques, mais ce produit se décompose très rapidement au contact avec l'air et une partie de l'hydrosulfite s'oxyde et se disproportionne envers des agents réducteurs moins puissants. Ces agents ainsi formés donnent des gains de blancheur inférieurs à ceux obtenus à l'aide de l'hydrosulfite. Une variété de produits sulfurés peut être formée par l'aération de l'hydrosulfite, selon le pH et la température. Certains de ces composés, comme les thiosulfates et les sulfures, sont très nuisibles pour la machine à papier.

Des méthodes ont été développées dans l'industrie papetière pour blanchir les pâtes mécaniques à des niveaux suffisamment élevés pour être utilisées dans



la fabrication du papier de qualité. Cependant le jaunissement rapide de ces pâtes quand elles sont exposées à la chaleur ou à la lumière reste l'obstacle technique majeur pour leur utilisation dans ces grades de papier.

L'objectif principal de cette étude est le blanchiment par des produits réducteurs dérivés du phosphore d'une pâte à haut rendement et l'évaluation de la possibilité de développer une alternative à l'utilisation de l'hydrosulfite de sodium. L'objectif secondaire est d'étudier leur effet sur l'inhibition de la réversion de blancheur.

L'application des produits phosphorés comme agents de blanchiment est un nouveau concept. Par contre l'utilisation de ces produits pour l'inhibition de la réversion reçoit une attention de plus en plus grande.

Certaines études [3,4,5] furent effectuées, en vue de ralentir la réversion photochimique de la blancheur du papier. Mais, le succès obtenu est assez limité. Le Dr Gray a pu obtenir un ralentissement de la réversion de blancheur avec 13.4% d'hydroxyméthylphosphinate de sodium, mais du point de vue économique il est inconcevable de traiter le papier avec une si grande quantité de produit.

Nous avons utilisé les produits phosphorés comme agents de blanchiment, en faisant réagir la pâte avec nos produits à une charge, un temps et un pH déterminés, alors que Guo et Gray [5] les ont utilisés comme agents d'inhibition de la réversion seulement et leur procédure était de tremper les feuilles fabriquées à partir de pâte chimicothermomécanique blanchie au peroxyde, dans la solution de produits phosphorés divers, puis de les sécher avant de les irradier. Nous élaborerons sur ce point plus tard.

Nous avons utilisé des pâtes PTM non blanchie fabriquées à partir d'un mélange de sapin baumier et d'épinette noire. Afin d'évaluer le potentiel de blanchiment et d'inhibition de la réversion de nos produits phosphorés de classes

différentes, nous avons utilisé un design expérimental du type Box-Behnken et l'analyse statistique des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel Statgraphics. Nous expliquerons en détail ce design plus loin.

## ***Chapitre 2***

### **2. Théorie**

#### **2.1 Les principaux constituants du bois**

L'objectif de la mise en pâte à haut rendement est de maintenir le plus possible les quantités des composants du bois utilisé à un niveau élevé. Le rendement varie généralement entre 80 et 98%.

Le but du processus de blanchiment des pâtes à haut rendement consiste alors à modifier ou détruire les groupements chromophores associés à la lignine et aux substances extractibles sans nuire au rendement. Il devient donc important d'être familier avec les principaux constituants du bois, dont voici un aperçu.

##### **2.1.1 La lignine**

La lignine représente 25 à 35% de la composition du bois de résineux et 18 à 25% dans celle des feuillus [6].

Il s'agit d'un haut polymère thermodurcissable dont la masse moléculaire peut être supérieure à 40,000 g/mole. Elle assure la cohésion des fibres les unes entre les autres en agissant comme une colle naturelle [6].

Extrêmement sensible au rayonnement ultraviolet, elle représente la cause principale du jaunissement des feuilles et de la diminution de ses propriétés physiques.

### 2.1.1.1 Structure microscopique

Le principal type de fibres utilisées pour la fabrication du papier se nomme "trachéides" (Figure 2.1).

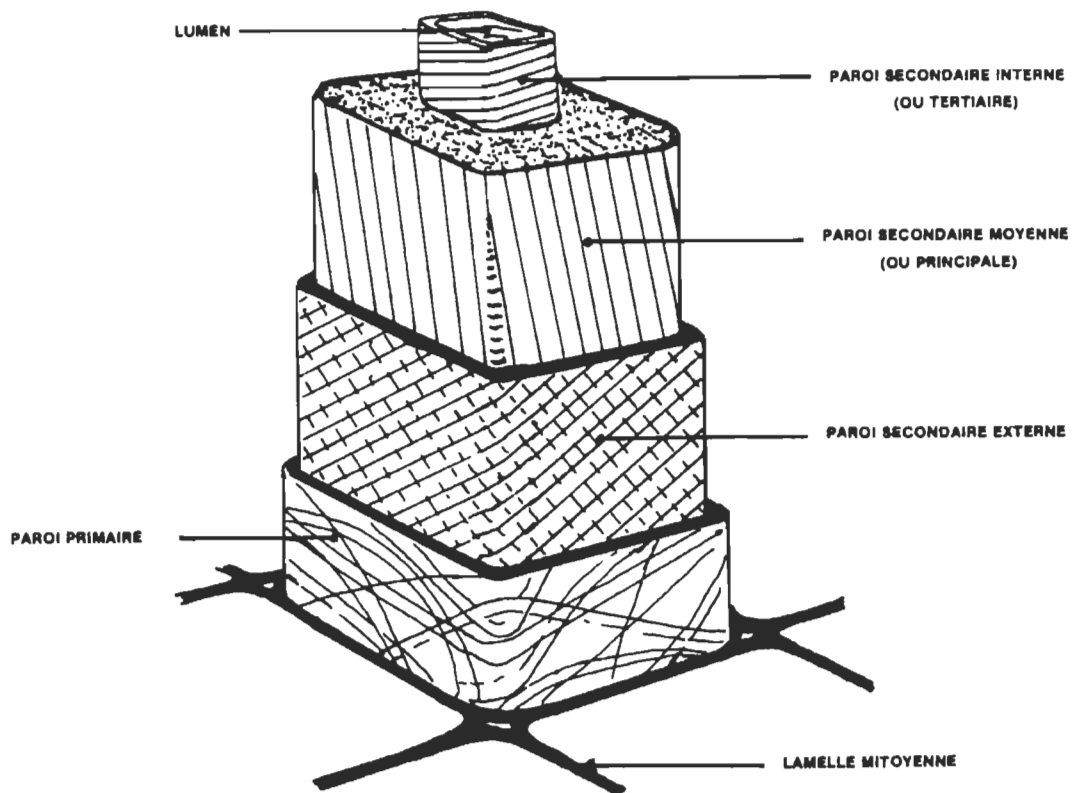


Figure 2.1 Schéma de la structure d'une fibre

Ces trachéides sont composées d'une paroi primaire et d'une paroi secondaire constituées de micro-fibrilles. Chaque couche possède des micro-fibrilles orientées de différentes façons.

À l'extérieur, la partie lamelle mitoyenne (LM) joue le rôle de liant entre les fibres et elle est principalement composée de lignine. La lamelle mitoyenne est amorphe et confère au bois une grande rigidité dans les conditions normales grâce à la lignine. Chauffée, la LM se ramollit et, ainsi, facilite la séparation des fibres dans les procédés thermomécaniques. Par contre, dans les procédés

chimiques, la liqueur de cuisson dissout cette lamelle mitoyenne et le bois est alors séparé en fibres.

La paroi primaire dite P, épaisse de 0.3 à 0.5  $\mu\text{m}$ , est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne. Cette paroi est essentiellement composée de lignine, mais elle contient aussi des hémicelluloses et de la cellulose. La paroi secondaire est formée de 3 parois distinctes,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  dont les compositions ont été déterminées par spectrométrie UV (voir Figure 2.2). On peut conclure que la paroi  $S_2$  contient en proportion, plus de lignine que toutes les autres parois réunies du fait de son épaisseur.

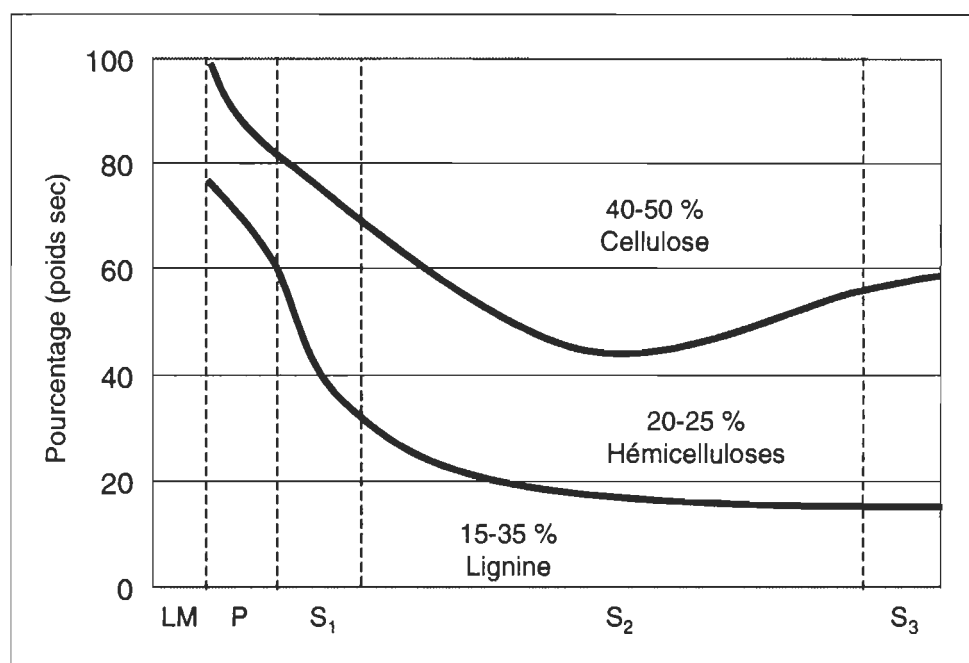


Figure 2.2 Distribution des constituants chimiques dans la paroi secondaire ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ) de la trachéide

### 2.1.1.2 Structure moléculaire

La complexité de la lignine est telle que de nombreuses recherches sont toujours en cours pour définir sa structure moléculaire d'une manière beaucoup plus précise. Toutefois, on peut dire qu'il s'agit d'une matière plastique naturelle à faible degré de polymérisation dont la composition chimique est, comme la

cellulose et les hémicelluloses, à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec un arrangement structural différent.

Au niveau des fonctions chimiques présentes au sein du polymère, on retrouve essentiellement des cycles aromatiques, ainsi que des fonctions phénol. La composition élémentaire de la lignine ne diffère que dans des proportions relativement faibles suivant le mode d'extraction, directe ou indirecte, et la nature du végétal. Le taux moyen du carbone est de 60 à 65% et celui en hydrogène est d'environ 6%. Ces chiffres révèlent un caractère aromatique prononcé, également mis en évidence par infrarouge (voir Figure 2.3).

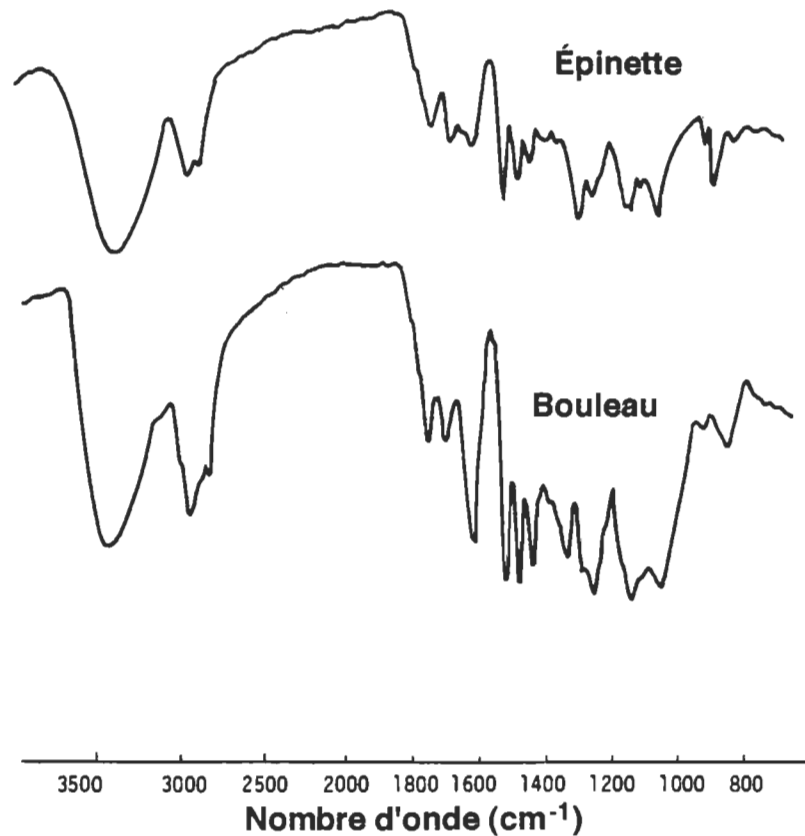


Figure 2.3 Spectre infrarouge de lignines

Vers 3500 cm<sup>-1</sup>, on peut voir une bande large, très intense, et caractéristique des groupements -OH fortement liés. Cette bande est suivie de raies plus fines attribuables à des liaisons -CH à caractère aromatique et aliphatique.

Dans la région centrale du spectre, de 1800 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , il apparaît tout d'abord une bande caractéristique du groupement carbonyle, puis des raies dues au caractère aromatique de la molécule. Un certain nombre de raies de cette région est également attribuable à diverses liaisons esters  $-\text{CO}_2-$ .

La fin du spectre, de 1,000 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , présente plus de différences entre les diverses préparations de la lignine. Ce sont principalement des bandes de substitution du noyau aromatique. En fait, le motif fondamental élémentaire de la lignine est le cycle phénylpropane (Figure 2.4).

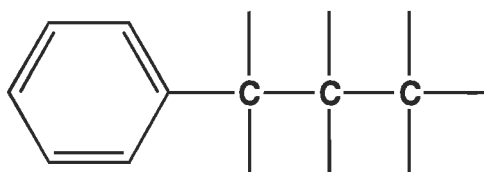


Figure 2.4 Cycle phénylpropane

Outre ce motif, la lignine contient plusieurs groupements fonctionnels entre autres:

- les méthoxyles,  $-\text{OCH}_3$ ,
- les hydroxyles,  $-\text{OH}$ ,
- les carbonyles,  $-\text{C}=\text{O}$ ,
- les doubles liaisons éthyléniques,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,
- les esters,  $-\text{COO}$ .

Ces groupements fonctionnels sont sujets à transformation. La Figure 2.5, nous montre l'action que peut avoir, sur certains groupements de la lignine, le rayonnement ultraviolet. La formation des chromophores, comme les *ortho*-quinones est induite par l'action des rayons ultraviolets sur un cycle aromatique possédant un -C=O en alpha ( $\alpha$ ) du cycle, un oxygène en *para* et un groupement O-alkyle en *ortho* de l'oxygène.

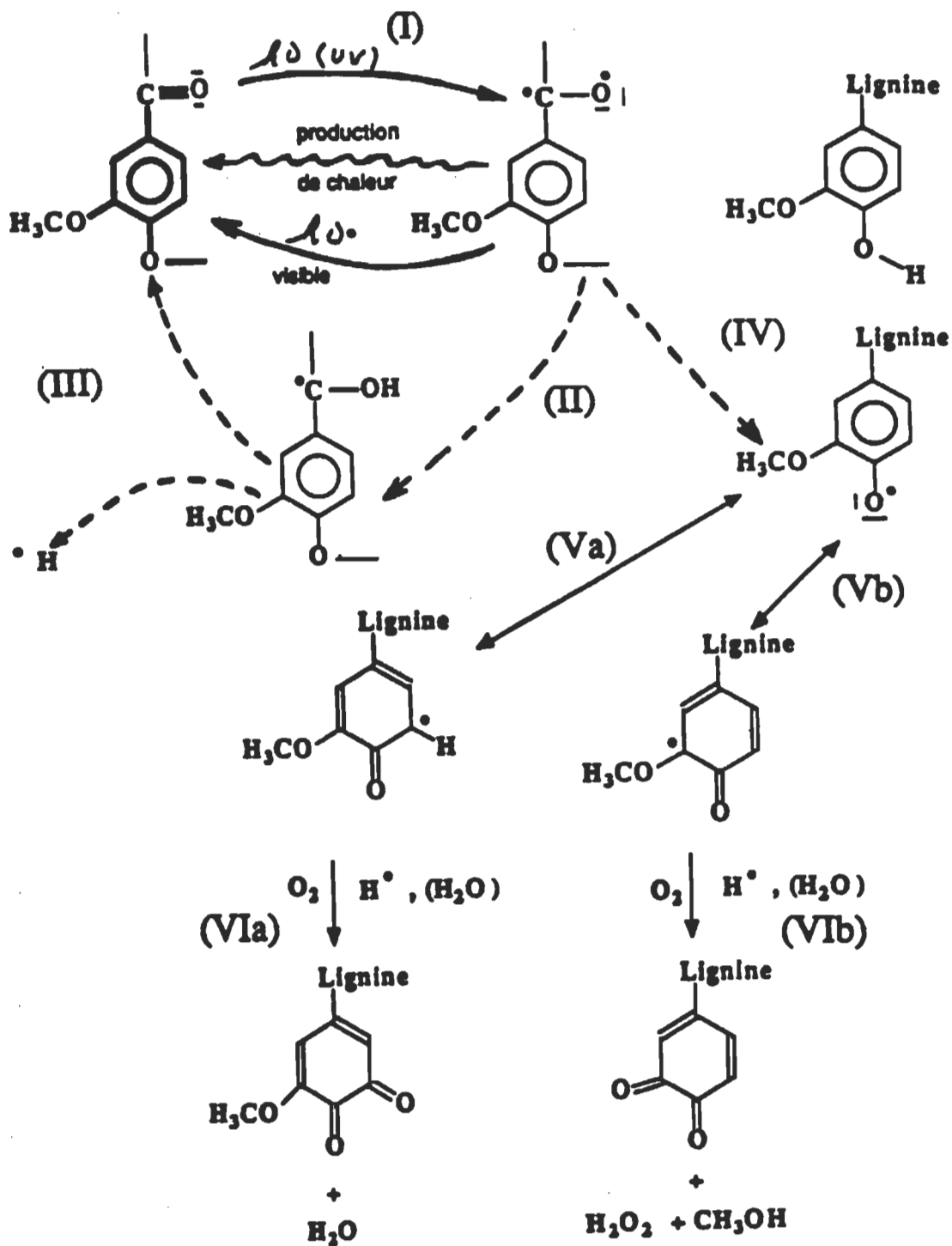


Figure 2.5 Formation des o-quinones par U.V. à 312nm

La première étape (I) est constituée par la formation de radicaux sur le C=O. Par la suite, deux mécanismes réactionnels coexistent: soit l'absorption d'un



atome d'hydrogène (II) et retour à la molécule initiale (III); soit la délocalisation du radical sur l'oxygène en para du carbonyles (IV).

La seconde étape consiste en la délocalisation du radical issu de l'oxygène sur l'hydrogène situé à droite de celle-ci (Va) ou sur le groupement méthoxy (-OCH<sub>3</sub>) situé à gauche de l'oxygène (Vb).

La dernière étape consiste, dans un cas (VIa), à l'absorption d'oxygène moléculaire et d'hydrogène radicalaire tout en libérant une molécule d'eau, dans le second cas (VIb), l'absorption d'oxygène moléculaire et d'hydrogène radicalaire nous avons libération de peroxyde d'hydrogène et de méthanol.

Les *ortho*-quinones possédant une forte absorption dans la région bleue du spectre, et dont une forte coloration jaune, nous assistons au jaunissement de la pâte. Il faut donc tenter d'éliminer cette source de quinones. Ceci représente un des objectifs poursuivis dans cette étude.

## **2.1.2 La cellulose**

### **2.1.2.1 Niveau macroscopique**

Le bois contient de 40 à 50% de cellulose et de 20 à 35% d'hémicelluloses, selon les essences de bois. Les hémicelluloses possèdent des motifs glucose comme la cellulose mais on retrouve ceux-ci associés avec d'autres glucides tels que le xylose et l'arabinose (voir Figure 2.6). La cellulose représente la matière principale composant les fibres du bois et le papetier cherchera toujours un moyen de la préserver, dans tous les procédés de mise en pâte ou de traitement de pâte, car les fibres du bois sont formées principalement de cellulose, la lignine n'étant que la "colle" reliant ces fibres entre elles.

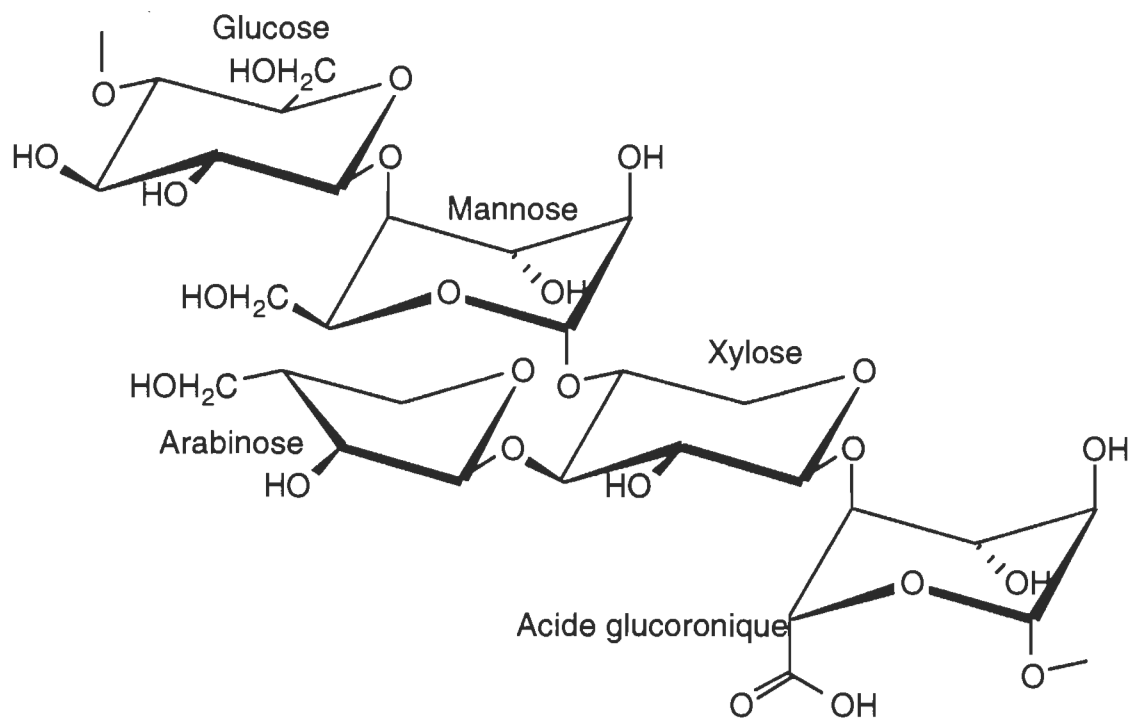


Figure 2.6 Exemple d'hémicellulose

### 2.1.2.2 Niveau microscopique

La cellulose est un polysaccharide d'unité de base  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (voir Figure 2.7). Les caractéristiques principales de ce polymère, en particulier son insolubilité dans l'eau, résultent de la masse moléculaire très élevée (environ 3,000 unités glucose) et de l'absence de modification de la chaîne.

La concentration en cellulose est la plus importante dans la couche  $S_2$  de la paroi secondaire, car elle représente la paroi la plus épaisse de la fibre. Les macromolécules de cellulose sont organisées dans une unité qui s'appelle une micro-fibrille élémentaire, dans laquelle il y a une centaine de polymères  $\beta$ -cellulosiques rassemblés et reliés par des ponts hydrogène. Cette micro-fibrille élémentaire mesure environ 100 Å en largeur et 50 Å en épaisseur.

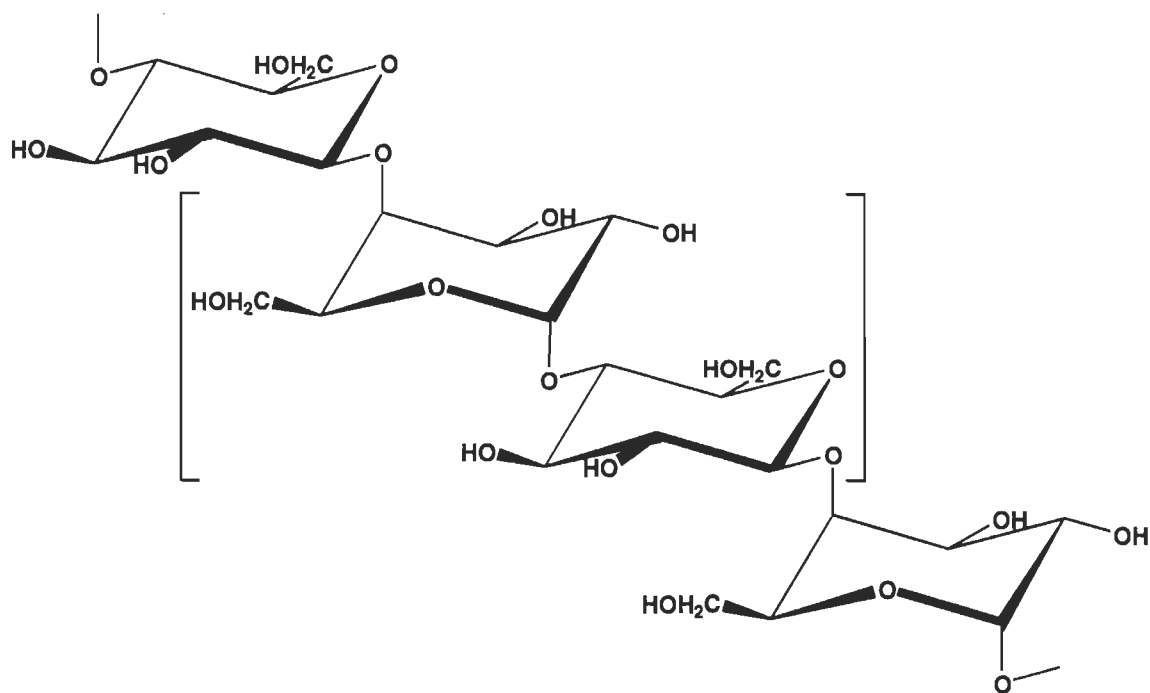


Figure 2.7 Cellulose contenant, au centre, un motif cellobiose

De plus la micro-fibrille élémentaire est constituée de zone cristalline et de régions amorphes. Cela est dû à l'agencement des brins de cellulose (voir Figure 2.8). Des molécules placées parallèlement les unes aux autres donneront une grande cristallinité et ainsi une très faible réactivité chimique.

Par contre, les points amorphes de la micro-fibrille seront plus réactifs vis-à-vis des agents chimiques car l'eau pourra s'y infiltrer. Cette partie comporte des molécules dont la disposition n'est plus régulière, mais plus ou moins désordonnée. D'une manière générale les attaques chimiques se feront toujours à travers ces zones amorphes.

### 2.1.2.3 Niveau moléculaire

La cellulose est un polymère naturel se présentant sous la forme de longues chaînes de molécules dont le motif de base est la cellobiose (voir Figure 2.7).

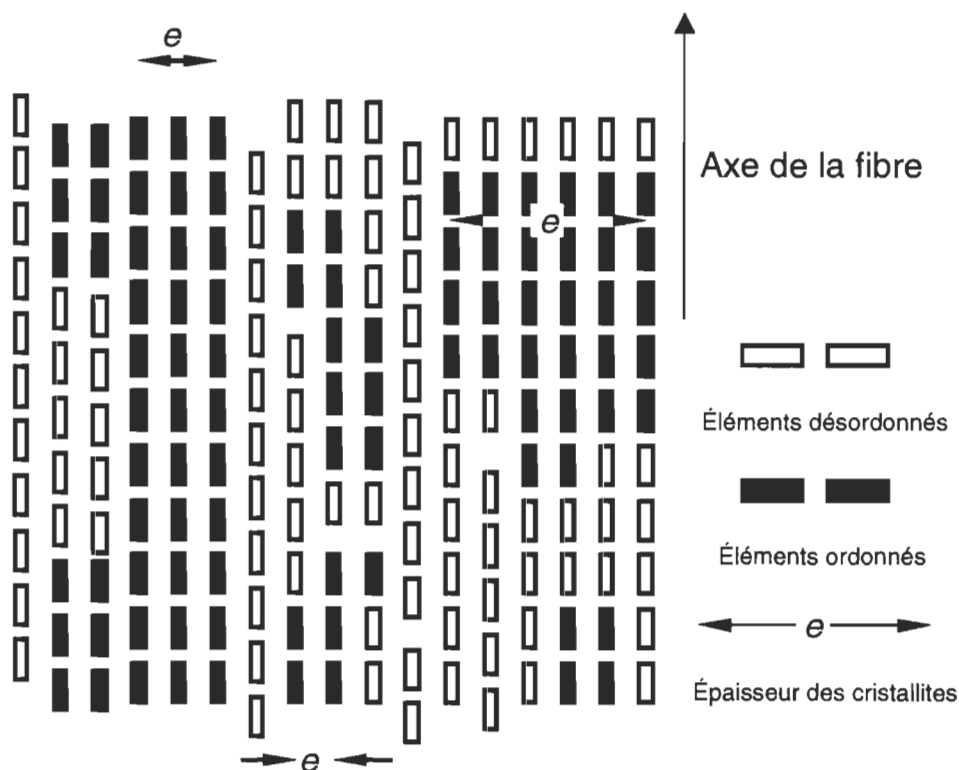


Figure 2.8 Zones cristallines et amorphes: Organisation des feuillets

Une unité de cellobiose comporte deux molécules de  $\beta$ -glucopyranose, reliées par un pont acétal, tournées de  $180^\circ$  l'une par rapport à l'autre suivant la liaison  $1,4\text{-}\beta\text{-C}_1\text{-O-C}_4$ , et le polymère cellulosique ainsi formé possède une longueur de  $100,000 \text{ \AA}$ , une largeur de  $9 \text{ \AA}$ , une épaisseur de  $4.7 \text{ \AA}$ , et un poids de plusieurs millions de Daltons.

Le degré de polymérisation de la cellulose est de l'ordre de 10,000 dans les fibres naturelles, avant qu'aucun traitement chimique ne soit imposé à la fibre. Après traitements d'extraction et de blanchiment, le degré de polymérisation peut descendre jusqu'à 1,000 ou moins.

Il arrive que des unités telles le xylose, l'arabinose ou encore le mannose viennent s'insérer dans les séquences cellobiosiques. Ces différents points représentent les zones amorphes car ils rompent la cristallinité du polymère. En effet, leurs agencements stériques étant différents, ils se verront attaqués au cours

des traitements chimiques subis par la pâte. C'est pour cette raison que le degré de polymérisation de la cellulose technique de laboratoire n'est que de l'ordre de 600.

#### **2.1.2.4 Réactivité chimique des celluloses et hémicelluloses**

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

Les fonctions alcools primaires conduiront aux aldéhydes puis aux acides, tandis que les fonctions alcools secondaires présentent sur les cycles anhydroglucopyrannosiques donneront des dicétones, voire une ouverture du cycle et ainsi formeront des diacides.

## ***Chapitre 3***

### **3. Le blanchiment d'une pâte mécanique**

L'avantage principal de la pâte mécanique comme matière première est son rendement en fibres, environ deux fois celui de la pâte chimique. Cet avantage s'avère de plus en plus important car la consommation mondiale de fibre va en s'accroissant pendant que la quantité de bois disponible diminue.

L'utilisation de la fibre mécanique dans le papier journal, lui confère une bonne qualité d'impression. Par contre, pour de nombreux usages, le degré de blanché initial de la pâte mécanique est souvent considéré comme insuffisant, la pâte se doit de subir un blanchiment, soit par oxydation ou par réduction.

#### **3.1 Le blanchiment avec des agents oxydants**

Comme ce projet de recherche a pour objet principal l'utilisation des agents réducteurs comme agents de blanchiment, nous ne présenterons qu'un bref aperçu des agents oxydants et nous concentrerons notre exposé sur le plus utilisé pour les pâtes mécaniques: le peroxyde d'hydrogène.

##### **3.1.1 Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ )**

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène est constitué d'une somme de réactions chimiques différentes et même parfois compétitives. Ce système est un compromis entre des réactions d'éclaircissement et de noircissement de la pâte [7].

Plusieurs aspects des réactions impliquées entre les structures du bois et le peroxyde d'hydrogène ont été abondamment discutés dans la littérature. Selon

Gupta [8] les groupements carbonyles, et principalement ceux conjugués avec un cycle benzénique, sont responsables de la majorité de la coloration de la lignine. Les  $\delta$ -carbonyles seraient détruits par le peroxyde, à l'opposé des  $\alpha$ - et  $\beta$ -carbonyles, qui eux ne seraient pas touchés.

Gellerstedt et Agnemo [9] ont suggéré des mécanismes d'oxydation pour les quinones et le cinnamaldéhyde, connus en tant que principales structures colorées dans la lignine. Leurs mécanismes suggèrent la formation d'hydroquinones, soupçonnées de rendre la couleur plus facilement réversible par la conversion d'hydroquinones en quinones au contact d'oxygène.

Selon Gellerstedt et Pettersson [10], la présence d'hydroquinones et de catéchols dans le bois, même à l'état de traces, donne une coloration rapide de la pâte au contact d'oxygène dans le procédé de mise en pâte et la présence de métaux est l'un des facteurs qui catalysent la réaction.

Bailey et Dence [11] ont suggéré un mécanisme de réaction de blanchiment au peroxyde selon lequel il y aurait bris du lien entre les carbones  $\alpha$ - et  $\beta$ - de la chaîne aliphatique ou une fragmentation du noyau phénolique. Ce même mécanisme a été cité par Kindron [12].

Le peroxyde, en solution aqueuse, se dissocie pour former l'anion perhydroxyle, l'agent actif de la réaction de blanchiment [13]. La dissociation du peroxyde est favorisée en milieu alcalin, cependant un pH trop alcalin provoque la décomposition du peroxyde [13]. Cette réaction de décomposition est catalysée par la présence d'ions métalliques et l'effet de ces ions est plus grand quand l'alcalinité augmente. L'oxygène produit par la réaction de décomposition formerait de nouveaux chromophores par réaction avec la lignine.

Les ions métalliques présents dans la pâte et l'eau doivent être chélatés dans la mesure du possible. L'agent chélatant le plus couramment utilisé est le DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique). Le complexe organométallique formé

entre le DTPA et les métaux est soluble, et peut être éliminé par pressage ou lavage de la pâte. La blancheur de la pâte est souvent affectée par ce pré-traitement; elle peut être haussée de plus d'un point.

Une partie de l'alcalinité nécessaire est fournie par le silicate de sodium. Le reste provient de l'addition d'hydroxyde de sodium. Le taux d'alcalinité doit être optimisé, car le gain de blancheur dépend directement de cette variable [13].

Comme on peut le constater, beaucoup de travaux ont été effectués sur le blanchiment à l'aide d'agents oxydants. Ce très court résumé n'en présente en fait qu'un survol. Toutefois, il nous servira car ces études ont permis de cerner les principales structures chimiques responsables de la coloration de la pâte. La destruction de ces structures peut s'effectuer à l'aide d'agents oxydants, comme nous l'avons vu, mais il peut aussi s'effectuer à l'aide d'agents réducteurs.

### **3.2 Le blanchiment avec des agents réducteurs**

Le potentiel de blanchiment des agents réducteurs est connu et utilisé depuis fort longtemps. Le blanchiment du lin avec de la fumée de soufre brûlé était connu et pratiqué en Égypte au début de l'an 2000 A.D. [14].

Dans les temps modernes (1868), Graebe et Lieberman [cités dans 15] ont observé que les peintures connues à cette époque devenaient incolores sous l'action des agents réducteurs, et ils ont conclu que la couleur de la peinture est due à l'insaturation moléculaire.

La première usine de pâte de meule utilisant des agents réducteurs pour le blanchiment a démarré en Allemagne en 1877 [16] et fut opérée jusqu'en 1930. Le bisulfite de sodium (2 à 3%) était utilisé pour blanchir de la pâte de meule à 10% de consistance.



C'est Bragg [17] qui a réduit le temps de blanchiment à 2 heures en augmentant la température de la réaction à 50°-55°C, et en améliorant le mélange de la pâte et des produits chimiques. De sérieux problèmes de corrosion et de réversion de blancheur ont été associés à l'utilisation du bisulfite.

L'acide sulfureux a aussi été utilisé pour blanchir la pâte de meule. Certaines applications pour le blanchiment à 80°C avec 1% de SO<sub>2</sub> par tonne de pâte sèche furent tentées. L'effet d'un tel blanchiment était fugitif et disparaissait en quelques minutes [18].

Parmi les agents réducteurs utilisés pour le blanchiment des pâtes on trouve l'acide sulfureux (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), ses sels (sulfite et bisulfite de sodium et de calcium), et les produits de sa réduction avec le zinc et le sodium pour former les dithionites, qui sont appelé plus souvent les hydrosulfites.

Dans cette section, nous parlerons plus en détail des agents réducteurs suivant: l'hydrosulfite de sodium, le borol, le borohydrure de sodium, le sulfite de sodium et l'acide formamidine sulfinique (FAS).

### **3.2.1 Le blanchiment à l'aide de l'hydrosulfite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**

Les hydrosulfites sont utilisés pour blanchir des pâtes mécaniques à cause de leurs bas prix par rapport aux autres agents de blanchiment et pour des gains de blancheur modérés (8 à 10 points ISO avec une charge de 0.5% et 12 à 16 points ISO avec 1 à 2%) pour les livres et papier journal [80]. L'hydrosulfite peut être considéré comme l'agent réducteur le plus utilisé pour le blanchiment des pâtes mécaniques; pratiquement tout le papier journal de la côte Ouest de l'Amérique du Nord est fait de pâtes blanchies à l'hydrosulfite.

L'hydrosulfite fut découvert en 1789, quand Berthollet remarqua que le fer se dissous dans l'acide sulfureux sans évolution de gaz [19].

La première application de l'hydrosulfite au blanchiment des pâtes a été décrite par Hirschkind [20] en 1928, qui a obtenu plusieurs brevets pour le processus [21]. Il a trouvé que l'hydrosulfite est beaucoup plus efficace que le bisulfite de sodium et de calcium en ce qui concerne le gain de blancheur.

À la même période, Andrews [22] a étudié l'utilisation de l'hydrosulfite pour le blanchiment de la pâte de meule. Sur la base de ce travail, l'hydrosulfite de zinc a été utilisé pour blanchir du papier journal à l'échelle industrielle (1932). Dans un grand nombre d'études, les conditions optimales de température, pH, temps de rétention, consistance et l'effet des ions métalliques contaminant ont été déterminées. Andrews [23] attribue la réaction de blanchiment à l'hydrosulfite à la réduction des quinones méthoxyliques et des carbonyles en leurs phénols et alcools correspondants, qui sont moins colorés que les produits de départ. La Figure 3.1 illustre la réduction de la lignine par l'hydrosulfite de sodium telle que proposé par D. H. Andrews [23].

Les réactions chimiques fondamentales du blanchiment à l'hydrosulfite ont fait l'objet de nombreuses études [13]. Le pH optimal pour le blanchiment à l'hydrosulfite se situe entre 5 et 6. La raison qui est donnée pour expliquer ce phénomène est soit que:

- les structures chromophores réagissent plus facilement dans un milieu acide,
- des groupements nouveaux soient formés plus rapidement (réaction de peeling ou autre) à un pH élevé qu'ils ne sont enlevés par l'hydrosulfite.

Les ions actifs dans le blanchiment sont  $S_2O_4^{2-}$  et  $HS_2O_4^-$ . Le produit toutefois est relativement instable et nécessite une attention particulière.

La décomposition de l'hydrosulfite augmente en baissant le pH ou en élevant la température. Les produits de décomposition sont le thiosulfate de sodium et le bisulfite de sodium.

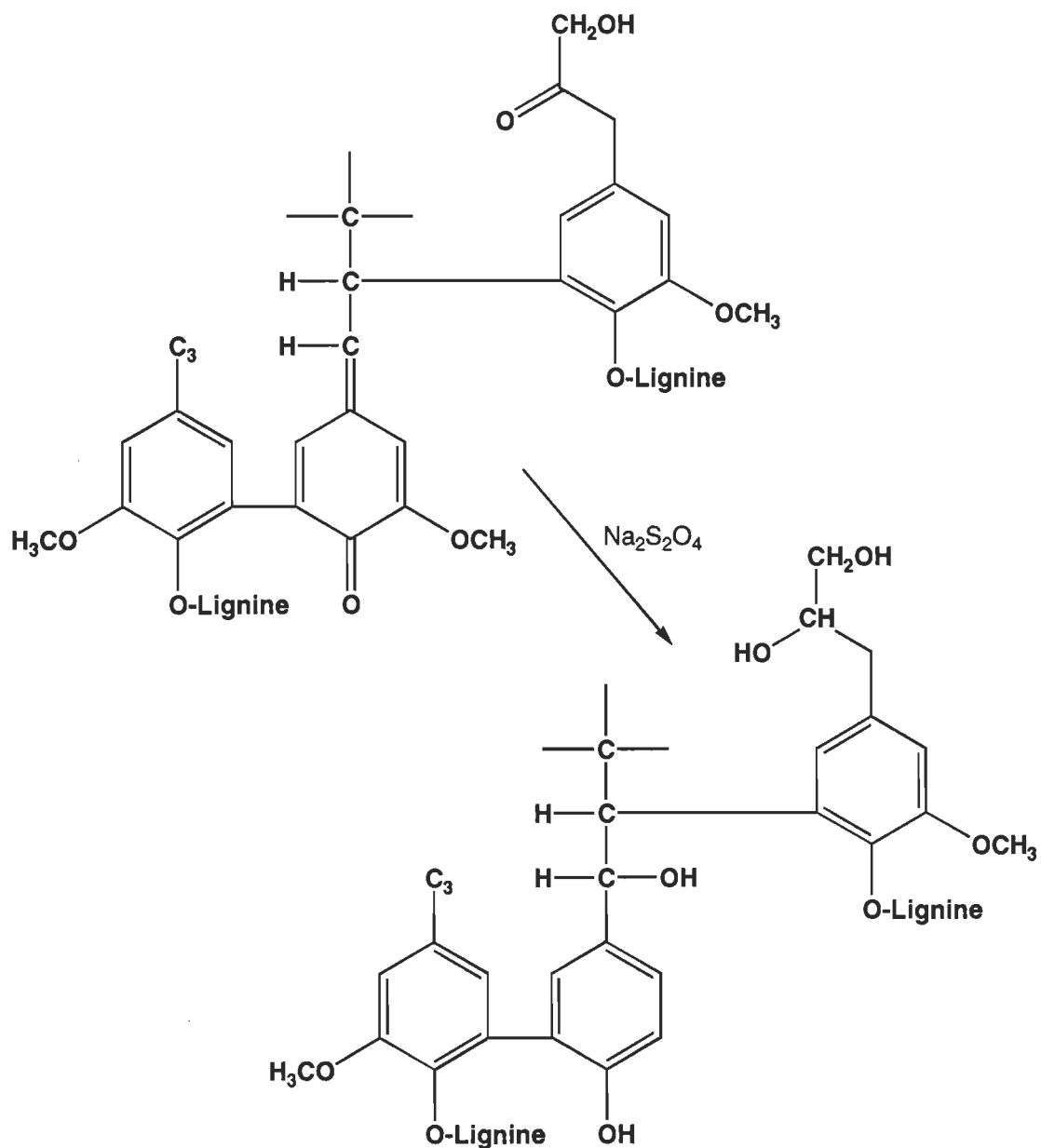
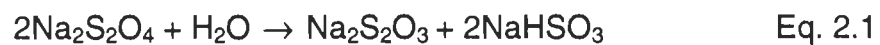


Figure 3.1 Blanchiment à l'hydrosulfite.

En pratique, on effectue le blanchiment à l'hydrosulfite à basse consistance (3 - 4%) de façon à réaliser :

- a) une bonne exclusion de l'air lors de l'introduction de l'hydrosulfite dans la pâte et lors du mélange ;
- b) une agitation rapide et efficace de la pâte et de l'hydrosulfite ;
- c) un bon contrôle dans les débits d'alimentation afin d'assurer un traitement uniforme de la pâte.

### **3.2.2 Les facteurs affectant le blanchiment à l'hydrosulfite**

#### **3.2.2.1 *Le rapport pâte produit chimique***

L'hydrosulfite est habituellement utilisé dans un intervalle allant de 0.2 à 2%. Les gains de blancheur normalement observés varient de 3 à 8 points [24]. Un gain de blancheur additionnel est obtenu avec un traitement aussi élevé que 3 à 4%, mais ces gains ne sont pas intéressants pour l'industrie à cause du coût élevé de chaque point de blancheur supplémentaire (après le 8<sup>ième</sup> point) en plus des sérieux problèmes de corrosion qui résultent de son utilisation.

#### **3.2.2.2 *Température***

L'intervalle de température le plus souvent utilisé pour le blanchiment à l'hydrosulfite varie de 45° à 65°C [25], mais l'intervalle pratique complet est de 30° à 80°C. Des températures allant jusqu'à 110°C peuvent être utilisées pour l'hydrosulfite stabilisé avec du polyphosphate de sodium ou avec un agent chélatant organique. Industriellement la température recherchée pour obtenir un blanchiment optimum se situe à 60°C, celle-ci limitant le niveau de formation de thiosulfates dans le système [26].

### **3.2.2.3 Temps de rétention**

Le temps de rétention requis pour obtenir un gain de blancheur appréciable varie selon l'addition d'agent de blanchiment et la blancheur finale désirée. De plus, le temps de rétention est relié à la température de la pâte et à sa consistance. Un temps d'une heure est adéquat pour la plupart des applications de l'hydrosulfite entre 45° et 65°C. À 30°C, un temps de rétention d'une heure résultera à 90% du gain total de blancheur qu'on peut obtenir à cette température [27]. De 60° à 75°C une période de 30 à 45 min. a été trouvée adéquate. A 100°C il suffit de 5 min. pour obtenir le même résultat [25]. En général 75% du taux de blanchiment total à n'importe quelle température a lieu pendant les premières 10 à 15 minutes. Dans l'industrie le temps de rétention est de 1 heure.

### **3.2.2.4 La consistance**

L'influence de cette variable se manifeste surtout au niveau de la tendance de la pâte à retenir l'air quand la consistance augmente, ce qui augmente les risques d'oxydation de l'hydrosulfite. Les limites de la consistance de la pâte sont aussi dictées par les limitations du stockage et du pompage et par le besoin d'économiser l'énergie. L'effet de la consistance sur le pouvoir de blanchiment de l'hydrosulfite est négligeable dans l'intervalle allant de 2 à 5%. Pour cette raison, une consistance basse est maintenue pour permettre un bon écoulement du système, soit 3-5%.

### **3.2.2.5 pH**

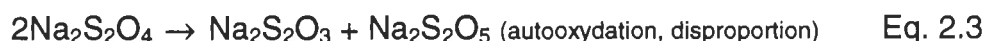
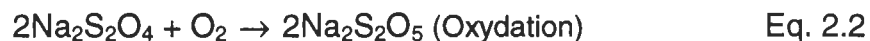
Le pH optimal pour le blanchiment à l'hydrosulfite est entre 5 et 6. Lorsque la réaction a lieu à des pH inférieurs, le gain de blancheur décroît.

### 3.2.2.6 L'espèce de bois, l'âge et la pourriture

L'espèce de bois, son âge et l'entreposage sont des facteurs qui affectent le blanchiment. La composition du bois fait varier la réponse au blanchiment. Les espèces contenant plus de matières extractibles présentent des valeurs inférieures de blancheur [28,29]. La santé de l'arbre à sa coupe (mort ou pourri) a des répercussions sur la blancheur initiale. Pour certaines espèces comme le cèdre jaune (*Chamaecyparis nootkatensis*), l'eucalyptus (*Eucalyptus regnans*) [30], le cèdre rouge (*Thuja plicata*), et le tremble (*Populus tremuloides*) [31] le traitement avec de l'hydrosulfite de zinc peut résulter en un petit gain de blancheur. Dans le cas du tremble, on a trouvé que l'hydrosulfite de sodium est deux fois plus efficace que l'hydrosulfite de zinc, mais aucune explication n'a pu être donnée pour expliquer ce phénomène. Le bois qui a été entreposé pour une période de temps considérable, en pile ou dans l'eau, donne une pâte avec une blancheur au-dessous de la normale.

### 3.2.2.7 Aération

L'aération du stock et un mauvais mélange peut causer une perte de plus de la moitié du gain de blancheur obtenu dans des conditions idéales [32]. L'effet de l'oxygène atmosphérique sur l'action de blanchiment de l'hydrosulfite est dû à l'oxydation et à la disproportion d'une partie de l'hydrosulfite envers des agents réducteurs moins puissants, comme par exemple [33] (Dans les équations 2.2. et 2.3, nous avons:  $S_2O_5^{2-}$ , métabisulfite,  $S_2O_4^{2-}$ , hydrosulfite,  $S_2O_3^{2-}$ , thio-sulfate):



Une variété de composés sulfurés peut être formée par l'aération de l'hydrosulfite selon le pH et la température. Certains de ces composés, comme les thio-

sulfates et les sulfures, sont très nuisibles pour la machine à papier. En laboratoire, le blanchiment est réalisé sous une atmosphère d'azote.

#### **3.2.2.8 L'effet des métaux: l'utilisation des agents séquestrants**

Les ions des métaux lourds affectent la blancheur de toutes les pâtes, qu'elles soient blanchies ou non et ils affectent aussi l'efficacité de l'hydrosulfite [34]. Le fer et l'aluminium sont particulièrement néfastes à la blancheur des pâtes mécaniques. Les sources possibles de ces ions se situent, pour une part, dans le bois lui-même mais aussi dans les additifs chimiques tels l'alun et l'aluminate de sodium, ainsi que dans la corrosion de certaines pièces d'équipement dans l'usine. D'autres ions métalliques présents dans la pâte et l'eau tels le cuivre, le manganèse, le cobalt et le nickel sont aussi néfastes. L'ajout d'un pré-traitement avec des agents chélatants apporte des effets bénéfiques. Les agents chélatants ont un effet sur les ions métalliques libres et non liés, mais aucunement sur les ions métalliques fortement liés à la pâte. Ces ions métalliques libres sont les principaux responsables des problèmes associés à la réponse du blanchiment et à la réversion de blancheur [35]. Dans la pratique les agents séquestrants les plus utilisés sont: EDTA, DTPA, le tripolyphosphate de sodium.

#### **3.2.3 Le blanchiment à l'aide du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ )**

Le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est un agent réducteur très puissant qui a été étudié comme agent de blanchiment et comme stabilisateur de blancheur. Son coût très élevé empêche son utilisation industrielle à grande échelle.

Mayer et Donofrio [36] ont rapporté qu'une pâte mécanique constituée de 65% d'épinette rouge (*Picea rubens* Sarg.) et de 35% de sapin baumier (*Abies balsamea* L.) à 35°C et un pH développé par le borohydrure (9 à 9.65) a donné un gain de blancheur de 12 points ISO, (le temps de rétention est de 30 à 60 minutes). Dans ce cas, les auteurs ont démontré des résultats supérieurs à ceux obtenus avec 2% d'hydrosulfite de zinc à la même température.

La principale action chimique du borohydrure de sodium sur des pâtes mécaniques blanchies est la réduction des groupements carbonyles en alcools, ce qui résulte, selon Rapson et Hakim [37], en un gain de blancheur (5.5 à 6.5 points ISO) et une augmentation substantielle de la stabilité de la blancheur.

Ainsi, le borohydrure de sodium réagit principalement avec les groupements chromophores de la lignine et plus particulièrement avec les carbonyles [38]:



En ce qui concerne ses propriétés chimiques, le  $NaBH_4$  est stable en solution aqueuse à des pH supérieurs à 9. À l'état solide il est stable à l'air sec et se décompose lentement au contact de l'air humide. En milieu aqueux à un pH inférieur à 9, il y a hydrolyse du  $NaBH_4$  selon l'équation [38]:



La réaction est catalysée par la présence de métaux.

Le blanchiment au borohydrure de sodium en milieu alcalin, applicable aux pâtes mécaniques, permet d'obtenir un gain de blancheur de l'ordre de 10 points [39], mais il n'est pas utilisé couramment dans l'industrie à cause de son prix élevé, comme nous l'avons mentionné plus haut.

### 3.2.4 Le blanchiment avec le "Borol" ( $NaBH_4/NaOH$ )

Le "Borol" est le nom commercial utilisé par la compagnie "Ventron Corporation" pour désigner une solution alcaline de borohydrure de sodium,  $NaBH_4$  [66]. L'utilisation de cette solution permet de produire le borohydrure de sodium à un coût inférieur à celui du borohydrure de sodium solide [66]. La solution "Borol" est habituellement utilisée pour générer de l'hydrosulfite de sodium par barbotage de  $SO_2$  selon l'équation:





Eq. 2.6

Dans ce cas précis, l'agent de blanchiment qui attaque les chromophores de la lignine est l'hydrosulfite de sodium. Le borohydrure de sodium n'entre que dans la fabrication de l'hydrosulfite selon ce qu'il est souvent convenu d'appeler procédé  $\text{SO}_2$ .

Loras et Soteland [40] ont comparé l'efficacité du mélange "Borol" avec une solution préparée au laboratoire avec du borohydrure de sodium et de la soude caustique. Les résultats obtenus démontrent qu'avec des concentrations élevées de solution "Borol" le taux d'alcalinité devient trop élevé, et la pâte commence à subir du noircissement.

La solution alcaline commerciale de borohydrure de sodium (Borol), contient du borohydrure et de l'hydroxyde de sodium dans le rapport 1,0  $\text{NaBH}_4$  pour 3,4  $\text{NaOH}$ . L'usage d'une telle liqueur donne un pH adéquat pour le blanchiment. Par exemple, l'addition de 0,5% de borohydrure de sodium à partir de la liqueur "Borol" donnera un pH de l'ordre de 11,7.

### 3.2.5 Le blanchiment à l'aide du sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

Lorsqu'il est mis en solution aqueuse, l'ion sulfite est en équilibre chimique avec l'ion bisulfite [41] selon:



Les deux espèces ( $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ ) réagissent avec la lignine. Dans la réaction, le soufre se lie chimiquement avec la lignine, en formant un groupement sulfonate, et la molécule résultante porte le nom de lignosulfonate. Atack [42] a montré que l'ion sulfite réagit principalement avec la lignine en remplaçant des

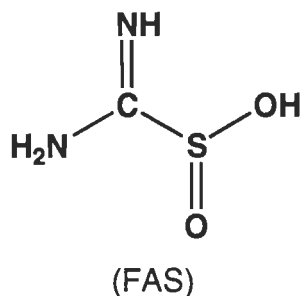
groupements hydroxyles de la molécule. Les groupements touchés sont ceux qui sont le site de ponts hydrogène interchaîne.

Gellerstedt et coll. [69] ont montré que l'addition de sulfite de sodium avant le raffinage améliore sensiblement la blancheur. Ils ont aussi montré que l'imprégnation des copeaux avec un mélange de sulfite de sodium et de DTPA à un pH neutre donne à la pâte produite une blancheur équivalente à celle obtenue avec la pâte non traitée qui a été blanchie avec un stade d'hydrosulfite.

Enfin, on peut noter, de façon anecdotique, que l'uranium trivalent réduit les quinones et les structures  $\alpha$ -carbonyles en même temps ; c'est pourquoi il donne un meilleur gain de blancheur que l'hydrosulfite et le borohydrure.

### 3.2.6 Le blanchiment à l'aide de l'acide formamidine sulfinique (FAS)

Le procédé de fabrication de l'acide formamidine sulfinique (FAS),  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})(\text{SO}_2\text{H})$ , utilise comme réactifs le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la thiourée ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ).



La réactivité du FAS dépend de 5 variables:

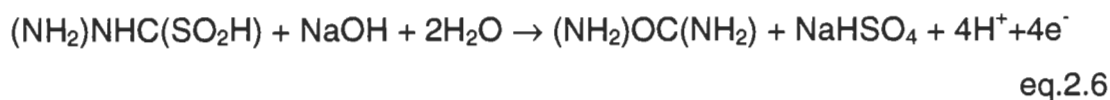
1. la température
2. le dosage
3. le temps de rétention
4. la consistance de la pâte
5. l'alcanité (pH).

Contrairement à l'hydrosulfite de sodium, la réactivité du FAS est d'autant plus grande lorsque la température est élevée. Vargas [43] a montré que l'hydrosulfite performe relativement mieux que le FAS entre 30 et 60 °C. Cependant, le changement de gain de blancheur enregistré par le FAS entre 60 et 80 °C est plus facilement prévisible, simplifiant le contrôle de température [44]. Le temps de rétention requis pour que le FAS réagisse adéquatement est étroitement lié à la température. En effet, plus la température du procédé sera élevée, plus le temps de rétention sera court [45].

Kronis [46,47] a démontré que l'augmentation de la concentration en FAS résulte en un gain de blancheur plus élevé. Lorsque les faibles concentrations de FAS sont utilisées, l'impact de la température sur la performance du FAS devient encore plus prononcé.

La consistance de la pâte est plus souvent limitée par les moyens de l'usine que par l'utilisation du FAS. Comme le veut la règle générale, une consistance élevée favorise la réactivité du FAS. Cependant, lorsque la consistance est très élevée, soit au-dessus de 20%, il est important de s'assurer de l'absence de l'air dans la pâte, pour ne pas oxyder inutilement le FAS. Des consistances variant entre 3 et 30% sont habituellement utilisées [45].

Un milieu alcalin est requis afin de favoriser la réaction et que le FAS libère ses électrons (Eq. 2.6):



Généralement, un pH entre 8.5 et 10.5 est recommandé, afin que le pH final se situe entre 7 et 8 [46].

Le FAS et la soude caustique représentent les deux réactifs nécessaires au bon fonctionnement de la réaction de réduction. Une augmentation de la charge al-

caline permet d'augmenter la réactivité du FAS avec la pâte. En pratique, une faible consistance et une charge alcaline élevée contribueront à favoriser la production d'agents réducteurs. Des études effectuées en laboratoire [44] ont montré l'efficacité à faible consistance (3-4%), comparativement à une consistance plus élevée.

### 3.3 La chimie des produits phosphorés

Selon un manuscrit du XII<sup>e</sup> siècle, un alchimiste arabe nommé Rachid El Bechil réussit à extraire des urines une substance aux propriétés remarquables, qui n'avait pas encore été baptisée phosphore.

Le phosphore est depuis des siècles le symbole d'un corps lié de façon étroite à la double notion de vie et de lumière. Son nom correspond bien à sa qualité la plus éclatante: de produire la lumière dès qu'il est mis en contact de l'air (du grec φως, lumière et φερ, je porte). D'autre part il est indispensable à toute forme de vie (ATP, ADN,...).

La plus grande consommation de phosphates est de loin celle représentée par l'industrie des engrais: toujours de l'ordre de 88%. Mais les phosphates, à travers le phosphore et l'acide phosphorique, trouvent des applications dans de nombreux domaines d'activité. C'est un produit nécessaire non seulement à la vie des plantes (d'où leur présence dans les engrais), mais aussi à la vie des animaux et des humains. Il n'est pas étonnant de constater que les phosphates constituent des additifs alimentaires.

Les détergents constituent une des plus belles réussites des polyphosphates alcalins, mais les problèmes écologiques risquent d'en stopper le développement. Les phosphates ont été accusés de faire proliférer les algues, les lichens. On a donc condamné plus ou moins radicalement les phosphates. Dans certains pays comme le Canada [48], ils commencent à être interdits. Dans d'autres, on limite leur pourcentage dans les poudres détersives. Les polyphos-

phates sont cependant les agents séquestrants et stabilisants les meilleurs et les moins chers.

Les pouvoirs de dispersion, et de séquestration des phosphates, ont conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés, dont l'utilisation du DTPMPA dans le blanchiment des pâtes pour séquestrer les métaux lourds. C'est le seul usage extensif (outre celui des détergents) des produits phosphorés dans l'industrie des pâtes et papiers.

Des dérivés organiques du phosphore servent à la production d'additifs pour lubrifiants, carburants et fluides hydrauliques; à la fabrication d'insecticides très efficaces; à la production de plastifiants et de stabilisants pour matières plastiques.

Dans l'industrie métallurgique, les dérivés du phosphore sont utilisés pour deux séries d'application: le nettoyage et la protection ou les revêtements anticorrosion.

Du fait de leur résistance à l'inflammation, les phosphates minéraux contribuent à la bonne tenue à la flamme ou à l'ignifugation du bois, du papier, des textiles.

Enfin, il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels, cimenterie, pigments, allumettes, émaillerie, etc.

Des applications potentielles nouvelles apparaissent dans de nombreux domaines, par la mise en jeu de la grande réactivité du phosphore et de son aptitude à entrer dans des combinaisons spécifiques. À travers ce travail nous avons exploré le potentiel de blanchiment des produits réducteurs dérivés du phosphore et leur impact sur l'inhibition de la réversion.

### 3.4 La réaction de Wittig

De nouvelles voies sont présentement explorées pour blanchir les pâtes à haut rendement et l'inhibition de la réversion, nous avons choisi celle de l'utilisation de la chimie fine et une réaction a été sélectionnée: la réaction de Wittig, qui est déjà largement utilisée dans diverses industries chimiques (Figure 3.2). Notons qu'un travail a déjà été entamé par Mme C. Garet [49] avec la réaction de Wittig, et nous avons décidé de poursuivre une partie de ce travail.

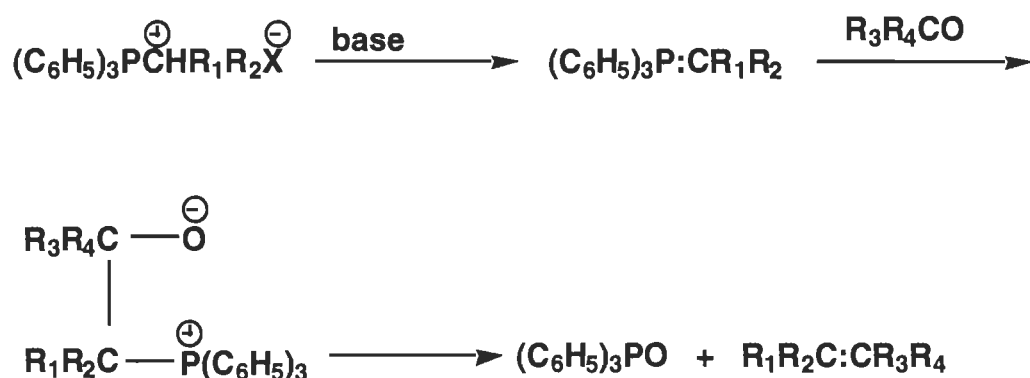


Figure 3.2 La réaction de Wittig

Wittig et Schöllkopf [tiré de 50] ont montré que les alkylidène - et arylidènetriphénylphosphoranes préparés par l'action d'une base forte sur un alkyl- ou un halogénure d'arylalkyltriphénylphosphonium, réagissent rapidement avec les aldéhydes et les cétones pour donner des composés zwitterioniques, qui éliminent l'oxyde de triphénylphosphine, dans des conditions douces pour former des oléfines.

L'avantage de cette réaction par rapport aux autres méthodes de synthèse des oléfines est qu'on n'a pas de doute sur la position de la double liaison même quand elle occupe une position énergétique défavorable. Cette réaction se passe en milieu alcalin, ce qui permet une meilleure pénétration de notre réactif à cause du gonflement des fibres dans ce milieu.

### 3.4.1 Le mécanisme

Le mécanisme proposé habituellement commence avec une addition nucléophile du carbone de l'ylure au groupement carbonyle pour donner un intermédiaire dipolaire (bétaine), suivi de l'élimination de l'oxyde de phosphine. L'élimination prend place via un intermédiaire à quatre membres qui est le dihydrooxaphosphétane. Il a été suggéré aussi que le cycle de type oxaphosphétane puisse se former directement sans passer par la bétaine, par un processus de cycloaddition (Figure 3.3) [50].

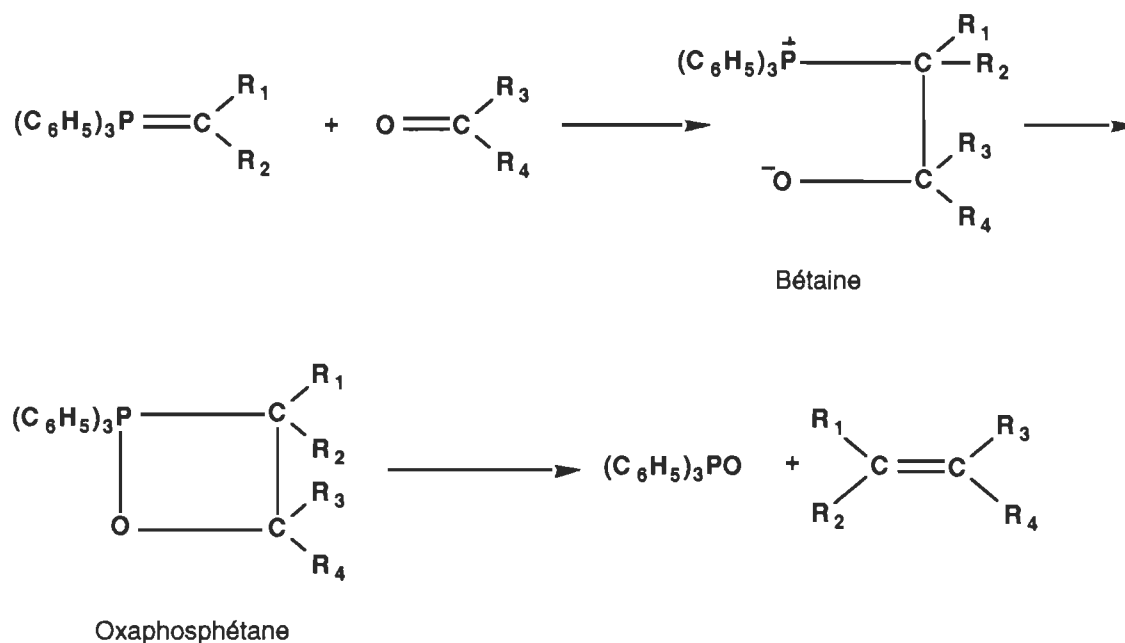


Figure 3.3 Mécanisme de la réaction de Wittig

### 3.4.2 Le choix des réactifs de Wittig

Les réactifs de Wittig ont une formule générale:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}:\text{CR}_1\text{R}_2$ , et une couleur allant du jaune au rouge.

Les alkylidènetriphénylphosphoranes ( $R_1 = R_2 = H$  ou alkyl) sont très réactifs (Figure 3.4) [50].



Figure 3.4 Sites délocalisés d'un réactif de Wittig

Les arylméthylènetriphénylphosphoranes ( $R_1 = H, R_2 = \text{aryl}$ ), sont beaucoup moins réactifs, et les diarylméthylènetriphénylphosphoranes ( $R_1 R_2 = \text{aryl}$ ) sont stables à l'oxygène et envers les composés carbonyles ordinaires. Cette augmentation de stabilité est associée à l'augmentation de la délocalisation de la charge négative sur le carbone du méthylène [50]

Il nous a donc paru logique, à cause de sa grande réactivité, de choisir le méthylènetriphénylphosphorane (Figure 3.5).

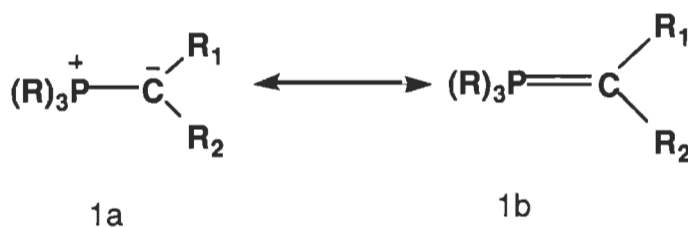


Figure 3.5 Méthylènetriphénylphosphorane

La réactivité des alkylidènes phosphoranes est déterminée par la distribution de la charge négative dans la molécule, qui à son tour dépend de la nature des substituants  $R_1$  et  $R_2$  dans la partie alkylidène et aussi des groupements  $R$  sur le phosphore.

Le caractère nucléophile du phosphorane est diminuée si la paire d'électrons sur l'atome  $\alpha$ -carbone de la forme 1a (Figure 3.5) est délocalisée vers les groupements  $R_1$  et  $R_2$ . En général les substituants  $R_1$  et  $R_2$ , **attracteurs d'élec-**



**trons**, stabiliseront la charge négative et par conséquent **réduiront la réactivité de l'ylure**.

Le méthylènetriphénylphosphorane,  $R_1 = R_2 = H$ , où cette interaction n'existe pas, est un phosphorane extrêmement réactif et instable d'une haute nucléophilicité.

Les groupements R sur le phosphore influencent eux aussi la réactivité des alkylidènes phosphoranes puisqu'ils sont capables d'augmenter ou de diminuer la résonance de l'orbitale  $d$  avec comme conséquence le changement de l'importance relative de la forme 1b (Figure 3.5) dans l'hybride de résonance. La diminution de la résonance de l'orbitale  $d$  résultera en une forme plus importante de l'ylure 1a et par conséquent augmentera la réactivité du phosphorane. Les groupements R (sur le phosphore) attracteurs d'électrons augmenteront la résonance de l'orbitale  $-d$  ce qui favorise la forme ylène 1b.

Les résultats des études faites par les chercheurs [50] indiquent que la participation de l'orbitale  $d$  du phosphore dans l'interaction avec les métaux augmente avec l'augmentation de l'effet inductif (+i) des groupes sur le phosphore. Ces mêmes résultats montrent que la participation de l'orbitale  $d$  dans les liaisons phosphore-métal diminue dans l'ordre:  $PCl_3 > P(OC_6H_5)_3 > P(OC_2H_5)_3 > P(C_5H_6)_3 > P(n-C_4H_9)_3$ .

Les réactifs de Wittig peuvent être divisés en deux groupes selon leurs réactivité.

Le premier groupe est constitué des alkylidènes phosphoranes peu stables et d'une grande réactivité, c'est le groupe le plus important.

Le deuxième groupe est constitué des alkylidènes phosphoranes très stables.

Les phosphoranes qui contiennent des substituants dans le groupe alkylidène qui ont peu d'influence sur le caractère carbanion de la molécule sont classés

dans le premier groupe. Ces réactifs de Wittig sont très nucléophiles et réagissent à température ambiante avec les groupements carbonyles et d'autres groupes polaires.

Le deuxième groupe est constitué de phosphoranes avec des substituants attracteurs d'électrons dans la partie alkylidène qui décroissent la nucléophilicité de la molécule. Dans certains cas ils empêchent complètement l'attaque des groupes carbonyles et, contrairement au réactifs du premier groupe, ils sont relativement stables à l'hydrolyse.

On peut en tirer les conclusions suivantes (Figure 3.6):



Figure 3.6 Alkylidène phosphorane (et la délocalisation)

1. La réactivité de l'alkylidène phosphorane dépend de la distribution de la charge négative dans la molécule (Figure 3.6).
2. La distribution de la charge dépend à son tour des substituants  $R_1$  et  $R_2$  ainsi que du groupe R sur le phosphore.
3. La réactivité est diminuée si la paire d'électron est délocalisée vers  $R_1$  et  $R_2$ .
4. Dans le méthylènetriphénylphosphorane  $R_1=R_2=H$ , ce qui le rend très réactif.
5. La substitution des deux hydrogènes résultera en une diminution totale de la réactivité, parce que la charge négative est complètement délocalisée vers les deux groupes X et Y.

6. La substitution d'un seul atome d'hydrogène nous donnera un ylure d'une réactivité moyenne. Dans la littérature on peut trouver que les carbalcoxy-méthylènetriphénylphosphoranes,  $(C_6H_5)_3P=CHCO_2R$ , sont des composés cristallins stables qui peuvent être gardés pour une période très longue sans décomposition, et qui réagissent dans des conditions douces avec les cétones aromatiques en présence de l'acide benzoïque comme catalyseur, et avec les aldéhydes même sans présence de catalyseur.
7. Deux autres composés sont rencontrés dans la littérature, le carbamidométhylènetriphénylphosphorane,  $(C_6H_5)_3P=CHCONH_2$ , et le cyanométhylènetriphénylphosphorane,  $(C_6H_5)_3P=CHCN$ , qui ont les mêmes propriétés que le précédent. Seul le premier peut être acheté auprès des compagnies de produits chimiques à un prix avoisinant les \$1600 le kg.

### 3.4.3 Le choix des autres réactifs réducteurs dérivés du phosphore

Étant donné la nouveauté du concept de blanchiment des pâtes avec des produits phosphorés nous avons décidé d'utiliser une gamme de produits réducteurs de classes différentes.

#### 3.4.3.1 *Le pentachlorure de phosphore et le dichlorure phénylphosphineux*

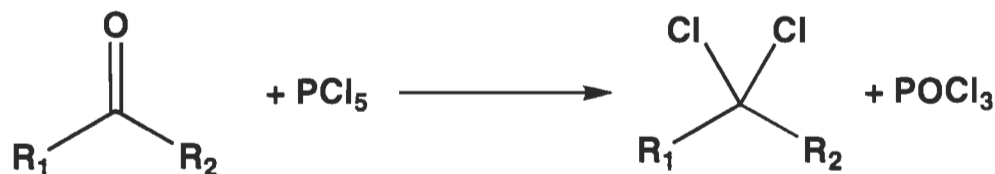
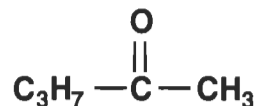


Figure 3.7 Réactions du  $\text{PCl}_5$  avec les carbonyles

L'action du pentachlorure de phosphore remplaçant l'oxygène cétonique par deux atomes de chlore (Figure 3.7), est à coup sûr l'une des plus classiques de la chimie organique ; pourtant elle n'est guère utilisée dans la pratique en raison des mauvais rendements qu'elle donne.

Le seul travail, plus ou moins récent (sic!), sur cette réaction semble être celui de Bourguel [51] montrant que la cétone



donne sous l'action du pentachlorure de phosphore la gamme de corps suivants :

(I)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	Rendement 0,5 %
(II)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	Rendement 35 %
(III)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}_2}{\text{C}} - \text{CH}_3$	Rendement 30 %
(IV)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \underset{\text{HCl}}{\text{C}} - \underset{\text{HCl}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	Rendement 6 %

Le produit classique (III) ne représente que 30 pour 100 du mélange obtenu ; dans le cas des cétones aromatiques, acétophénone et propiophénone: il se forme surtout le monochlorure du type (II) et très peu de dichlorure.

Pour expliquer les réactions observées, Bourguel [51] admet que les cétones réagissent sur le pentachlorure de phosphore sous leur forme émol ; le produit normal de la réaction est le chlorure d'émol. C'est en fixant le gaz chlorhydrique abondant dans ce milieu réactionnel que le chlorure donne le dichlorure.

Le dichlorure phénylphosphineux  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  est un réducteur puissant et il est utilisé dans l'industrie du textile [52] comme stabilisateur pour prévenir la perte de couleur durant le processus de chauffage du Nylon. Il faut noter que ni le pentachlorure de phosphore ni le dichlorure phénylphosphineux ne contiennent d'hydrogène réducteur.

### **3.4.3.2 *L'hydroxyméthylphosphinate de sodium et l'acide phénylphosphonique***

L'hydroxyméthylphosphinate de sodium  $\text{HOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{H}$  est un sel stable, incolore, inodore et a montré une certaine inhibition de la réversion du papier CTMP [5]. Nous voulons explorer sa capacité en tant qu'agent de blanchiment. C'est un agent réducteur avec un hydrogène réducteur sur le phosphore et un sel, donc un produit ionisé et ionisable.

L'acide phénylphosphonique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  est un agent réducteur bien connu, qui contient deux hydrogènes réducteurs sur l'oxygène et aucun sur le phosphore.

### **3.4.3.3 *L'acide phénylphosphinique $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$***

Les acides phosphineux possèdent un pouvoir réducteur très marqué. L'acide phénylphosphinique réduit les chromophores pour donner un alcool et l'acide phénylphosphonique. Il contient deux hydrogènes réducteurs, un sur le phosphore et l'autre sur l'oxygène.

### **3.4.3.4 *L'acide hypophosphoreux $\text{H}_3\text{PO}_2$***

L'acide hypophosphoreux attaque les aldéhydes et les cétones d'une façon générale. Avec les cétones aliphatiques ou aromatiques, on obtient les acides hydroxalcoylhypophosphoreux. De bons résultats ont déjà été obtenus dans l'inhibition de la réversion, son caractère réducteur et la possession de deux hydrogènes réducteurs sur le phosphore nous ont amenés à le choisir.

### **3.4.3.5 *Le spirophosphorane***

Ce produit le spiro[4.4]-1,4,6,9-tétraoxa-5- $\lambda^5$ -phosphanonane (Figure 3.8) a été synthétisé par le Dr Linda Johnston du NRC (Conseil National de Recherche du Canada) pour être utilisé comme inhibiteur de la réversion dans le cadre des

travaux du réseau des centres d'excellence sur les pâtes de bois. Nous avons saisi l'occasion pour explorer son pouvoir blanchissant étant donné que c'est un produit réducteur qui contient un hydrogène réducteur sur le phosphore et aucun sur l'oxygène ce qui le différencie des autres produits que nous possédions jusqu'à date.

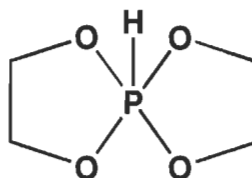


Figure 3.8 Spiro[4.4]-1,4,6,9-tétraoxa-5- $\lambda^5$ -phosphanonane

### 3.5 La réversion

Les pâtes mécaniques peuvent être fabriquées à des prix inférieurs à celui des pâtes chimiques. Cependant un facteur essentiel limite l'utilisation de ces pâtes: leur susceptibilité à la réversion (c.à.d. au jaunissement) quand elles sont exposées à l'irradiation par la lumière.

La stabilité de la blancheur de la pâte mécanique est relativement faible en comparaison avec la pâte chimique blanchie. Cette différence est plus évidente quand les pâtes sont exposées à la lumière du jour ou à toute autre source de lumière qui contient des longueurs d'ondes courtes (300 @ 400 nm). La réversion photochimique du papier fabriqué à partir d'une pâte mécanique peut causer une perte de blancheur de plus de 30 points ISO dans une période relativement courte (6 – 8 mois). Dans les mêmes conditions une pâte kraft blanchie perdra environ 3 points ISO [2]. Comme résultats, la pâte kraft est utilisée dans la fabrication de produits où une longue vie est importante.

Quand ces pâtes sont stockées dans le noir, la pâte mécanique démontre une stabilité de blancheur acceptable. Il a été observé que seule la lumière de longueurs d'ondes inférieures à 350 nm cause une réversion considérable de la

couleur. L'irradiation à longueurs d'ondes supérieures à 480 nm au contraire provoque un gain de blancheur [53].

Leary [54] a observé que le jaunissement par irradiation ne prend pas place quand l'air est complètement exclu de la pâte. Dans une atmosphère d'azote ou de dioxyde de carbone le jaunissement n'a pas été observé après 500 heures d'irradiation. Ceci indique que l'oxygène est nécessairement responsable des réactions qui prennent place dans le jaunissement par irradiation, ou, autrement dit l'oxydation photochimique est principalement responsable de la réversion de la couleur.

La lignine absorbe facilement la lumière UV. Cette absorption a lieu principalement au niveau des chromophores présents dans la lignine [53]. Les principaux groupements sont :

- groupements fonctionnels chromophores: double liaison, groupements carbonyles, phénols, etc.
- systèmes chromophores: quinones, biphényles, etc.
- systèmes leucochromophores: méthylènequinones, phénanthrènequinones, biméthylènequinones, etc.
- intermédiaires: radicaux libres
- complexes: structures chélatées avec les ions métalliques

Castellan et coll. [3] ont étudié l'effet des agents réducteurs sur la photodégradation de la lignine modèle. À cause de leur haut degré d'oxydation les composés dérivés du phosphore et du soufre ont souvent été utilisés comme des espèces antioxydantes dans les polymères synthétiques [55]. L'hypophosphite de sodium, les dérivés sulfurés contenant un thiol libre (-SH), les groupements thioacétiques (-SCH<sub>2</sub>COOH) et les entités réductrices sulfurées oxygénées

ayant la capacité de générer l'acide sulphinique ( $\text{H}_2\text{SO}_2$ ) se sont avérés efficaces contre le jaunissement de la pâte à haut rendement [4]. L'hypophosphite de sodium, le thioglycérol, l'acide butylthioacétique et trois dérivés appartenant au groupe formaldéhyde sulfoxyate (Rongalit C,  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ , Blankit D,  $(\text{HOCH}_2\text{SO}_2)_2\text{Zn}$  et le dioxyde de thiourée ( $\text{H}_2\text{N})_2\text{CSO}_2$ ). L'acide ascorbique (vitamine C), un antioxydant bien connu, et le polyéthylène glycol 300 (PEG 300), qui ont une action positive sur le papier ont été aussi évalué.

Il a été observé que la photoréactivité de la lignine ne décroît pas en présence des agents réducteurs. Les agents réducteurs altèrent la distribution du photoproduit jusqu'à un degré mineur et d'une manière imprévisible [3]. Alors ces additifs n'affectent pas dramatiquement le processus photochimique primaire. Il a été trouvé que la destruction photochimique des substances colorées par les agents réducteurs, Rongalit C et acide ascorbique, sont les plus efficaces. Ces résultats nous indiquent aussi que la lumière absorbée par les composés colorés induit une augmentation de l'effet du blanchiment par les agents réducteurs.

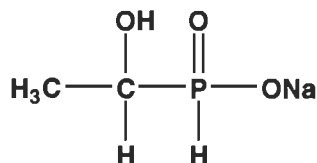
Les résultats obtenus par ces chercheurs [3] nous démontrent que l'addition d'agents réducteurs spécifiques ne modifie pas la photochimie de base de la lignine, e.g. pas d'augmentation significative dans la production de l'alcool benzylique et le bris de la liaison  $\beta\text{-C=O}$  reste le chemin réactionnel privilégié, le plus important de dégradation. Le changement le plus important est l'absence du jaunissement quand la solution est irradiée en présence des agents réducteurs. Cela est dû en partie, au photoblanchiment des espèces oligomériques jaune.

Guo et Gray [5] ont poursuivi le travail en partant du fait que le sulfoxyate formaldéhyde de sodium et l'hypophosphite de sodium donnent de bons résultats en ce qui concerne l'inhibition de la réversion, mais la capacité d'inhiber du premier est rapidement perdue lors du stockage dans le noir (probablement dû à son oxydation à l'air) et le deuxième est relativement stable à l'air mais ne donne pas d'aussi bons résultats que le premier. Sa capacité d'inhibition est peut être due à ses deux hydrogènes actifs adjacents au phosphore. En se ba-

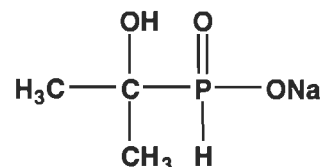


sant sur ces observations expérimentales ils ont considéré le design de nouveaux inhibiteurs ayant des structures similaires aux deux produits.

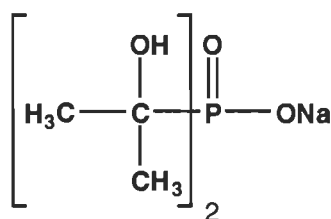
Les synthèses des produits suivants (voir Figure 3.9) ont été entreprises à partir de l'acide hypophosphoreux et des aldéhydes et cétones appropriés.



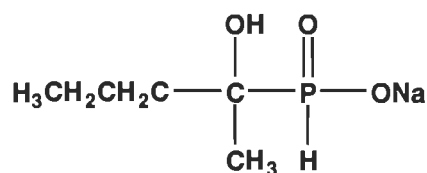
Hydroxyméthylphosphinate de sodium



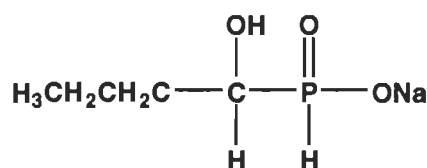
Hydroxyméthyléthylphosphinate de sodium



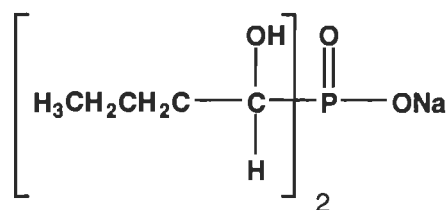
Bis-(hydroxyméthyléthyl)phosphinate de sodium



Hydroxyméthylbutylphosphinate de sodium



Hydroxybutylphosphinate de sodium



Bis-(hydroxybutyl)phosphinate de sodium

Figure 3.9 Produits réducteurs dérivés du phosphore

- l'hydroxyméthylphosphinate de sodium (NaHMPP) dans lequel le groupe  $\text{HOCH}_2^-$  du sulfoxylateformaldéhyde de sodium remplace un des deux hydrogènes de l'hypophosphite de sodium,
- les sels de l'acide  $\alpha$ -hydroxyalkyl phosphinique de sodium,

- $\alpha$ -hydroxyéthylphosphinate de sodium,
- $\alpha$ -hydroxybutylphosphinate de sodium,
- bis( $\alpha$ -hydroxybutyl)phosphinate de sodium,
- ( $\alpha$ -hydroxy, $\alpha$ -méthyl)éthylphosphinate de sodium,
- bis[( $\alpha$ -hydroxyl, $\alpha$ -méthyl)éthyl]phosphinate de sodium,
- ( $\alpha$ -hydroxyl,  $\alpha$ -méthyl)butylphosphinate de sodium

Tous ces produits sont stables, incolores, inodores et ont montré une certaine inhibition de la réversion du papier PCTM blanchi. L'hydroxyméthylphosphinate est le plus efficace suivi par l' $\alpha$ -hydroxyéthylphosphinate primaire alors que le bis( $\alpha$ -hydroxybutyl)phosphinate secondaire est le moins efficace. Trois conclusions ont été tirées de ces recherches: l'atome d'hydrogène attaché au phosphore est responsable du retardement du jaunissement, l'existence d'un atome d'hydrogène sur le carbone attaché directement au phosphore a un effet positif sur la stabilisation de la blancheur comparé aux autres composés ou l'hydrogène est substitué par un groupe méthyle et enfin la formation des composés quinones (jaunes) n'est pas inhibée.

L'inhibition de la réversion de blancheur par l'acide ascorbique a été rapportée pour la première fois il y a plus de 25 ans [56]. L'acide ascorbique réduit les radicaux phénoxy dans la lignine produits par l'exposition à la lumière UV [57]. Quand elle est appliquée à la surface du papier, l'acide ascorbique inhibe le jaunissement induit par la lumière pour un temps limité: 1 à 2 heures [58]. Pour une période d'irradiation plus longue le jaunissement se déroule avec la même vitesse que pour un papier non traité [4,58]. Cette limitation a été attribuée en partie à la photo-oxydation de l'acide ascorbique elle-même. À part l'oxydation à

l'air, l'acide ascorbique est oxydé par les radicaux peroxylys produits photochimiquement, les anions radicaux superoxyde et l'oxygène singulet [59,60].

Le premier thiol utilisé pour l'inhibition de la réversion de blancheur est le thio-propionate de sodium [61]. Dans des études préliminaires, Jason et Forsskåhl [62] ont montré que les thiols sont parmi les inhibiteurs de la réversion les plus efficaces. Dans des études très approfondies sur les effets de l'imprégnation du papier fabriqué à partir de la pâte mécanique avec des thiols, des thioéthers et leurs dérivés, Cole et coll. [63,64] ont trouvé que lorsque des thiols sont ajoutés au papier, ils avaient des effets blanchissant et photostabilisateur. Par exemple, l'addition du dimercaptoacétate de l'éthylène glycol ( $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OOCCH}_2\text{SH}_2)_2$ ) à une pâte chimicomécanique blanchie au peroxyde et du thioglycérol à une pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, la blancheur ISO a augmenté de 3.5 [64] et 5 [65] points ISO respectivement. Le même effet blanchissant a été observé par Fornier de Violet et coll. [4]. Cet effet blanchissant a été attribué à l'addition du type Michael des thiols aux  $\alpha$ ,  $\beta$ -cétones et  $\alpha$ ,  $\beta$ -quinones insaturés. Il paraît que habilité des thiols d'inhiber le jaunissement induit par la lumière est associée à leur propension à blanchir les pâtes à haut rendement.

### 3.6 Le contrôle du jaunissement

Jusqu'à présent aucun procédé ne s'est avéré satisfaisant pour la prévention du jaunissement, ce qui représente la limitation la plus sérieuse pour l'expansion des pâtes à haut rendement, tel que les pâtes de meule (SGM), PTM et PCTM.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène du jaunissement. Sur la base du mécanisme accepté, un ou la combinaison des méthodes suivantes peuvent être adoptés pour prévenir la perte de blancheur:

1. couper l'accès à la lumière UV
2. modifier les structures qui absorbent la lumière UV

3. détruire les structures qui participe au jaunissement
4. éliminer l'oxygène radicalaire ou l'oxygène singulet
5. neutraliser les radicaux libres
6. extraire les précurseurs du jaunissement.

La méthode sélectionnée doit être facile à opérer, économique et sécuritaire.

1. *Couper l'accès à la lumière UV.* Un moyen pratique pour prévenir le jaunissement est le couchage du papier avec une substance qui absorbe la lumière UV, i.e., un composé écran. Normalement, le composé écran disponible sur le marché est sans couleur ou d'un jaune pâle et absorbe la lumière au-dessous de 400 nm. Certains composés écran changent une partie de leurs structures en absorbant la lumière et dégagent l'énergie absorbée sous forme de chaleur pour retrouver leur structure originale sans dégradation.
2. *La modification des structures qui absorbent la lumière UV.* Les doubles liaisons carbone-carbone des  $\alpha$ -carbonyles conjugués, et les groupements hydroxyphénoliques sont les principaux groupements chromophores du bois. Ils doivent être modifiés pour diminuer le jaunissement de la pâte. Le traitement des groupements hydroxyphénoliques par acétylation et méthylation décroît le photo jaunissement. Si le diazométhane est utilisé pour la méthylation il change les groupes  $\alpha$ -CO en structures oxirane. Quand les groupes  $\alpha$ -CO de la lignine de Björkman sont réduits par le  $\text{NaBH}_4$ , l'intensité du jaunissement est réduite de 25% par rapport à la pâte non traitée [66]. De plus, quand les doubles liaisons sont hydrogénées en présence d'un catalyseur, le jaunissement de la pâte n'est pas observé. Le couchage avec les produits chimiques réducteurs est relativement effectif pour un contrôle initial:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , acide ascorbique, etc.

3. *Détruire les structures qui participent au jaunissement.* La destruction des groupements fonctionnels et des précurseurs du jaunissement est aussi une méthode de prévention du jaunissement. L'acétylation combinée avec un blanchiment oxydant et un traitement avec du  $\text{NaBH}_4$  est largement utilisée [67,68].
4. *Éliminer l'oxygène radicalaire ou l'oxygène singulet:* Les molécules d'oxygène jouent un rôle unique dans plusieurs processus photophysique et photochimique. L'oxygène est un élément important dans la promotion de la formation des radicaux libres, et les impuretés du peroxyde sont possiblement formées grâce à l'interaction des radicaux libres avec les molécules d'oxygène. La participation de l'oxygène singulet dans la photo-oxydation du bois a été mise en évidence par l'utilisation des générateurs de l'oxygène singulet et les quenchers de l'oxygène singulet pendant l'irradiation. L'hydroperoxyde se forme dans le bois irradié en présence d'oxygène. Le degré de formation de l'hydroperoxyde à la surface du bois est accéléré quand les générateurs de l'oxygène singulet, comme les solutions de Rose Bengal, sont ajouté au bois avant l'irradiation. Quand les quenchers de l'oxygène singulet, comme le triéthylamine ou 1,4-diazobicyclooctane (DABCO), sont utilisés dans des conditions similaires, le contenu en hydroperoxydes est réduit dans certains cas, même en présence du Rose Bengal. Cette preuve renforce la théorie que l'oxygène singulet est formé durant la photoirradiation et qu'il réagit rapidement avec les radicaux libres du bois pour former les hydroperoxydes. A cause de son instabilité à la chaleur et la lumière, l'hydroperoxyde se décompose rapidement dans des conditions ambiantes et crée des groupements chromophores, comme les groupements carbonyles et carboxyles. Ces groupements contribuent à la décoloration du bois. Beaucoup de quenchers sont des substances colorées et ne se régénèrent pas après le quenching. D'où l'utilisation limitée des quenchers de l'oxygène singulet dans les pâtes et papiers.

5. *Neutraliser les radicaux libres.* La lignine est sensible à la lumière d'une longueur d'onde inférieure à 350 nm. Les groupements phénoliques réagissent rapidement avec la lumière pour produire des radicaux phénoliques, qui à leur tour se transforment en structures  $\alpha$ - et  $p$ -quinones. Un agent de coulage qui a des atomes d'hydrogènes actifs, comme les dérivés phénoliques et les amines phénoliques, peut être utilisé pour capturer les radicaux libres. Cependant, comme ils cristallisent souvent en une couche épaisse, leur utilisation est limitée.
6. *Extraire les précurseurs du jaunissement.* L'extraction peut diminuer le jaunissement causé par les composés solubles dans les solvants.

Les travaux de Gellerstsd, Petterson et Sundin [69] sur le jaunissement du papier ont montré :

- 1) Que l'addition de sulfite de sodium à une pâte mécanique non blanchie, particulièrement en présence de DTPA, améliore la stabilité de blancheur lors de vieillissement à la chaleur à pH neutre, mais que ceci n'a aucun effet sur le vieillissement à la lumière;
- 2) Que le blanchiment de pâtes mécaniques augmente la formation de groupements sensibles à l'oxydation. Cette réaction n'est pas reliée aux conditions de blanchiment, et rend les pâtes plus sensibles au vieillissement.
- 3) Que la présence d'ions ferriques et ferreux est nuisible à la blancheur et à la stabilité de blancheur.

### 3.7 Les absorbants UV

Nolan [70] fit une étude des absorbants UV. Il établit trois règles principales d'utilisation de ces derniers:

- Ils doivent être en surface du papier pour obtenir une absorption maximale.
- L'absorbant doit agir rapidement pour éviter qu'il ne jaunisse lui-même ou ne se dégrade.
- Ils doivent être des sources de lumière fluorescente efficace, notamment dans le bleu.

## **3.8 Les paramètres affectant le jaunissement**

### **3.8.1 Le pH**

Le pH affecte le degré de blancheur initial, et le taux de décoloration d'échantillons du papier. Les papiers à bas pH possèdent les plus hautes valeurs initiales de blancheur. La réversion de blancheur après le traitement de vieillissement est accélérée en augmentant le pH. Pour une feuille de papier maintenue à 105°C pendant 18 heures, la réversion augmente fortement à un pH supérieur à 6. Tous les échantillons jaunissent pour atteindre un niveau de blancheur minimal semblable.

Le taux d'oxydation des hydroquinones et catéchols est minime autour d'un pH de 4 à 6 [10]. Un pH supérieur à 10 provoque une hausse appréciable du taux de jaunissement alcalin d'une pâte TMP non blanchie [71].

### **3.8.2 La température**

La température est un paramètre important durant le vieillissement: elle est utilisée pour des tests de vieillissements accélérés. Plus la température est élevée et plus le vieillissement sera accru. Gellerstedt propose que la chaleur produit une induction de radicaux phénoxyes en présence de O<sub>2</sub> [69].

### 3.8.3 L'humidité

L'élévation du degré d'humidité favorise le jaunissement de la pâte mécanique. Tongren, utilisant la relation de Kubelka-Munk, montra que le taux de décoloration augmente durant le vieillissement par la chaleur, avec l'accroissement du degré d'humidité relative de l'atmosphère réactionnelle [72].

### 3.8.4 Les ions métalliques

Les ions métalliques, tels le fer, le cuivre et le manganèse, influencent la réversion et augmentent le taux d'oxydation de la cellulose en présence des agents de blanchiment. Dès les premières heures du vieillissement, ils forment des sels inorganiques colorés par hydrolyse et catalysent les réactions d'oxydation de la cellulose. Les ions  $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+3}$  sont ceux produisant le plus de réversion des pâtes de meule et chimicothermomécaniques, alors que les ions  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  et  $\text{Cu}^{+2}$  n'influencent que très peu la réversion de ces types de pâtes [73].

## 3.9 Mesure des coordonnées CIE $L^*$ , $a^*$ , $b^*$

### 3.9.1 Théorie

La blancheur est une des propriétés optiques les plus importantes. Dans le domaine de l'imprimerie, on y porte une grande attention aussi bien pour le papier journal que pour les livres. Il est normal d'avoir des caractères foncés qui ressortent bien sur un fond clair. De cette façon, les caractères sont plus lisibles.

L'Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP, méthode E1) spécifie que l'échantillon doit être illuminé à l'aide d'une lumière à 457 nm, de façon diffuse en utilisant une sphère intégrante hautement réfléchive. La mesure de la lumière réfléchie s'effectue à un angle de  $90^\circ$  par rapport à l'échantillon. La réflectance est comparée à la réflectance absolue d'une surface parfaitement réfléchive et diffusante.



La cellulose non délignifiée a tendance à prendre une teinte jaune. Comme l'œil humain est très sensible à la présence de cette couleur, on a choisi sa couleur complémentaire, le bleu, pour déterminer le degré de blancheur d'une feuille de papier (à 457 nm). La quantité de lumière reçue est comparée avec la réflexion d'une céramique standardisée.

Dans le système CIE, l'opération de base en colorimétrie consiste à déterminer les trois stimulus de l'œil notés X, Y et Z qui sont définies par les équations suivantes:

$$X = k \int P\lambda_x(\lambda)d\lambda$$

$$Y = K \int P\lambda_y(\lambda)d\lambda$$

$$Z = K \int P\lambda_z(\lambda)d\lambda$$

où  $P\lambda d\lambda$  est une fonction de pouvoir spectral et  $X(\lambda)$ ,  $Y(\lambda)$  et  $Z(\lambda)$  des fonctions d'agencement de couleur pour un observateur "standard". K est le facteur de normalisation. Il peut être défini par l'équation suivante:

$$K = 100 / \int H\lambda_y(\lambda)d\lambda$$

L'expression  $y(\lambda)$  définit la luminosité (intensité de couleur). En utilisant les valeurs obtenues pour  $x(\lambda)$  et  $z(\lambda)$  on obtient les deux couleurs primaires supplémentaires requises pour définir le stimulus spectral de l'objet analysé. Une fois les valeurs de X, Y et Z déterminées, nous pouvons en déduire les coordonnées CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

La figure suivante (3.10) situe les coordonnées CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  dans l'espace en les associant à une couleur particulière. Notons qu'il s'agit de la couleur réfléchie pour une surface donnée. Un système comme celui-ci nous aide à quantifier la couleur de la pâte quelles que soient les conditions.

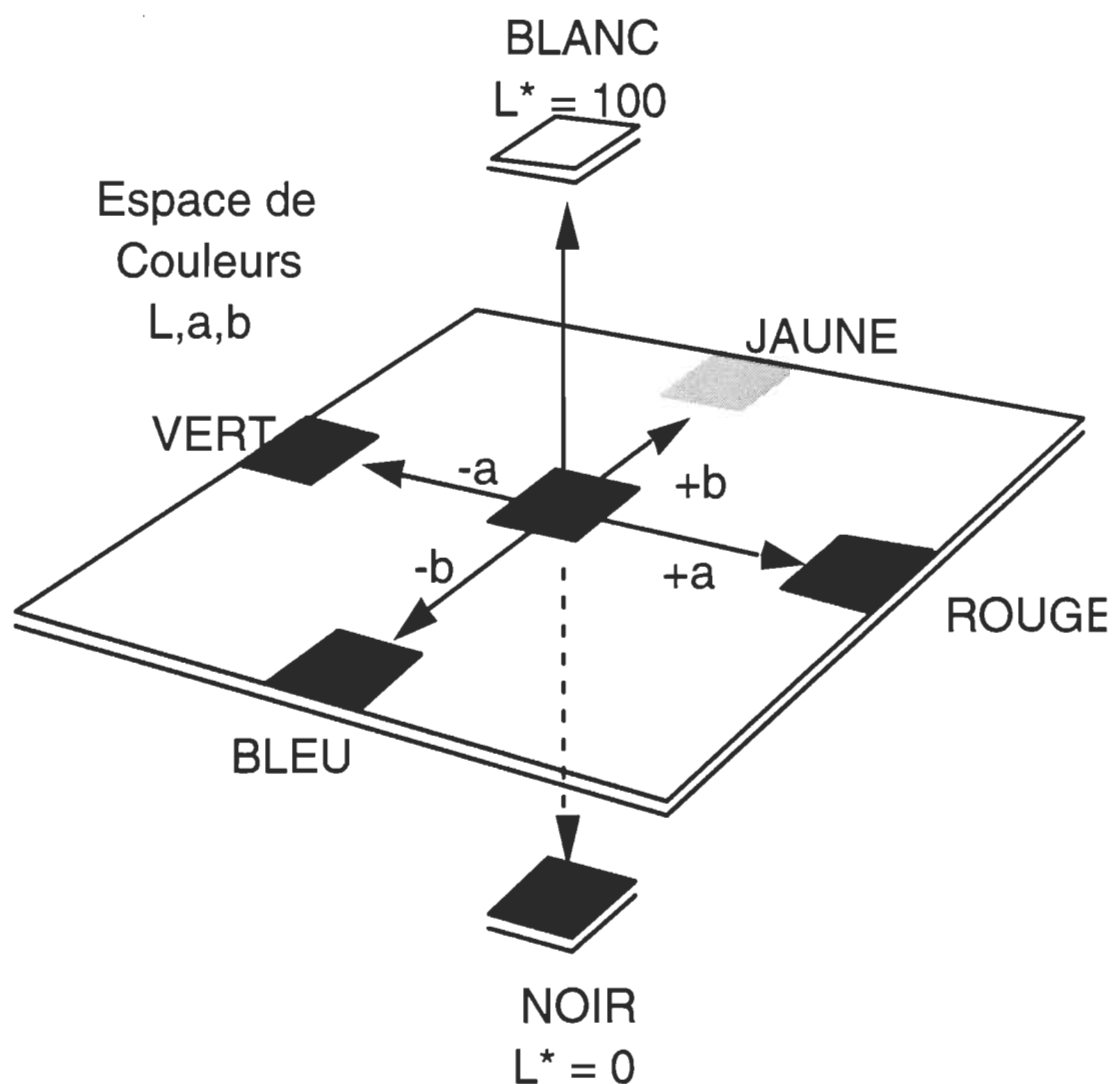


Figure 3.10 Coordonnées CIE  $L^*, a^*, b^*$

### 3.9.2 Mesure et calculs des coordonnées

L'appareil utilisé est un appareil Technibrite. Muni de quatre filtres, il nous permet de mesurer directement la blancheur ISO et les grandeurs  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  sans effectuer les calculs mathématiques.

Lors de ce travail nous tentons de diminuer l'indice  $b^*$  le plus possible, tout en augmentant la blancheur ISO au maximum.

## **Chapitre 4**

### **4. Partie expérimentale**

#### **4.1 La pâte**

Une pâte thermomécanique (TMP) de sapin baumier (*Abies balsamea*) et épinette noire (*Picea mariana*) dans un rapport 1:3 a été utilisée. La pâte nous a été fournie par Kruger Inc. (Trois-Rivières, Québec). Il faut noter que la pâte a été traitée au DTPA avant son utilisation.

L'indice d'égouttage (CSF) de la pâte est de 110 mL, la blancheur 59.4% ISO et le CIE  $b^*$  11.34.

#### **4.2 L'analyse statistique des résultats**

Le potentiel de blanchiment des réactifs a été évalué en fonction de la température (60°C), la consistance (5%), le temps de réaction (30, 60, 90), la charge (1%, 2%, 3%) et le pH (4, 7, 10) sauf pour la réaction de Wittig où le pH était (7, 10, 13). L'analyse statistique des résultats a été effectuée en utilisant le logiciel Statgraphics.

#### **4.3 Les réactifs**

Le bromure de méthylènetriphénylphosphonium, utilisé pour synthétiser le méthylènetriphénylphosphorane, le pentachlorure de phosphore, le carbamidométhylènetriphénylphosphorane, l'acide phénylphosphinique, l'acide hypophosphoreux, l'acide phénylphosphonique, le dichlorure phénylphosphineux, ont été achetés chez Aldrich et utilisés sans autre purification ainsi que tous les pro-

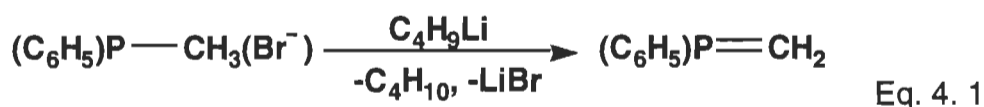
duits dont nous avons besoin pour nos expériences et le spiroposphorane nous a généreusement été fourni par Mme Linda Johnson du NRC.

## 4.4 Préparation des réactifs

### 4.4.1 Préparation du méthylènetriphénylphosphorane

Le méthylènetriphénylphosphorane n'est pas disponible auprès des compagnies de produits chimiques: il a donc fallu le synthétiser. Nous avons opté pour la méthode décrite par Wittig et Schöllkopf, qui nous a paru la plus simple et la plus rapide.

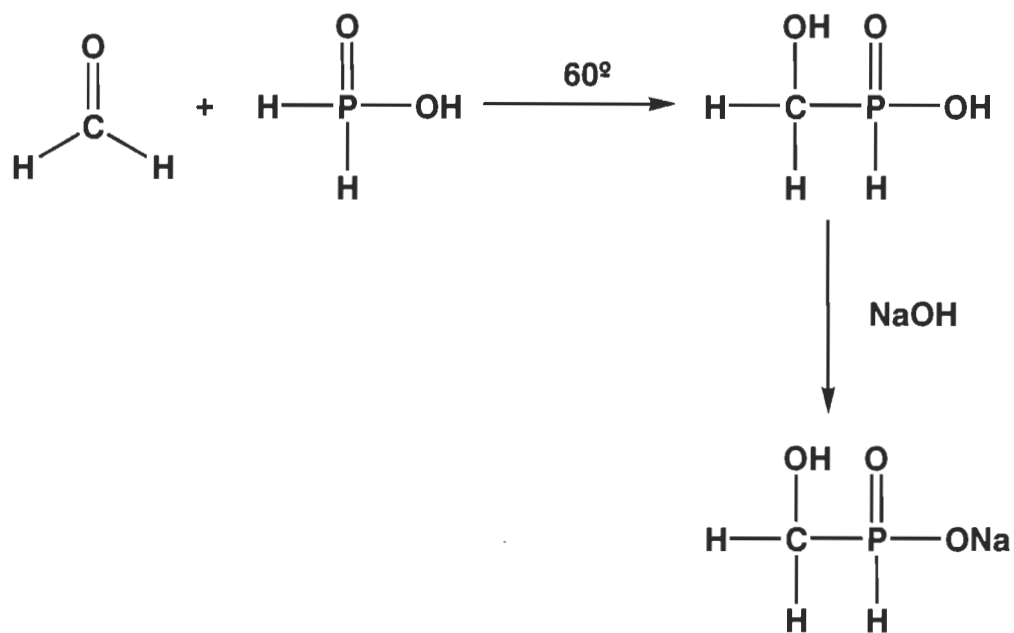
Une solution de 0.1 mole de butyllithium dans 100 mL d'éther et 200 mL d'éther additionnel est mélangée sous atmosphère d'azote, et 0.1 mole de bromure de méthyltri-phénylphosphonium est ajoutée par partie sur une période de 5 minutes à température ambiante (Éq. 4.1). Une solution orange est signe de la formation du réactif. Le produit est filtré et lavé à l'éther et à l'eau.



### 4.4.2 Préparation de l'hydroxyméthylphosphinate de sodium

Une quantité de 60 g d'acide hypophosphoreux (50%) et 14.35 g de paraformaldéhyde (Eq 3.2) dans un tricol de 100 mL, remuer et chauffer à 50°-55°C dans une atmosphère d'azote pendant 10 heures pour obtenir un rendement de 77.6% en hydroxyméthylphosphinate de sodium selon les auteurs. Afin d'obtenir un haut rendement en l'hydroxyméthylphosphinate et un minimum d'acide bis(hydroxyméthyl) phosphinique comme sous-produit, un rapport légèrement supérieur de paraformaldéhyde est utilisé (1.1:1). À la fin de la réaction la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif à 50°C pour éliminer le résidu de paraformaldéhyde et le neutraliser avec une solution de NaOH.

Après l'évaporation, on obtient l'hydroxyméthylphosphinate solide, qu'il faut sécher au four.



Eq. 4. 2

## ***Chapitre 5***

### **5. Résultats et discussions**

#### **5.1 Introduction**

L'utilisation de la méthode d'un facteur à la fois a eu comme résultat une mauvaise et inefficace compréhension et optimisation des procédés. Cette méthode n'est plus tolérée. On utilise de plus en plus le design expérimental pour réaliser les bénéfices suivants [74]:

- 1) améliorer les caractéristiques de performance
- 2) diminuer les coûts
- 3) diminuer le temps de développement du produit et de production.

L'amélioration des caractéristiques de performance résulte de l'identification des niveaux critiques des facteurs qui optimisent la réponse et minimisent sa variabilité. Cette amélioration amène aussi une réduction des erreurs et du travail à refaire ce qui diminue le coût. La compréhension des niveaux des facteurs qui sont critiques pour l'amélioration de la performance permet de contrôler seulement les facteurs les plus importants tout en étant plus tolérant avec les facteurs les moins importants, et quand c'est possible la sélection de matériel moins cher. La réduction du temps est accomplie par l'utilisation de procédures expérimentales plus efficaces.

Dans notre cas le choix d'utilisation d'un design a été dicté par les raisons suivantes:

- 1) C'est une méthode efficace pour comprendre la relation entre les facteurs et la réponse
- 2) C'est un moyen pour déterminer les valeurs des facteurs qui optimisent la réponse
- 3) C'est une méthode pour construire un modèle mathématique qui relie les facteurs à la réponse.

Nous avons opté pour un design du type Box-Behnken, car c'est un design à trois niveaux utilisé pour des facteurs quantitatifs et il permet d'estimer tous les effets principaux (l'effet principal, c'est l'influence qu'a un seul facteur sur la réponse quand il est changé d'un niveau à l'autre), les effets quadratiques et les interactions linéaires. L'effet de l'interaction, c'est l'influence de deux ou plusieurs facteurs qui sont en interaction sur les résultats quand ils sont changés d'un niveau à l'autre.

La matrice expérimentale, montrée au Tableau 5.1, consiste en un design du type Box-Behnken de trois facteurs à trois niveaux chacun, avec un point central (l'essai où tous les facteurs sont réglés à leur valeur moyenne) et deux répétitions qui nous permettront de vérifier la reproductibilité de nos expériences.

Les variables indépendantes qui seront testées sont: le pH, la charge et le temps. Les valeurs codées seront utilisées pour l'analyse des résultats (Tableau 5.2).

Le pH variera de 7 à 13 pour la réaction de Wittig qui ne prend place que dans un milieu alcalin.

Tableau 5.1 Matrice expérimentale pour le design (Box-Behnken)

Essai	StatGraph	A: pH	B: Charge, %	C: Temps, min
1	7	-1	0	1
2	13	0	0	0
3	3	-1	1	0
4	6	1	0	-1
5	2	1	-1	0
6	12	0	1	1
7	8	1	0	1
8	4	1	1	0
9	14	0	0	0
10	15	0	0	0
11	1	-1	-1	0
12	10	0	1	-1
13	11	0	-1	1
14	5	-1	0	-1
15	9	0	-1	-1

Tableau 5.2 Les variables indépendantes étudiées

Valeur codée	Facteur A: pH	Facteur B: Charge, %	Facteur C: Temps, min
+1	10(13)	3%	90 min
0	7(10)	2%	60 min
-1	4(7)	1%	30 min

## 5.2 La réaction de Wittig

### 5.2.1 Le méthylènetriphénylphosphorane

La réaction de Wittig est une excellente manière de synthétiser les oléfines, quand les substituants des phosphoranes et des cétones lui permettent d'être utilisée. Nous avons donc décidé de commencer par l'étude de cette réaction et le premier réactif utilisé est le méthylènetriphénylphosphorane. Les résultats obtenus sont illustrés dans le Tableau 5.3 ci dessous.



Tableau 5.3 Les résultats du traitement avec le  
Méthylènetriphénylphosphorane

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	7	3	60	58,2	12,31
2	10	2	60	56,6	13,42
3	7	2	90	58,1	12,97
4	13	1	60	55,4	14,13
5	13	2	30	56,0	13,91
6	10	3	90	55,3	13,53
7	13	3	60	54,3	14,87
8	13	2	90	54,1	14,29
9	10	2	60	56,9	13,18
10	10	2	60	56,8	13,37
11	7	2	30	58,5	11,98
12	10	1	90	56,5	13,56
13	10	3	30	55,8	12,89
14	7	1	60	58,6	12,19
15	10	1	30	57,2	12,07

L'analyse statistique des résultats à l'aide du logiciel Statgraphics permet d'obtenir la table d'ANOVA (Analysis of variance) (Tableau 5.4) qui est un instrument statistique basé sur le rapport F qui mesure si un facteur contribue significativement à la variabilité de la réponse. Il détermine aussi le niveau de la variabilité due à l'erreur pure [74]. Le rapport F est le rapport de deux estimations indépendantes de l'erreur expérimentale. S'il n'y a pas d'effet, le rapport doit être près de 1 [74]. On détermine l'importance d'un facteur à un niveau de confiance spécifié en comparant le rapport F calculé avec celui de la table de distribution de F [74]. Si le rapport est supérieur à celui de la table de distribution de F, l'effet est important. Dans notre cas et pour un niveau de confiance de 95% la valeur du rapport F doit être supérieur à 4,94 [75]. Les valeurs de P sont aussi très utiles pour déterminer les effets importants. On peut interpréter  $(1-P)100\%$  comme étant le niveau de confiance que le terme appartient à notre modèle.

Tableau 5.4 ANOVA pour les effets du méthylènetriphénylphosphorane sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport F	Valeur P
A: pH	1	293,28	0,0000
B: charge	1	26,65	0,0036
C: temps	1	19,42	0,0070
AB	1	1,55	0,2678
AC	1	7,14	0,0443
BC	1	0,13	0,7399
AA	1	1,30	0,3057
BB	1	4,45	0,0886
CC	1	3,13	0,1373
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

$$R\text{-carré} = 0.986197$$

À partir de ce Tableau 5.4 et d'après le rapport F on peut dire que les termes les plus importants sont les effets principaux A (pH), B (charge), C (temps), et l'interaction AC (pH \* temps). Les coefficients de régression sont illustrés au Tableau 5.5.

Tableau 5.5 Les coefficients de régression pour la blancheur ISO

Constante	56,7667
A: pH	-1,7000
B: charge	-0,5125
C: temps	-0,4375
pH <sup>2</sup>	0,1666
pH * charge	-0,1775
pH * temps	-0,3750
charge <sup>2</sup>	-0,3083
charge * temps	0,0500
temps <sup>2</sup>	-0,2583

La charte de Pareto nous indique que tous les effets qui dépassent la ligne située à 2.5 (voir Figure 5.1) sont significatifs, le facteur qui influence le plus est le pH (A). La surface de réponse (Figure 5.2) nous permet de voir que nous

avons obtenu une perte de blancheur allant jusqu'à 5 points ISO par rapport à notre pâte de contrôle qui elle avait une blancheur de 59,4 ISO, le même phénomène s'est produit pour l'indice du jaune  $b^*$  ou le gain est de 3 points augmentant ainsi jusqu'à 14,87 alors que pour la pâte de contrôle il était à seulement 11,34.

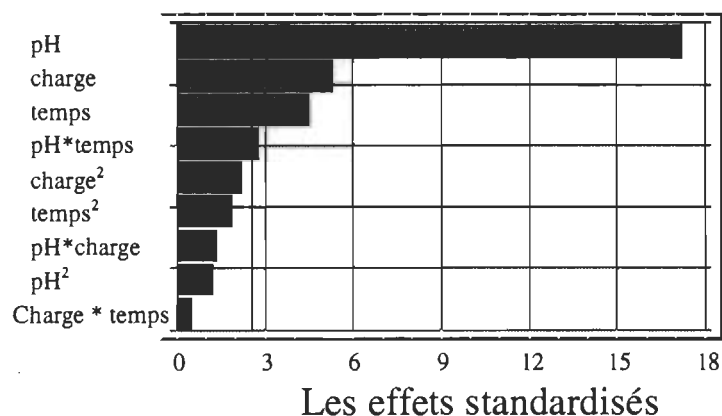


Figure 5.1 Charte de Pareto, méthylènetriphénylphosphorane, blancheur

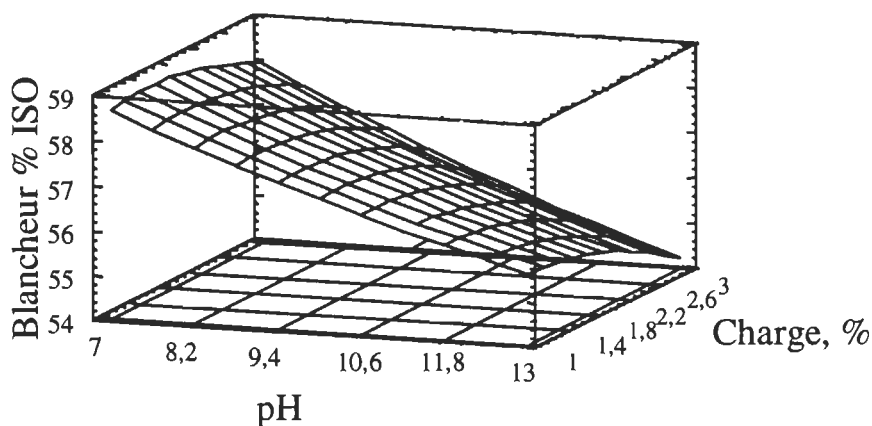


Figure 5.2 Surface de réponse de la blancheur ISO, méthylènetriphénylphosphorane, temps de 60 min

On peut aussi constater que les pertes de blancheur augmentent avec l'élévation du pH: à un pH de 7, les pertes sont de 1 point ISO ou moins, alors qu'en augmentant le pH à 13 les pertes augmentent et peuvent atteindre 5 points ISO en un temps maximum. Pour l'indice  $b^*$  les gains augmentent avec le pH, un maximum de plus de 3 points est atteint à pH 13 et un temps de 90 min.

Ces résultats sont en complète contradiction avec le principe de la réaction de Wittig, qui devrait prendre place en milieu alcalin et les résultats devraient s'améliorer en augmentant le pH et non le contraire.

Nous concluons que notre réaction n'a pas pris place comme prévu.

La première grande difficulté de cette réaction est peut être la grande réactivité du méthylènetriphénylphosphorane qui absorbe très rapidement l'oxygène, en plus de son addition aux aldéhydes et cétones il réagit fortement avec l'eau, les acides halogènes, les alcools et les autres carbonyles, c.-à-d. les éthers. La réaction de Peeling est en partie responsable de la perte de blancheur vu que notre réaction se passe en milieu très alcalin.

### 5.2.2 Carbamidométhylènetriphénylphosphorane

Le carbamidométhylènetriphénylphosphorane appartient au deuxième groupe des réactifs de Wittig, parce qu'il contient un substituant attracteur d'électrons dans la partie alkylidène qui diminue la nucléophilicité du réactif, et il est supposé le rendre relativement stable envers l'hydrolyse et il réagit avec les cétones dans des conditions douces de température (Tableau 5.6).

Les résultats du Tableau 5.6 nous montrent que les pertes de blancheur sont similaires à ceux obtenus avec le méthylènetriphénylphosphorane avec un maximum de 5 points ISO perdu, les gains sur l'indice  $b^*$  sont plus grands allant jusqu'à 6 points à pH 13 et un temps maximum. À partir du Tableau 5.7 et d'après le rapport F on peut dire que les termes les plus importants sont les effets principaux du pH (A), de la charge (B) et l'effet quadratique  $pH^2$  ( $A^2$ ).

Tableau 5.6 Les résultats du traitement avec le Carbamidométhylènetriphénylphosphorane

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	7	3	60	57,8	13,62
2	10	2	60	55,7	15,16
3	7	2	90	57,7	13,81
4	13	1	60	57,4	12,78
5	13	2	30	56,0	13,77
6	10	3	90	55,6	15,81
7	13	3	60	55,4	14,48
8	13	2	90	54,5	17,04
9	10	2	60	56,0	15,27
10	10	2	60	56,1	15,11
11	7	2	30	59,5	11,96
12	10	1	90	57,5	13,58
13	10	3	30	55,2	15,98
14	7	1	60	60,1	11,78
15	10	1	30	57,6	13,61

Tableau 5.7 ANOVA pour les effets du carbamidométhylènetriphénylphosphorane sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport-F	Valeur P
A: pH	1	42,94	0,0012
B: charge	1	22,81	0,0050
C: temps	1	2,78	0,1566
AB	1	0,06	0,8255
AC	1	0,06	0,8255
BC	1	0,15	0,7174
AA	1	10,94	0,0213
BB	1	3,80	0,1088
CC	1	0,10	0,7691
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

R-carré = 0,943245

Les coefficients de régression sont illustrés au Tableau 5.8. La charte de Pareto nous indique que tous les effets qui dépassent la ligne située à 2.5 (voir Figure

5.3) sont significatifs, le facteur qui influence le plus est le pH (A), suivi par la charge (B) et l'effet quadratique  $\text{pH}^2$ . La surface de réponse (Figure 5.4) nous permet de voir que nous avons obtenu une perte de blancheur allant jusqu'à 5 points ISO par rapport à notre pâte de contrôle.

Tableau 5.8 Les coefficients de régression pour la blancheur ISO

Constante	55,9333
A: pH	-1,475
B: charge	-1,075
C: temps	-0,325
$\text{pH}^2$	1,095
$\text{pH} * \text{charge}$	0,075
$\text{pH} * \text{temps}$	0,075
$\text{charge}^2$	0,6458
$\text{charge} * \text{temps}$	0,125
$\text{temps}^2$	-0,1041

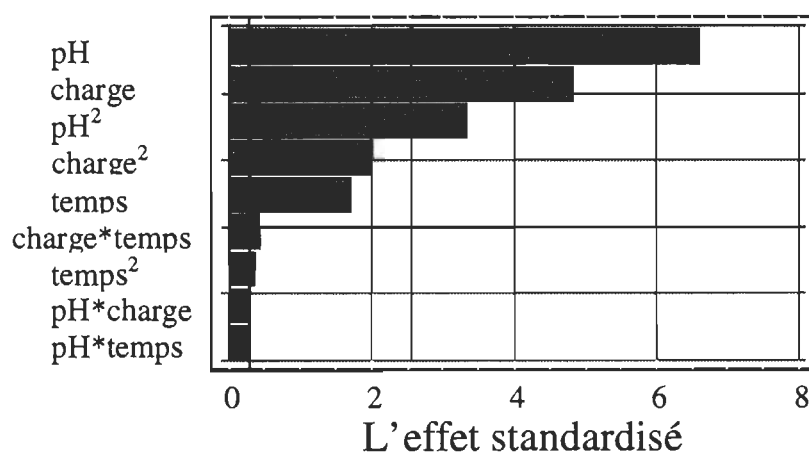


Figure 5.3 La charte de Pareto pour le carbamidométhylènetriphénylphosphorane, blancheur

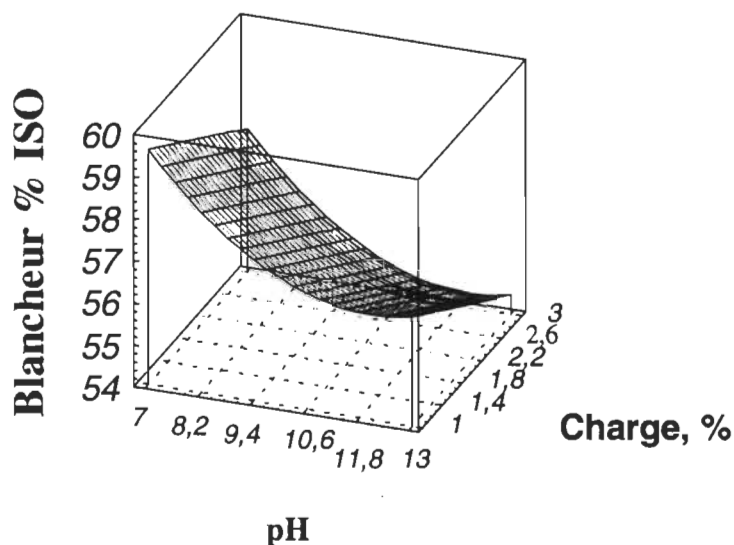


Figure 5.4 La surface de réponse de la blancheur ISO pour le carbamidométhylènetriphénylphosphorane, temps 60 min

### 5.2.3 Carbamidométhylènetriphénylphosphorane + acide benzoïque

En présence de l'acide benzoïque comme catalyseur, le carbamidométhylènetriphénylphosphorane réagit avec les méthylcétones et les cétones cycliques dans des conditions douces (température ambiante). Six expériences seulement ont été menées pour vérifier cette hypothèse. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 5.9

Les expériences 5, 6, 7, 8 et le point central 13 et sa répétition l'expérience 14 selon StatGraph (voir Tableau 5.1) et après l'analyse des feuilles formées à partir de la pâte traitée, on serait en mesure, en se basant sur les résultats obtenus, de juger sur la nécessité de faire le reste de la série ou pas, et comme on peut le constater les pertes de blancheur et les gains sur l'indice  $b^*$  sont parfois plus grands que pour les deux cas précédents ce qui nous amène à conclure que le catalyseur rend le produit encore plus réactif. Par contre on a

remarqué que la solubilité de notre produit n'est pas très bonne, ce qui nous a amené à effectuer l'expérience suivante, où le diglyme est un solvant très efficace.

Tableau 5.9 Les résultats du traitement avec méthylacétate (ou carbamidométhylènetriphénylphosphorane) + acide benzoïque

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	10	2	60	54,7	15,83
2	7	2	90	55,2	16,37
3	13	2	30	56,6	12,83
4	13	2	90	55,6	14,03
5	10	2	60	53,6	16,76
6	7	2	30	58,5	13,05

#### 5.2.4 Carbamidométhylènetriphénylphosphorane + Bis(2-méthoxyéthyl)éther (diglyme) :

Pour faciliter la solubilité de notre réactif nous avons substitué l'eau par le Bis(2-méthoxyéthyl)éther, le résultat n'a pas changé pour autant (Tableau 5.10). Le problème majeur est que nous avons seulement substitué le solvant mais l'eau contenue dans la pâte est toujours là.

Tableau 5.10 Les résultats du traitement avec Méthylacétate (ou carbamidométhylènetriphénylphosphorane) + Bis(2-méthoxyéthyl)éther

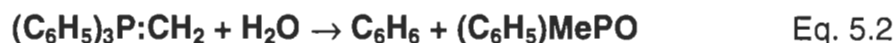
Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	10	2	60	53,5	17,22
2	7	2	90	58,1	14,37
3	13	2	30	55,0	15,97
4	13	2	90	56,1	14,74
5	10	2	60	53,1	18,05
6	7	2	30	59,7	12,52



La rapide absorption de l'oxygène n'a pas été très étudiée, mais elle peut se passer de la manière suivante :



La réaction avec l'eau mène à l'élimination du benzène et la formation de l'oxyde de l'alkyldiphénylphosphine



Avec l'alcool un équilibre est trouvé entre le réactif de Wittig et l'alkoxyde phosphonium correspondant :



Une autre difficulté qui est liée à la présence d'une base forte comme le butyllithium, et de promouvoir la formation, après réaction avec les aldéhydes, de l'alcool benzénique et l'acide benzoïque par la réaction de Cannizzaro qui peut entrer en compétition avec la réaction de Wittig.

De la littérature, on sait que le rendement de la réaction de Wittig varie de 48% à 96% selon le cas. On a pu, par exemple dans notre cas, avoir 48% de produit de la réaction de Wittig et 52% de produit d'une autre réaction.

Enfin la formation de complexes est une autre possibilité, à cause de l'affinité des produits méthylènéphosphonés pour le manganèse en milieu alcalin [76]. Le manganèse forme des complexes très colorés allant du rouge au vert, même si la pâte avait été traitée avec le DTPA, qui n'est pas le meilleur séquestrant pour le manganèse [76].

Toutes les raisons citées nous ont amenées à conclure que la réaction de Wittig n'est pas réalisable dans notre cas, parce que les produits sont trop réducteurs

et ils réagissent très rapidement avec l'eau, ce qui les empêchent d'atteindre la pâte et de pénétrer jusqu'au sites désirés, ce qui est en accord avec les conclusions de Pellerin *et coll.* [77] qui ont été obtenues avec des produits d'une classe complètement différente de la notre: des produits borés et le réactif de Lalancette.

### 5.3 L'acide phénylphosphonique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OH})_2$ )

L'acide phénylphosphonique est un réducteur assez puissant possédant deux hydrogènes réducteurs sur l'oxygène et aucun sur le phosphore. La série de blanchiment effectuée (Tableau 5.11) nous montre que ce réactif n'a aucune influence sur la blancheur ISO qui reste constante, autour de 59 %ISO comme notre pâte de contrôle, indépendamment des conditions de blanchiment.

Tableau 5.11 Les résultats du traitement avec l'acide phénylphosphonique

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (ISO)	b*
1	4	3	60	59,3	11,29
2	7	2	60	59,3	11,24
3	4	2	90	59,5	11,36
4	10	1	60	59,2	11,29
5	10	2	30	58,9	11,42
6	7	3	90	59,6	11,34
7	10	3	60	59,6	11,38
8	10	2	90	59,1	11,45
9	7	2	60	59,4	11,21
10	7	2	60	59,4	11,19
11	4	2	30	59,0	11,27
12	7	1	90	59,3	11,32
13	7	3	30	59,7	11,17
14	4	1	60	59,7	11,28
15	7	1	30	59,1	11,39

Le même constat pour l'indice b\* qui reste toujours aux environs de 11.34 qui est l'indice b\* de notre pâte de contrôle. Le Tableau de ANOVA 5.12 nous indi-

que qu'il n'y a pas d'influence due aux effets et de la charte de Pareto (Figure 5.5) on peut voir qu'aucun effet ne dépasse la ligne située à 2,6 ce qui signifie qu'il n'y a pas d'influence exercée par nos facteurs sur la réponse.

On peut conclure que les deux hydrogènes réducteurs sur l'oxygène n'ont aucun effet sur la blancheur de la pâte et l'indice  $b^*$ .

Tableau 5.12 ANOVA pour les effets de l'acide phénylphosphonique sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport-F	Valeur P
A: pH	1	1,87	0,2302
B: charge	1	3,08	0,1394
C: temps	1	2,44	0,1793
AB	1	4,87	0,0784
AC	1	0,69	0,4539
BC	1	0,69	0,4539
AA	1	1,32	0,3026
BB	1	4,13	0,0978
CC	1	2,00	0,2165
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

$$R\text{-carré} = 0,91259$$

Tableau 5.13 Les coefficients de régression pour la blancheur ISO

Constante	59,3667
A: pH	-0,0875
B: charge	0,1125
C: temps	0,1000
$\text{pH}^2$	-0,1083
$\text{pH} * \text{charge}$	0,2000
$\text{pH} * \text{temps}$	-0,0750
$\text{charge}^2$	0,1916
$\text{charge} * \text{temps}$	-0,0750
$\text{temps}^2$	-0,1333

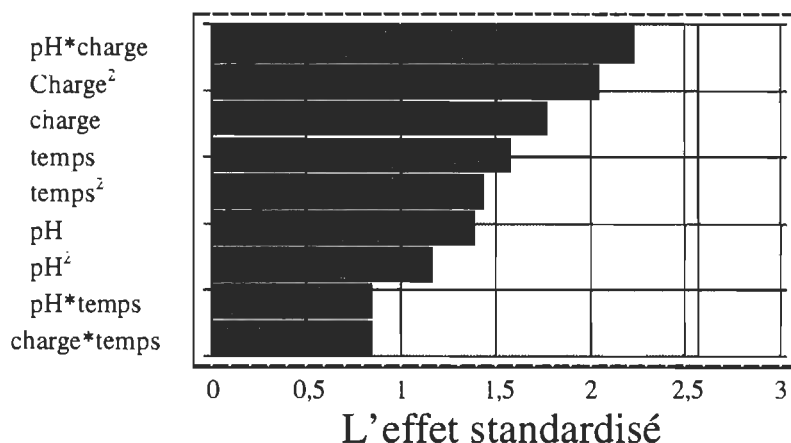


Figure 5.5 La charte de Pareto, acide phénylphosphonique, blancheur

## 5.4 L'acide phénylphosphinique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$ )

Les acides phosphineux possèdent un pouvoir réducteur très marqué. Après une série de blanchiment à des pH de 4, 7 et 10, une température de 60°C, un temps allant de 30 à 90 min. et une charge de 1%, 2% et 3% (Tableau 5.14) suivant notre plan expérimental, la blancheur ISO n'a pas été influencée, alors qu'une perte d'un peu plus d'un point sur l'indice CIE  $b^*$  a été enregistrée.

À partir du Tableau 5.15 et d'après le rapport F on peut dire que les termes les plus importants sont les effets principaux A (pH), B (charge) et les effets quadratiques  $A^2$  ( $\text{pH}^2$ ) et  $B^2$  ( $\text{charge}^2$ ). La charte de Pareto nous indique que tous les effets qui dépassent la ligne située à 2.5 (voir Figure 5.6) sont significatifs. Le facteur qui influence le plus est le A (pH). La surface de réponse (Figure 5.7) nous permet de voir qu'à un temps de 60 min, l'indice CIE  $b^*$  diminue en diminuant le pH et que la charge n'a pratiquement pas d'influence sur lui: valeur de 10.2 alors que l'indice  $b^*$  de notre pâte de contrôle est de 11.34.

Tableau 5.14 Les résultats du traitement avec l'acide phénylphosphinique

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	4	3	60	59,6	10,12
2	7	2	60	59,1	11,33
3	4	2	90	59,3	10,23
4	10	1	60	59,4	11,46
5	10	2	30	59,2	11,39
6	7	3	90	59,3	11,23
7	10	3	60	59,0	11,27
8	10	2	90	59,4	11,41
9	7	2	60	59,4	11,34
10	7	2	60	59,2	11,36
11	4	2	30	58,9	10,29
12	7	1	90	59,4	11,34
13	7	3	30	59,1	11,36
14	4	1	60	59,2	10,21
15	7	1	30	59,2	11,33

Tableau 5.15 ANOVA pour les effets de l'acide phénylphosphinique sur le b\*

Effet	Degré de liberté	Rapport F	Valeur P
A: pH	1	1696.98	0.0000
B: charge	1	10.04	0.0248
C: temps	1	1.98	0.2181
AB	1	1.55	0.2684
AC	1	0.99	0.3752
BC	1	3.04	0.1418
AA	1	646.92	0.0000
BB	1	4.98	0.0759
CC	1	0.77	0.4295
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

R-carré = 0.997895

Tableau 5.16 Les coefficients de régression pour l'indice  $b^*$ 

Constante	11,3433
A: pH	0,585
B: charge	-0,045
C: temps	-0,02
$pH^2$	-0,531667
pH * charge	-0,025
pH * temps	0,02
$charge^2$	-0,046667
charge * temps	-0,035
$temps^2$	0,0183333

Il faut noter qu'à un pH acide il y a la présence de l'hydrogène réducteur sur le phosphore, alors qu'en fixant le pH à 4 (Figure 5.7) on remarque une grande interaction entre la charge et le pH et l'indice CIE  $b^*$  est au minimum quand le pH est à son minimum. Finalement, on remarque que l'indice CIE  $b^*$  n'est pas influencé par le temps et qu'il dépend seulement du pH: le meilleur résultat a été obtenu encore une fois à un pH 4 et il est de 10.1 soit une diminution de plus d'un point.

On peut conclure que la présence d'un hydrogène réducteur sur le phosphore et un sur l'oxygène a une influence positive sur l'indice  $b^*$ .

Enfin, la réduction des chromophores par l'acide phénylphosphinique se fait par le mécanisme démontrés à l'équation 5.4.

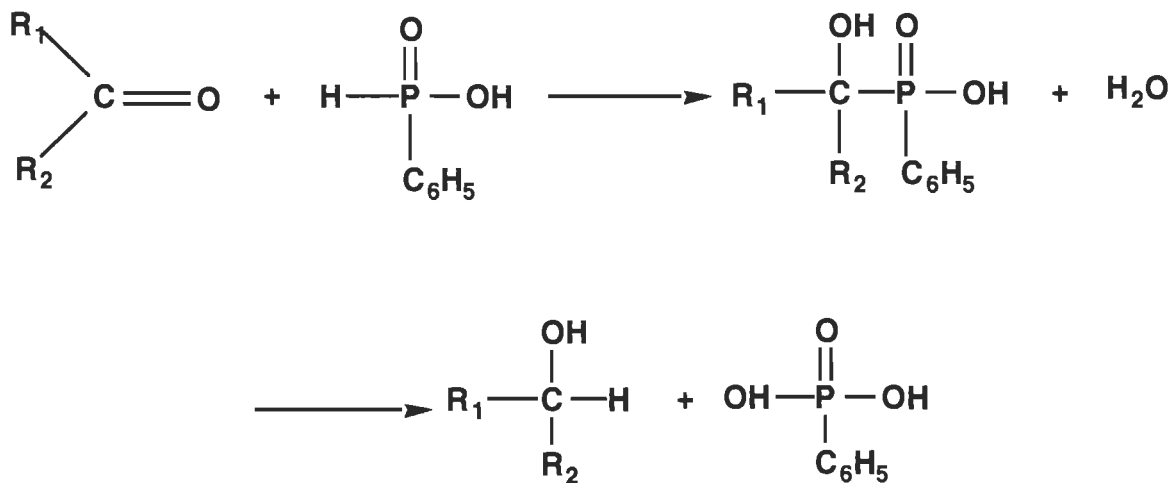
À partir des Tableaux 5.14 et 5.15 on peut écrire l'équation de prédiction :

$$\text{Indice } b^* = 11,34 + 0,585 \cdot A - 0,045 \cdot B - 0,531 \cdot A^2 - 0,466 B^2$$

On utilise l'équation pour prédire la réponse ( $b^*$ ). Comme notre objectif est de minimiser la réponse ( $b^*$ ), et comme le coefficient de A est positif et celui du B est négatif, régler le pH à 4 (valeur codée de -1) et la charge à 3% (valeur codée de +1) entraînera une diminution de  $b^*$  et le résultat sera:

$$\text{Indice } b^* = 11,34 + 0,585(-1) - 0,045(+1) - 0,531(-1)^2 - 0,046(+1)^2$$

$$\text{Indice } b^* = 9,70$$



Eq. 5.4

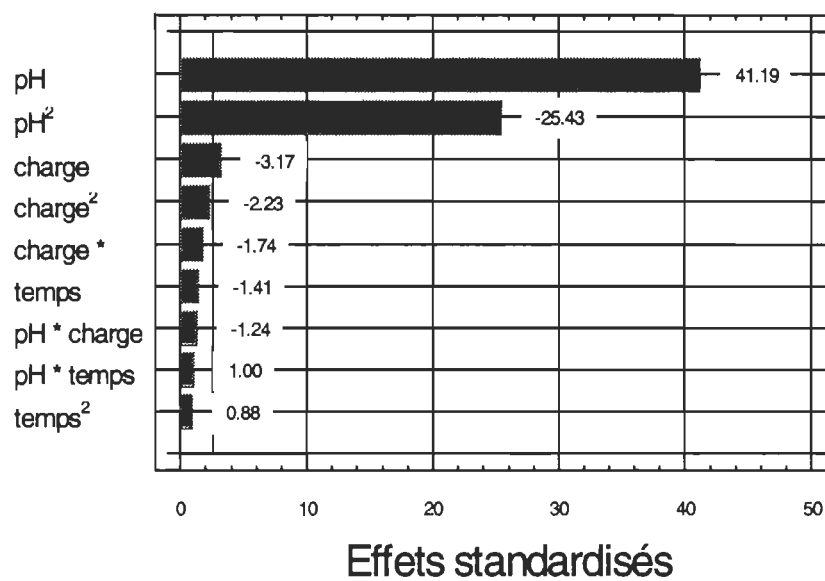


Figure 5.6 Charte de Pareto, acide phénylphosphinique

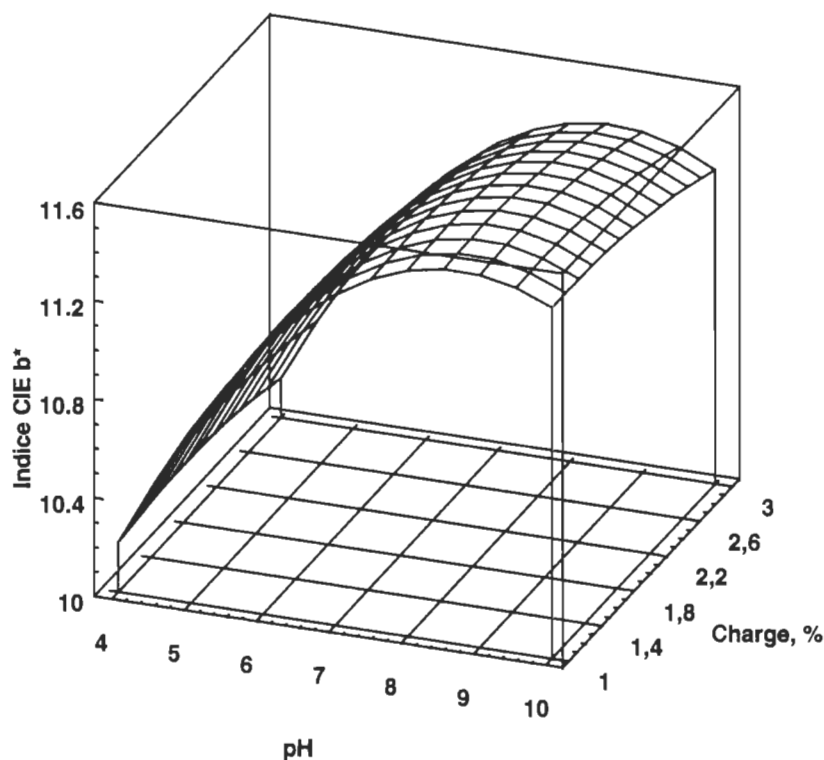
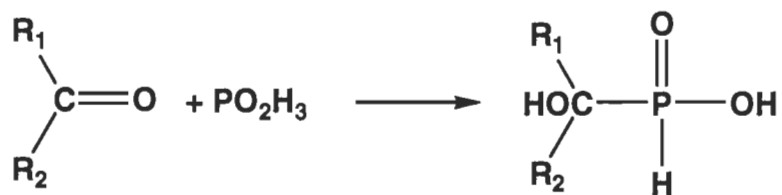


Figure 5.7 Fonction de réponse estimée pour l'acide phénylphosphinique, temps de rétention de 60 min

## 5.5 L'acide hypophosphoreux

On doit à Marie [cité dans 78] un important travail relatif à l'action de l'acide hypophosphoreux,  $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , sur les aldéhydes et les cétones. D'une façon générale la réaction est lente et nécessite plusieurs heures d'ébullition.

Avec les cétones aliphatiques ou aromatiques, on obtient les acides hydroxylalcoylhypophosphoreux :



Eq. 5.5



Les résultats que nous avons obtenus avec l'acide hypophosphoreux sont présentés au tableau 5.17.

Tableau 5.17 Les résultats du traitement avec l'acide hypophosphoreux

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	b*
1	4	3	60	60,0	11.72
2	7	2	60	59.9	11.69
3	4	2	90	60.1	11.70
4	10	1	60	58.2	11.62
5	10	2	30	58.2	11.68
6	7	3	90	59.6	11.71
7	10	3	60	58.4	11.66
8	10	2	90	58.1	11.68
9	7	2	60	59.4	11.64
10	7	2	60	59.5	11.71
11	4	2	30	59.3	11.88
12	7	1	90	59.6	11.69
13	7	3	30	59.7	11.75
14	4	1	60	59.5	11.69
15	7	1	30	59.2	11.68

À l'aide du logiciel Statgraphics nous avons analysé les résultats présentés au tableau 5.17. L'évaluation de ANOVA (Tableau 5.18) nous indique que les effets les plus importants sont l'effet principal A (pH), l'interaction AC (pH \* temps) et l'effet quadratique A<sup>2</sup> (pH<sup>2</sup>).

La charte de Pareto (Figure 5.8) nous montre que les effets qui dépassent la ligne située à 2,5 sont les plus importants et l'influence de l'effet principal A (pH) est de loin la plus grande suivit par A<sup>2</sup> (pH<sup>2</sup>) et l'interaction pH\*temps. La surface de réponse (Figure 5.9) démontre un gain de blancheur modéré d'environ 2 points ISO obtenu avec l'acide hypophosphoreux, et nous montre aussi qu'à un pH 4 le temps a une influence sur la blancheur ISO, en diminuant le pH et en augmentant le temps de rétention la blancheur augmente de 59 ISO à presque 61 ISO.

Tableau 5.18 ANOVA pour les effets de l'acide hypophosphoreux sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport F	Valeur P
A:	1	129,56	0.0001
B:	1	4,91	0,0774
C:	1	3,47	0,1215
AA	1	33,84	0,021
AB	1	0,20	0,6775
AC	1	5,38	0,0682
BB	1	0,00	0,9653
BC	1	1,47	0,2797
CC	1	0,78	0,4273
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

R-carré = 0.96843

Tableau 5.19 Les coefficients de régression pour la blancheur

Constante	59,5967
A: pH	-0,76375
B: charge	0,14875
C: temps	0,125
pH <sup>2</sup>	-0,574583
pH * charge	-0,0425
pH * temps	-0,22
charge <sup>2</sup>	-0,004583
charge * temps	-0,115
temps <sup>2</sup>	-0,08708

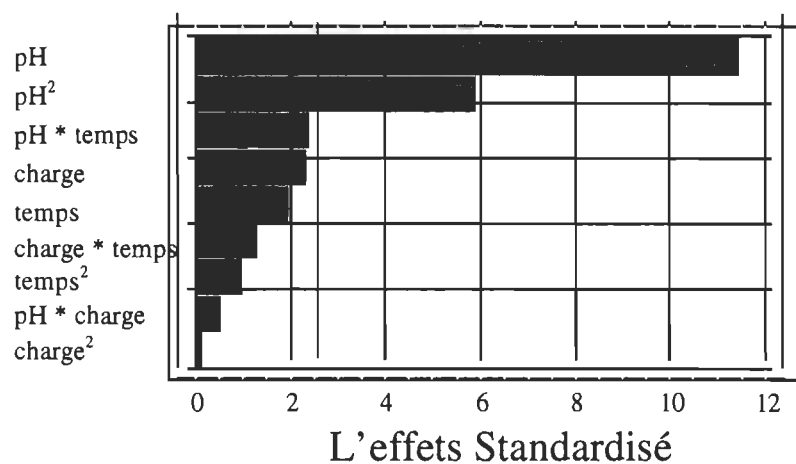


Figure 5.8 Charte de Pareto pour l'acide hypophosphoreux, blancheur

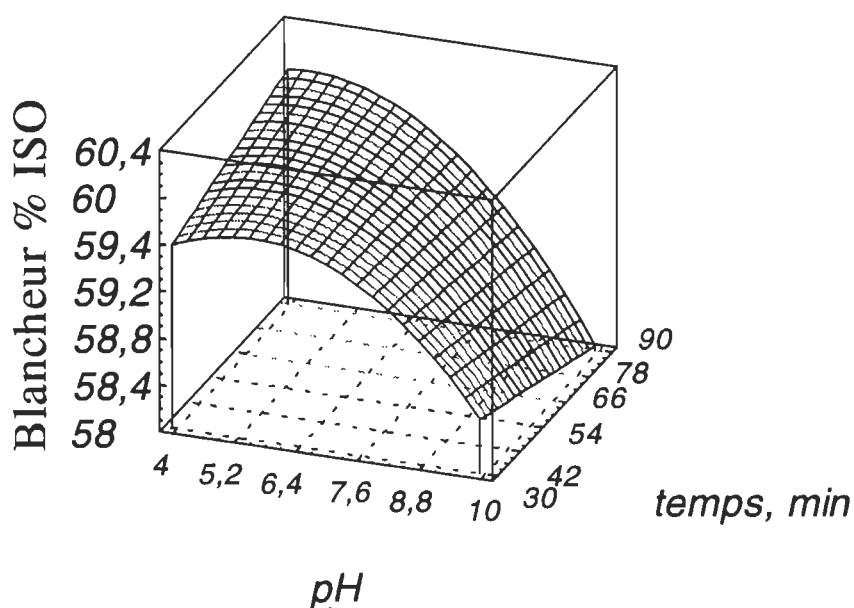


Figure 5.9 Fonction de réponse estimée pour l'acide hypophosphoreux charge 2%. Blancheur en fonction du temps et du pH.

La présence de deux hydrogènes réducteurs sur le phosphore et un sur l'oxygène a eu un impact intéressant sur l'augmentation de la blancheur ISO et aucune influence sur l'indice  $b^*$ .

## 5.6 Le spirophosphorane

Le spirophosphorane est un produit synthétisé récemment pour être utilisé comme inhibiteur de la réversion de blancheur. Nous avons décidé d'explorer son potentiel de blanchiment, étant donné qu'il est un produit réducteur avec un hydrogène réducteur sur le phosphore et aucun sur l'oxygène ce qui le diffère des autres produits en notre possession. Les résultats obtenus sont illustrés au Tableau 5.19.

À notre grande surprise le spirophosphorane est le produit qui nous a donné le meilleur résultat avec un gain de blancheur de plus de 3 points ISO.

Tableau 5.19 Les résultats du traitement avec le spirophosphorane

Essai	pH	Charge (%)	Temps (min)	Blancheur (% ISO)	$b^*$
1	4	3	60	61,1	11,65
2	7	2	60	60,4	11,40
3	4	2	90	61,7	11,67
4	10	1	60	57,9	11,80
5	10	2	30	60,0	11,57
6	7	3	90	59,7	11,64
7	10	3	60	57,5	11,95
8	10	2	90	58,0	12,40
9	7	1	60	60,3	11,68
10	7	2	60	60,3	11,72
11	4	2	30	60,5	11,67
12	7	1	90	59,9	11,81
13	7	3	30	59,8	11,71
14	4	1	60	60,9	11,74
15	7	1	30	59,7	11,68

Comme on peut le voir au Tableau 5.20 de l'évaluation de ANOVA, l'effet le plus significatif est celui de l'effet principal A (pH) suivi par l'interaction AC

(pH\*temps). La charte de Pareto (Figure 5.10) nous indique que le facteur le plus important est le pH. Les coefficients de régression sont présentés au tableau 5.21. Comme on peut voir sur la Figure 5.11 de la fonction de surface estimée le meilleur résultat quand le temps est fixé à 60 min. est obtenu à pH 4 pour une charge de 2%, et la blancheur augmente de 59% à 61.5% ISO. Quand on fixe la charge à 2% (Figure 5.12) un gain de 3.3 points ISO est obtenu à un temps maximum de 90 min et un pH de 4.

Tableau 5.20 ANOVA pour les effets du spiroposphorane sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport F	Valeur P
A:	1	84.84	0.0003
B:	1	0.02	0.8861
C:	1	0.36	0.5791
AB	1	0.39	0.5662
AC	1	14.12	0.0132
BC	1	0.13	0.7371
AA	1	2.74	0.1588
BB	1	8.35	0.0342
CC	1	0.07	0.8082
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

$$R\text{-carré} = 0.956756$$

Tableau 5.21 Les coefficients de régression pour la blancheur

Constante	60,34
A: pH	-1,35625
B: charge	-0,0225
C: temps	-0,08875
pH <sup>2</sup>	-0,35875
pH * charge	-0,13
pH * temps	-0,7825
charge <sup>2</sup>	-0,62625
charge * temps	-0,075
temps <sup>2</sup>	0,05625

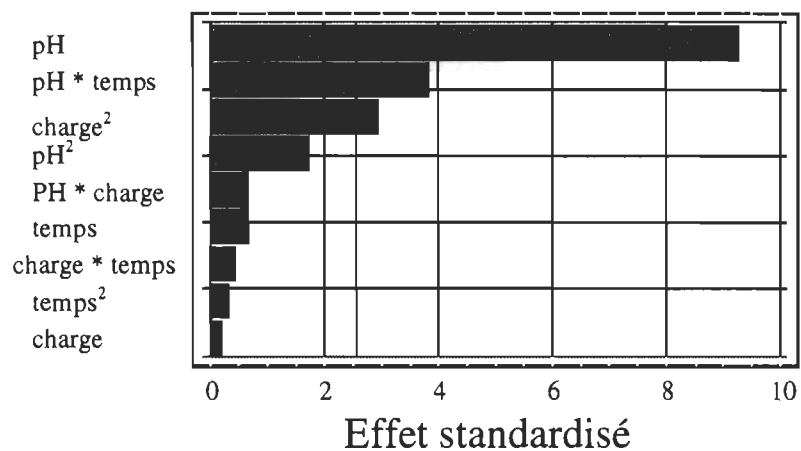


Figure 5.10 Charte de Pareto pour le spiophosphorane, blancheur

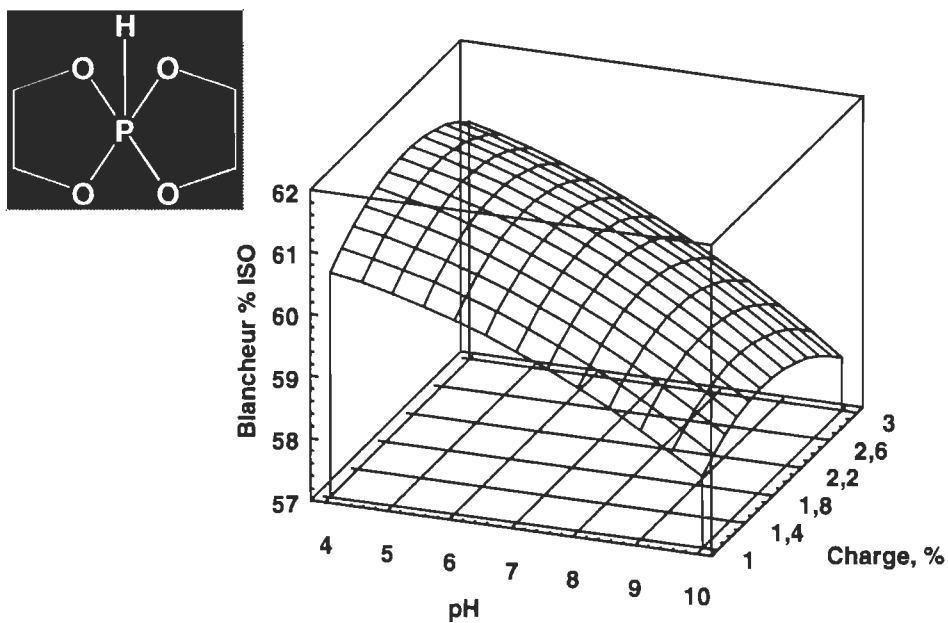


Figure 5.11 Fonction de réponse pour le spiophosphorane temps, 60 min. Blancheur en fonction de la charge et du pH.

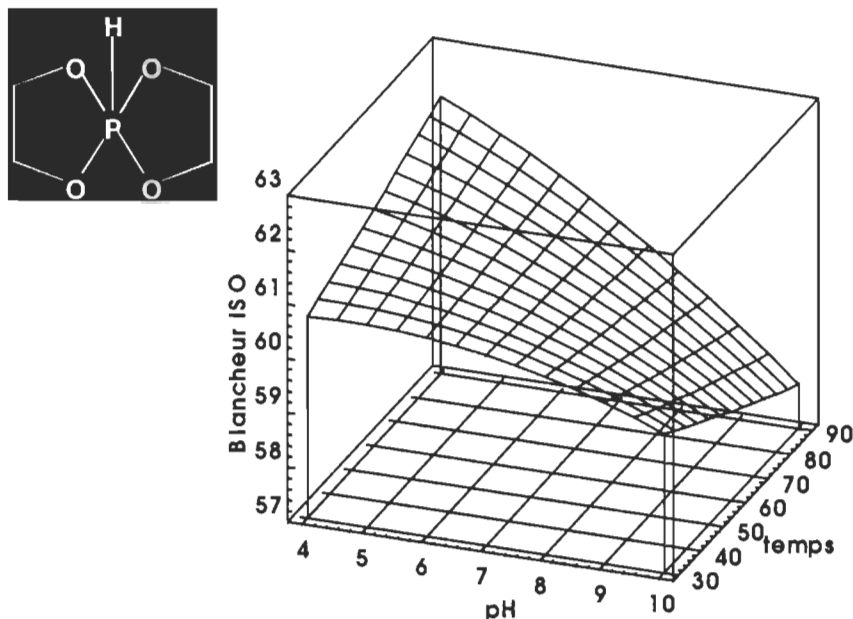


Figure 5.12 Fonction de réponse pour le spiophosphorane, Charge 2%.  
Blancheur en fonction du temps et du pH.

Aucun changement sur l'indice  $b^*$  n'a été enregistré.

On conclut que si le produit contient un hydrogène réducteur sur le phosphore et aucun sur l'oxygène son potentiel de blanchiment augmente, alors que l'indice  $b^*$  ne subit aucun changement.

## 5.7 L'hydroxyméthylphosphinate de sodium

On a apporté une grande attention à l'hydroxyméthylphosphinate de sodium pour différentes raisons. D'abord parce que c'est le seul sel que nous avons essayé en dehors de la réaction de Wittig. Ensuite, à cause des résultats qu'il a donné pour l'inhibition de la réversion, et enfin pour ses caractéristiques: c'est un sel stable, incolore et inodore; ce qui n'est pas commun pour un produit phosphoré. Les résultats obtenus (Tableau 5.22) nous montrent un gain non-significatif sur la blancheur (inférieur à 1), passant de 59,34% ISO pour notre pâte de contrôle à 60,26% ISO; et aucune influence sur l'indice  $b^*$  qui reste aux environs 11.34. Selon le Tableau ANOVA (5.23) le pH est l'effet le plus impor-

tant, on déduit la même conclusion de la charte de Pareto (Figure 5.13). Les coefficients de régression sont montrés au Tableau 5.24.

Tableau 5.22 Les résultats du traitement avec l'hydroxyméthylphosphinate de sodium

Essai	pH	Charge %	Temps (min.)	Blancheur (% ISO)	b*
1	4	3	60	59,9	11,85
2	7	2	60	59,5	11,73
3	4	2	90	59,9	11,86
4	10	1	60	58,3	11,79
5	10	2	30	59,2	11,75
6	7	3	90	59,5	11,88
7	10	3	60	57,8	11,77
8	10	2	90	58,7	11,92
9	7	1	60	59,5	11,78
10	7	2	60	59,6	11,8
11	4	2	30	60,1	11,87
12	7	1	90	59,7	11,91
13	7	3	30	59,5	11,86
14	4	1	60	60,3	11,96
15	7	1	30	59,2	11,84

Tableau 5.23 ANOVA pour les effets de l'hydroxyméthylphosphinate de sodium sur la blancheur

Effet	Degré de liberté	Rapport-F	Valeur P
A:	1	27,71	0,0033
B:	1	0,27	0,6319
C:	1	0,07	0,8087
AB	1	0,01	0,9089
AC	1	0,24	0,6510
BC	1	0,13	0,7330
AA	1	1,03	0,3561
BB	1	1,28	0,3084
CC	1	0,39	0,5655
Erreur totale	5		
Total (corr.)	14		

$$R\text{-carré} = 0,861888$$



Tableau 5.24 Les coefficients de régression pour la blancheur

Constante	59,3333
A: pH	-0,7625
B: charge	-0,075
C: temps	-0,0375
$\text{pH}^2$	-0,2166
$\text{pH} * \text{charge}$	-0,025
$\text{pH} * \text{temps}$	-0,100
$\text{charge}^2$	-0,241
$\text{charge} * \text{temps}$	-0,075
$\text{temps}^2$	0,133

Nous concluons que, malgré la présence de l'hydrogène réducteur sur le phosphore, un produit ionisable, qui après ionisation diminue le caractère réducteur de son hydrogène, n'aura aucun effet blanchissant sur notre pâte.

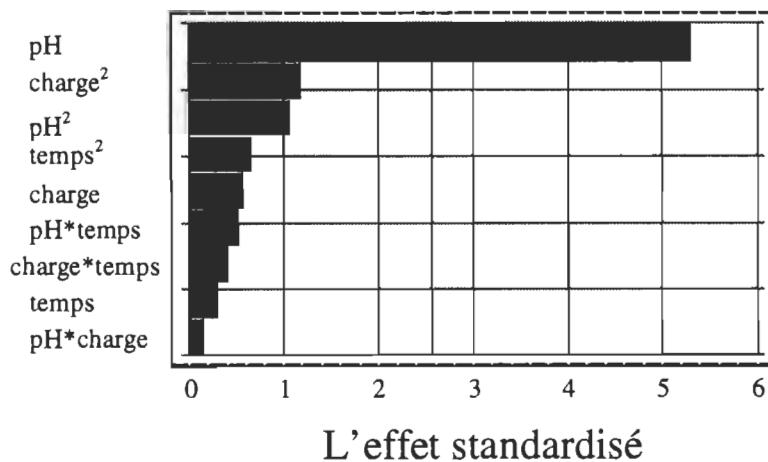


Figure 5.13 La charte de Pareto pour l'hydroxyméthylphosphinate de sodium

## 5.8 Le pentachlorure de phosphore et le dichlorure phénylphosphineux

Nous avons finalement décidé de ne pas utiliser le pentachlorure de phosphore pour les raisons suivantes:

- Le pentachlorure de phosphore est un poison dangereux qui cause des brûlures, il peut être fatal si avalé ou inhalé.
- Au contact avec l'eau ou l'humidité, il libère des fumées toxiques et corrosives
- En plus il a une odeur forte qui est proche de l'odeur de l'acide chlorhydrique.
- Il faut éviter toute inhalation, ingestion, contact avec les yeux et la peau.

Pour toutes ces raisons de manipulation, de stockage et de santé, nous avons préféré ne pas l'évaluer en tant qu'agent de blanchiment, contrairement à ce qui était prévu au départ.

Pour le dichlorure phénylphosphineux, nous avons essayé de l'utiliser, mais nous étions contraint d'abandonner à cause de son odeur très forte et de sa grande réactivité au contact de l'humidité (qui n'était pas documentée).

Tout ceci nous amène à conclure que les produits réducteurs dérivés du phosphore d'une grande réactivité sont à déconseiller dans le domaine des pâtes et papiers pour éviter les problèmes cités ci-dessus.

## ***Chapitre 6***

### **6. Conclusion**

Nous avons, pendant les deux années de travail, essayé une gamme de composés de classes différentes, des sels, des acides et les réactifs de Wittig, Comme on peut le voir à partir du Tableau 6.1 ci-dessous, certains produits n'ont pas répondu à nos attentes, d'autres ont donné des gains de blancheur et une perte de l'indice  $b^*$ , modérés certes, mais assez pour que nous puissions affirmer avec assurance que la présence d'un hydrogène réducteur sur le phosphore, est primordiale pour l'obtention d'un gain de blancheur ou une perte de l'indice  $b^*$  quelconque, ce qui nous met en accord avec les résultats obtenus par Guo et Gray [5] de l'université McGill.

Les résultats obtenus dans ce travail sont résumés dans le Tableau 6.1 et ces mêmes résultats montrent que le potentiel de blanchiment diminue dans l'ordre:

- **Spirophosphorane**
- **Acide hypophosphoreux**
- **Acide phénylphosphinique**
- **Hydroxyméthylphosphinate de sodium**  
**Acide phénylphosphonique**
- **Pentachlorure de phosphore**  
**Réactifs de Wittig**  
**Dichlorure phénylphosphineux (trop réducteurs)**

Comme on peut le voir au Tableau 6.1, le spirophosphorane donne plus de 3 points de blancheur, le produit contient un hydrogène réducteur sur le phosphore et aucun sur l'oxygène.

Pour l'acide hypophosphoreux la présence de deux hydrogènes réducteurs sur le phosphore et un sur l'oxygène a augmenté la blancheur ISO de 2 points.

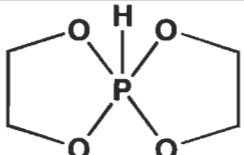
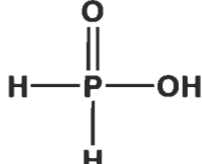
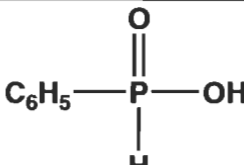
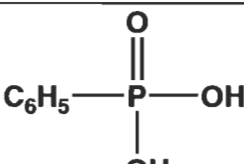
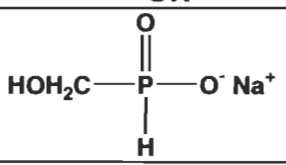
Les deux réactifs n'ont pas eu d'influence sur l'indice  $b^*$ .

La présence d'un hydrogène réducteur sur le phosphore et un sur l'oxygène dans l'acide phénylphosphinique a eu une influence positive sur l'indice  $b^*$  et l'a diminué de 1 point; par contre, pas de gain de blancheur.

L'acide phénylphosphonique contient deux hydrogènes réducteurs sur l'oxygène, mais ce n'est pas suffisant pour blanchir la pâte et diminuer l'indice  $b^*$ , ce qui confirme que les gains obtenus auparavant sont dus à l'hydrogène adjacent au phosphore.

Les deux l'hydrogènes réducteurs sur le phosphore dans l'hydroxyméthylphosphinate de sodium ne se sont pas avérés suffisants pour blanchir ou diminuer l'indice  $b^*$  de la pâte TMP. La raison est qu'on a en présence d'un sel, donc un produit ionisable, qui après ionisation diminue le caractère réducteur de son hydrogène et par conséquent il n'aura aucun effet sur notre pâte.

Tableau 6.1 Classement des réactifs utilisés selon leur efficacité de blanchiment

Gain ISO	Perte b*	Produits	Structures	Remarques
3	-	Spiro-phosphorane (spiro[4.4]-1,4,6,9-tétraoxa-5-λ <sup>5</sup> -phosphanonane)		H réducteur sur P Aucun sur O
2	-	Acide hypophosphoreux		2H réducteurs sur P 1 H réducteur sur O
-	1	Acide phénylphosphinique		H réducteur sur P H réducteur sur O
-	-	Acide phénylphosphonique		Aucun H réducteur sur P 2 H réducteur sur O
-	-	Hydroxyméthylphosphinate de sodium		1 H réducteur sur P Sel ionisé
-	-		$\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ $\text{PCl}_5$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CR}_1\text{R}_2$	Réducteurs trop puissants

On peut aussi affirmer que la réaction de Wittig n'est pas utilisable dans l'industrie papetière à cause de la très grande réactivité de ces produits au contact avec l'humidité, le même problème est rencontré avec le pentachlorure de sodium et le dichlorure phénylphosphineux qui eux en plus sont toxiques, corrosifs et dangereux pour la santé humaine, ces produits trop réducteurs causent une perte de blancheur et augmentent l'indice  $b^*$ , nous rejoignons par cette conclusion Pellerin *et coll.* [77] qui est lui arrivé à la même conclusion avec des produits complètement différents qui sont les dérivés borés et le réactif de Lallancette. On peut donc parler de la présence d'une limite supérieure pour le pouvoir réducteur, les produits doivent avoir un potentiel redox inférieur à celui du borohydrure de sodium qui est le réducteur le plus puissant connu pour le moment.

Enfin, malgré tous ces efforts, toutes les mesures que nous avons effectuées en ce qui concerne la réversion de blancheur photochimique des pâtes traitées avec les produits phosphorés utilisés se sont avérées négatives: aucune des feuilles fabriquées ne sont stabilisées envers la réversion. La conclusion la plus simple: lorsque certains de nos produits phosphorés attaquent la lignine et effectuent un blanchiment, les structures et groupements chimiques qui sont attaqués ne sont pas ceux qui sont impliqués dans le phénomène de réversion. Cette constatation est extrêmement décevante.

En résumé, les produits réducteurs dérivés du phosphore ne peuvent être considérés comme une alternative pour l'hydrosulfite de sodium à cause de leur prix très élevé et les gains modérés qu'ils donnent.

## ***Références***

1. Dence, C.W., Reeve, D.W., 'Pulp Bleaching: Principals and Practice', Chapter V 2: Hydrosulfite Bleaching.' Tappi, Atlanta, Georgia, (1996) p. 491.
2. Dence, C.W., Reeve, D.W., 'Pulp Bleaching: Principals and Practice', Chapter III 5: Chemistry of Brightness Reversion and its Control.' Tappi, Atlanta, Georgia, (1996) p. 185.
3. Castellan, A., Zhu, J.H., Colombo, N., Nourmamode, A., 'An Approach to Understanding the Mechanisms of Protection of Bleached High-Yield Pulp Against Photoyellowing by Reducing Agents Using the Lignin Model Dimer: 3,4-Dimethoxy- $\alpha$ -(2'-methoxyphenoxy)-acetophenone', J. Photochem. Photobiol A.: Chem., 58, 263 (1991).
4. Fornier de Violet, P., Nourmamode, A., Colombo, N., Zhu, J.H., Castellan, A., Cell. Chem. Technol., 24 (1990) 225-235.
5. Guo, J.X., Gray, D.G., 'Inhibition of Light-Induced Yellowing of High-Yield Pulp by Sodium Hydroxymethylphosphinate', J. Pulp paper Sci., Vol. 22 NO.2 (1996).
6. Casey, J.P., Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, Vol. 1, chap. 2, Wiley and Sons, New York (1980).
7. Burton, J.T., Campbell L.L., Donini, G.P., 'Improving Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp: The Effect of Silicate Dose and Other Additives', CPPA Western and Pacific Conference (1986).

8. Gupta V.N., 'Carbonyl Chromophores in Eastern Canadian Groundwood', Pulp and Paper Magazine of Canada, 73 (6): 71-77 (1972).
9. Gellerstedt G., Agnemo R. 'The Reaction of Lignin with Alkaline Hydrogen Peroxide Part III. The oxidation of Conjugated Carbonyl Structures', Acta Chemica Scandinavica, 34 (4): 275-280 (1980).
10. Gellerstedt G., Pettersson B., 'Autoxidation of Lignin', Svensk Papperstidning, (11): 314-318 (1980).
11. Bailey C.W., Dence C.W., 'Reactions of Alkaline Hydrogen Peroxide with Softwood Lignin Model Compounds, Spruce Milled Groundwood Lignin and Spruce Groundwood', Tappi, 52 (3): 491-500 (1969).
12. Kindron R.R., 'The Bleaching of Mechanical Pulps Part I: Bleaching Theory', Mechanical Pulping Course: 195-200 (1982).
13. Singh R.P., 'The bleaching of Pulp', Monograph 43, Technical Association for Pulp and Paper Industries, New York, pages 211-274 (1979).
14. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 'Encyclopedia of Chemical Technology.' 1st ed., Vol. 13, p. 417, New York, InterScience Encyclopedia, Inc, 1947.
15. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 'Encyclopedia of Chemical Technology.' 1st ed., Vol. 4, p.253, New York, Interscience Encyclopedia, Inc, 1947.
16. Brecht, V.W., Jayne, G., Schuster, G., Das Papier, 4, n 11: 176 (june1950).
17. Bragg, A.O., Pulp and Paper Magazine Canada, 535-554 ( oct.30, 1930).
18. Sutermeister, E., 'Chemistry of Pulp and Paper Making,' 3 ed., Chap. VII, p. 240, New York, John and Wiley and Sons, 1941.



19. Mellor, J.W., 'Modern Inorganic Chemistry,' pp.510-512, London, Green & co. Ltd., 1927.
20. Hirschkind, W., Paper Trade J., 60, n 18:31-32 (1932).
21. Hirschkind, W., U.S. patent 1,873,924 (Aug.23, 1932).
22. Andrews, I. H., Tappi J., 32:11 286-288 (1949).
23. Andrews, D.H., 'The Bleaching of Mechanical Pulps. Part I: Bleaching Theory', Mechanical Pulping course, 214-221 (1984).
24. Dionne, P.-Y., 'Blanchiment à l'hydrosulfite de sodium d'une pâte mécanique de meules à basse consistance dans un post-raffineur', rapport de Maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1990).
25. Back, S., Hinricks, D.D., Wathern, J.D., U.S. patent 2,963,395 (Dec.6, 1960).
26. Fluët, A., 'Formation de thiosulfate dans les systèmes de blanchiment des pâtes mécaniques', Conf. Technol. Est. Pointe au Pic (1987).
27. Barnes, E.T., Pulp and Paper Magazine Canada, 54, n 11: 145-149 (1953).
28. Abadie-Maumert, F.A., 'Blancheur de la pâte mécanique de défibreux: influence de quelques facteurs', A.T.I.P », 42 (5), 217-220 (1974).
29. Abadie-Maumert, F.A. et coll., 'Pâte mécanique: blancheur et stabilité de la blancheur', XXVI congrès de l'A.T.I.P., 1er – 3 octobre, Grenoble, France, 11 pages (1973).
30. Neale, F.R., Paper Trade J., 4: 135, n 11: 26-31 (1952).

31. Magak, E. Jr., Tappi J., 43, n 1: 166A (1960).
32. Barton, R.W., Tappi J., 40, n 8: 161A (1961).
33. Merlo, L., Cubeddu, T., Calmati, G., Tappi J., 41, n 5: 216A-219A (1958).
34. Sparrow, D.B., Tappi J., 39, n 7: 486-489 (1956).
35. Gupta, V.N., Mutton, D.B., 'Use of Sequestering Agents in Deionization and Hydrosulfite Bleaching of Groundwood', Pulp and Paper Magazine Can., 70 (6), 77-84 (1969).
36. Mayer, W.C., Donofrio, C.P., Pulp and Paper Magazine Canada, 59, n 10: 158-166 (oct 1958).
37. Rapson, W. H. Hakim, K.A., Pulp and Paper Magazine Canada, 58, n 7: 151-157 (july, 1957); Tappi J., 41, n 8:442-446 (1958).
38. Mayer, W.C, Donofrio, C.P., 'Reductive Bleaching of Mechanical Pulp with Borohydride Exploratory', Tappi J., 43 (1): 238A-244A (1986).
39. Gagné, C., 'Blanchiment des pâtes mécaniques et chimicomécaniques', mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1988).
40. Loras, V., Soteland, N., 'High Brightness Bleaching of Mechanical Pulp', Norsk Skogindustri, 26 (10): 255-258 (1972).
41. Trotter, P.C., 'The Action of Sodium Hydrosulfite on Colored Flavonoid Compounds', Tappi J., 45 (6): 449-453 (1982).
42. Atack, D., Heitner C. 'Dynamic Mechanical Properties of Sulphonated Eastern Black Spruce', Transactions, December: TR99-TR108 (1979).

43. Vargas, J., Alvares, K., Carrasco, P., 'Estudio comparativo entre Hidrosulfito y FAS como blanquea de fibra reciclada', Celulosa Y Papel, 7(3): 19-25 (1991).
44. Aumont, M., 'Utilisation de l'acide formamidine sulfinique pour éliminer la coloration d'un papier xérographique', rapport de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1995).
45. Meng, T., 'Bleaching of Deinked Pulps', Secondary Fibers –A Continuing Education Course, offert par la firme Doshi & Associates Inc., Appleton (Wisconsin), (juin 1994).
46. Kronis, J.D., Nimmerfroh, N., 'Opportunities for FAS in Secondary Fiber Processing', Developments in Wastepaper Technology, Surrey, U.K., Paper 17, 1-25, (mars 1993).
47. Kronis, J.D., 'Adding some Color to your Wastepaper Furnish', Tappi Pulping Conference, Orlando, 223-231, (1992).
48. Dumont, R., 'Le phosphore et les composés phosphorés', Édition Masson, Paris, 171 pages, (1980).
49. Garet, C., 'Modifications chimiques des groupements chromophores de la lignine', mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1990).
50. Maercker, A. 'The Wittig Reaction', Organic Reaction, tome 14, John Wiley & Sons, Inc. New York (1967).
51. Encyclopédie, 'Nouveau traité de chimie minérale', sous la direction de Paul Pascal, Tome VII, Masson et CIE éditeurs. Pages 761-763(1956).

52. Toy, A.D.F., 'Phosphorus Chemistry in Everyday Living', American Chemical Society, Washington, D.C., (1976) page 151-168.
53. Leary, G., J., 'The Yellowing of Wood by Light', Tappi J., 50(1): 17 (1967).
54. Leary, G., J., 'The Yellowing of Wood by Light: Part II'. Tappi J., 51 (6): June 1968.
55. Padron, J.C., J. Photochem. Photochem. Photobiol. A, 49 (1989) 1-39.
56. Kringstad, K.P., TAPPI 52 (6): 1070 (1969).
57. Wan, J.K.S., Yat Tse, M., Heitner, C., J. Wood Chem. Technol., 13(3): 327 (1993).
58. Schmidt, J.A, Heitner, C., J. Wood Chem. Technol., 11(4): 397 (1991).
59. Fridovitch, I., In Free Radicals in Biology (W.A. Pryor, Ed.), Academic Press, New York, 1976, Vol. 1, P. 239.
60. Kwon, B.-M., Foote, C.S., Khan, S.I., J. Am. Chem. Soc., 111 :1854 (1989).
61. Andrews, D.H. and Singh, R.P., Can. Pat. No. 810,571 (April 15, 1966).
62. Janson, J., Forsskåhl, I., Nordic Pulp Pap. Res. J., 4(3) :197 (1989).
63. Cole, B.J.W., Sarkanen, K.V., Tappi J., 72 :117 (1987).
64. Cole, B.J.W., Sarkanen, K.V., Hooper, J.E., 'Sulfur Containing Pulp Brightness Stabilizers', Intl Symp. Wood Pulp. Chem., ATIP, Paris, 1987, Vol. 1, p.321.

65. Kutney, G.W., J. Pulp Pap. Sci., 12(4) :J129 (1986).
66. Hon, D.N.S, Shiraishi N., 'Wood and Cellulosic Chemistry', Marcel Dekker Inc, New York (1990).
67. Nevell, T.P., 'Cellulosic Chemistry and its Applications', T.P. Nevell and S.H. Zeronian eds. Ellis Horwood, West Sussex, 1985, p.223.
68. Freudenberg, K., Neish, A.C., 'The Constitution and Biosynthesis of Lignin', Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1968.
69. Gellerstedt G., Pettersson B., Sundin, S., 'Light-Induced and Heat-induced Yellowing of Mechanical Pulps', Svensk Papperstidning, 86 (15): R157-R163 (1983).
70. Nolan, P.A., 'The Fading of Groundwood by Light. V. Inhibition of Fading through the Use of Ultraviolet Absorbing Compounds.', Paper Trade J., Vol. 121, n 23, pp. 35-39 (1945).
71. Allison, R. W., Graham, K.L., 'Kinetics of Alkali Darkening of TMP from Radiata Pine.' 1988 Int. Pulp Bleaching Conf., pp. 237-244 (1988).
72. Tongren, J. C., Paper Trade J., 107, n 8: 76 (1938).
73. Leduc, C., 'Blancheur et couleur des pâtes chimicothermomécaniques: une comparaison de séquences de blanchiment oxydantes et réductrices en plusieurs stades et l'effet de colorant et d'azureur optique', mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1990).
74. Schmidt, R.S., Launsby, R.G., 'Understanding Industrial Design Experiments', Air Academy Press, Colorado Springs, Colorado, 3rd Edition (1992).

75. Khuri, A.I., 'Response Surfaces: Designs and Analyses', Marcel Dekker, Inc, New York (1987).
76. Prasakis, J., 'Comparaison de différents agents séquestrants et optimisation du pré-traitement d'une pâte thermomécanique', mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1993).
77. Pellerin C., Pedneault, S. Robert, 'Étude du blanchiment des pâtes thermomécaniques par le réactif de Lalancette', 7<sup>ième</sup> Colloque Annuel des Étudiantes et Étudiants de 1er cycle en Chimie de l'Université de Sherbrooke, 27 Octobre 1995. Pedneault, C., 'Étude du blanchiment réducteur à l'aide de dérivés du bore', mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières (1998).
78. Dubrisay, R., Pascal, P. 'Nouveau traité de chimie minérale: Azote et phosphore', tome X, pages 804-807, Masson et Cie Éditeurs, Paris (1956).
79. Joachimides, T., Hache, M., 'Bleaching Deinked Pulps', Tappi J., pages 211-216, January 1991.
80. Keays, J.L., Miret, R.G., 'The bleaching of pulp: reducing agents for pulp bleaching', Tappi Press, Chap 10, p.199-217, 1963.