

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER

PAR  
DANIEL MONTPLAISIR

MODIFICATION CHIMIQUE DE LA PÂTE THERMOMÉCANIQUE DE RÉSINEUX

AOÛT 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

## Avant-propos

La diminution des ressources forestières ainsi qu'une plus grande sensibilisation du public à cette dernière entraînent inévitablement une remise en question de la manière d'utiliser la matière lignocellulosique. Richard Desjardins, dans son film « **L'erreur boréale** », a su sensibiliser le public sur la diminution des ressources et ainsi que les méthodes d'exploitation actuelle. Sa critique de l'industrie forestière fut des plus agressive et virulente. Nous pouvons qualifier son œuvre de sensationnaliste et mettre en doute la justesse de ces informations ainsi que de son interprétation du problème, il reste tout de même que les problèmes abordés soient réels et méritent toute notre attention.

L'industrie des pâtes et papiers a tout de même modifié de façon importante sa façon d'utiliser la fibre de bois. La croissance de la production de pâte recyclée, particulièrement depuis 20 ans, a entraîné une diminution importante d'utilisation de fibre vierge. L'industrie canadienne utilise majoritairement des copeaux provenant de résidu de scierie plutôt que de les produire en utilisant l'intégralité de la bille de bois. La pâte thermomécanique a remplacé les procédés de pâte mécanique de meule, de raffineur ainsi que la production de pâte chimicomécanique à haut rendement. Cette dernière, ayant des propriétés de forces supérieures, permettra de diminuer la consommation de pâte chimique à bas rendement et par conséquent la consommation de fibre de bois. De plus, ces façons permettent une économie des coûts de production.

Afin de poursuivre la substitution de la pâte chimique à bas rendement, de nouvelles technologies doivent émerger. La modification chimique de la surface de la pâte thermomécanique permettrait d'accroître la force du papier tout en conservant un rendement élevé.

L'émergence de ce type de technologie permettra de concilier les défis écologiques et économiques de notre société.

## **Remerciements**

Je tiens à remercier d'abord ma complice la plus précieuse, Josée, pour sa patience et son dévouement malgré les conséquences sur la vie familiale de poursuivre des études de doctorat tout en ayant un emploi permanent et exigeant. Également, mes enfants Frédéric et Émilie, dont je suis très fier, qui me permettent de revenir sur terre de temps à autre.

Mes remerciements vont également à mes directeurs de thèse et amis, Claude Daneault et Bruno Chabot pour leurs conseils judicieux et leurs appuis inconditionnels.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance également à mon employeur, la société Kruger, qui m'a permis de réaliser ce défi par son soutien moral et financier. Plus particulièrement, messieurs Roland Guérin et Gilles Dontigny pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont apportés. Sans eux, ce projet n'aurait pu être réalisé.

Je ne peux m'empêcher de souligner le travail essentiel de Jean-Guy Gosselin, technicien au service technique, qui a réalisé la majorité des travaux de laboratoire de ce projet de façon très professionnelle.

## Résumé

Le procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM) est aujourd’hui le procédé de mise en pâte mécanique par raffineur le plus répandu à travers l’industrie papetière. Elle est utilisée principalement dans la production de papier journal, de papiers supercalandrés de pâte mécanique ainsi que dans la production de papier couché de pâte mécanique. La modification de la chimie de surface de cette pâte thermomécanique permet d’améliorer la rétention des fines et des pigments ainsi que les propriétés de force de la feuille de papier.

La modification chimique de la fibre se fera par une réaction d’éthérification en milieu alcalin d’un sel d’amine quaternaire sur les groupements hydroxyles de la fibre. Il est donc question, dans le cadre du présent projet, d’un greffage de groupement cationique sur la fibre par un lien covalent. La méthode, utilisée dans cette présente étude, consiste à greffer le Chlorure de 2,3-époxy-propyl-triméthyl d’ammonium sur les liens hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses formant ainsi une liaison éther. L’ajout d’hydroxyde de sodium est nécessaire afin d’activer la réaction en libérant le proton de l’hydroxyle de la cellulose. On obtient ainsi une fibre contenant des charges cationiques en sa surface.

Pour la cationisation à moyenne consistance (11%), il est possible d’obtenir, aux conditions maximales de dosage et de ratio alcali, une charge cationique de surface de l’ordre de 30-38 mmole/kg et de diminuer la demande cationique de surface de la pâte initiale de façon significative puisqu’elle passe de 39,05 mmole/kg à 12-16 mmole/kg suite au traitement. Par contre, ces améliorations se font au détriment de la blancheur qui diminue considérablement. La blancheur passe ainsi de 56 % ISO à 36 % ISO, des améliorations d’éclatement, de Scott Bond de respectivement 33 et 53% sont observés. La déchirure a diminué, étant donné l’augmentation de lien interfibre, d’environ 12 %. L’ajout de peroxyde d’hydrogène lors de la cationisation permet d’obtenir une blancheur équivalente à celle de la pâte thermomécanique initiale. Par contre, la charge cationique

de surface obtenue est beaucoup moins élevée (14 mmole/kg). Il y a donc une compétition entre la réaction de greffage et celle de blanchiment.

La cationisation à haute consistance (32%) permet d'obtenir un niveau de greffage élevé tout en maintenant la blancheur initiale à l'aide de peroxyde d'hydrogène ou de persulfate de sodium. La charge cationique de surface obtenue est de 40,2 mmole/kg ce qui est supérieur à celle obtenue à consistance moyenne. L'éclatement et la longueur de rupture sont augmentés respectivement de 33 et 30%. Le Scott Bond augmente de 10%. Par contre, une perte de 13% au niveau de la déchirure est observée.

L'étude de l'influence de la pâte thermomécanique cationique blanchie sur la rétention a confirmé que l'ajout de pâte thermomécanique cationique blanchie améliore la rétention de glaise pour des taux d'addition de cette dernière modérée, c'est-à-dire de l'ordre de 20% et moins. Une diminution de la rétention de fibre est toujours observée ce qui confirme la préférence de la pâte thermomécanique cationique blanchie pour la glaise au détriment des fines qui sont moins chargées négativement. Lorsque la glaise est additionnée à un niveau inférieur à 15% un polymère cationique fortement chargé donne les meilleurs résultats tandis qu'au-delà de 15% un polymère anionique fortement chargé est plus efficace.

La production de pâte thermomécanique cationique est donc possible à haute consistance avec blanchiment in situ au percarbonate de sodium améliorant ainsi les propriétés de force, à l'exception de la déchirure, la rétention de pigment tout en préservant la blancheur initiale de la pâte.

## Mots Clés

Pâte thermomécanique, greffage, charge, composé cationique, force, rétention.

## Table des matières

|  |       |
|--|-------|
| Avant-propos.....  | ii    |
| Remerciements.....   | iii   |
| Résumé.....  | iv    |
| Mots Clés .....  | v     |
| Table des matières.....  | vi    |
| Liste des Figures.....   | x     |
| Liste des tableaux.....  | xvi   |
| Liste des équations .....  | xviii |
| Liste des abréviations .....   | xix   |
| Chapitre 1 - Introduction.....   | 1     |
| 1.1    Problématique .....   | 2     |
| 1.1.1    Caractéristiques physiques et chimiques de la pâte<br>thermomécanique.....          | 2     |
| 1.1.2    Rétention des pigments et des fines.....  | 4     |
| 1.1.3    Noircissement alcalin des pâtes mécaniques .....                                    | 7     |
| Chapitre 2 - Notions de chimie du bois et de surface.....                                    | 8     |
| 2.1    Composition chimique de la pâte thermomécanique.....                                  | 8     |
| 2.1.1    Cellulose.....  | 8     |
| 2.1.2    Hémicelluloses.....   | 9     |
| 2.1.3    La lignine.....   | 10    |
| 2.1.4    Les extractibles.....   | 12    |
| 2.2    Composition chimique de surface par spectroscopie<br>photoélectronique à rayon X..... | 12    |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.2.1   | Notion de spectroscopie photoélectronique à rayon X .....                                | 13 |
| 2.2.1.1 | Théorie et instrument .....  | 14 |
| 2.2.1.2 | Énergie de liaison .....   | 17 |
| 2.2.2   | Analyse d'une feuille de papier .....  | 19 |
| 2.2.2.1 | Blindage électronique du carbone .....   | 19 |
| 2.2.2.2 | Ratio oxygène/carbone .....  | 21 |
| 2.2.2.3 | Détermination quantitative de la lignine et des extractibles en surface de la fibre..... | 22 |
| 2.2.2.4 | Détermination quantitative de l'azote en surface de la fibre.....                        | 23 |
| 2.3     | Potentiel de surface .....   | 23 |
| 2.3.1   | Forces électrostatiques.....   | 26 |
| 2.4     | Force de liaison dans la feuille de papier.....  | 29 |
| 2.4.1   | Liaison interfibre.....  | 29 |
| 2.4.1.1 | Liaison hydrogène .....  | 29 |
| 2.4.1.2 | Forces de Van der Waals.....   | 30 |
| 2.4.2   | Influence des liaisons interfibres sur les propriétés de force .....                     | 31 |
|         | Chapitre 3 - Modification chimique de la surface de la fibre.....                        | 32 |
| 3.1     | Diminution de la charge de surface par l'utilisation d'additifs cationiques. ....        | 32 |
| 3.2     | Greffage de groupement fonctionnel cationique à la surface de la cellulose. ....         | 36 |
| 3.2.1   | Différents types de pâte cationiques. ....   | 37 |
| 3.3     | Greffage par réaction avec un sel d'amine quaternaire.....                               | 38 |
| 3.3.1   | Mécanisme de réaction. ....  | 39 |
| 3.3.2   | Noircissement alcalin.....   | 40 |
| 3.3.3   | Réaction de blanchiment oxydant.....   | 41 |
| 3.3.4   | Utilisation du percarbonate de sodium .....  | 44 |
|         | Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales .....  | 45 |
| 4.1     | Réaction de greffage et de blanchiment.....  | 45 |
| 4.1.1   | Méthode utilisant un mélangeur Hobart .....  | 45 |
| 4.1.2   | Plans d'expériences. ....  | 45 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 4.1.2.1 | Plan d'expérience du type composite centré .....   | 46  |
| 4.1.2.2 | Algorithme D-Optimal .....   | 47  |
| 4.1.2.3 | Design de mélange .....  | 48  |
| 4.1.2.4 | Design mixte .....   | 48  |
| 4.2     | Paramètres mesurés.....  | 48  |
| 4.2.1   | Mesure du degré de cationisation .....   | 49  |
| 4.2.1.1 | Mesure de l'azote total .....  | 49  |
| 4.2.1.2 | Mesure de la charge cationique de surface (CCS) .....                                    | 50  |
| 4.2.1.3 | Mesure de la demande cationique de la surface (DCS) .....                                | 52  |
| 4.2.1.4 | Mesure de l'azote total en surface par spectroscopie photoélectronique par rayon X. .... | 53  |
| 4.2.2   | Mesure des forces physiques de la feuille de papier.....                                 | 53  |
| 4.2.3   | Mesure des propriétés optiques de la feuille de papier .....                             | 53  |
| 4.3     | Évaluation de la rétention de pigment et de fine.....                                    | 54  |
|         | Chapitre 5 - Résultats et Discussion.....  | 55  |
| 5.1     | Cationisation à moyenne consistance .....  | 55  |
| 5.1.1   | Réaction de cationisation à moyenne consistance .....                                    | 55  |
| 5.1.1.1 | DOE-01 .....   | 55  |
| 5.1.1.2 | DOE-02 .....   | 68  |
| 5.1.1.3 | DOE-03 .....   | 81  |
| 5.1.2   | Influence sur les propriétés optiques et physiques.....                                  | 92  |
| 5.1.2.1 | DOE-01-02 .....  | 92  |
| 5.1.2.2 | DOE-03 .....   | 104 |
| 5.1.2.3 | DOE-04. ....   | 113 |
| 5.1.3   | Cationisation et blanchiment .....   | 120 |
| 5.2     | Cationisation à haute consistance .....  | 131 |
| 5.2.1   | DOE-06.....  | 131 |
| 5.2.1.1 | Influence sur les propriétés chimiques. ....   | 133 |
| 5.2.1.2 | Influence sur les propriétés optiques et de force. ....                                  | 138 |
| 5.2.1.3 | Optimisation des propriétés chimiques, optique et de force.....                          | 148 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 5.2.2   | Étude de la composition de surface de la fibre cationique et du rôle des agents chimiques ..... | 150 |
| 5.2.2.1 | Influence des agents chimiques sur les propriétés chimiques et physiques.....                   | 151 |
| 5.2.2.2 | Analyse de la chimie de surface par XPS.....  | 157 |
| 5.2.3   | Influence sur la rétention. ....  | 162 |
|         | Chapitre 6 - Conclusion .....   | 179 |
|         | Annexe 1 .....  | 185 |
|         | Annexe 2 .....  | 188 |
|         | Bibliographie.....  | 193 |

## Liste des Figures

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1  | Micrographie d'une pâte Kraft et PTM d'épinette.....                                     | 3  |
| Figure 1.2  | Flocculation et rétention des flocs dans le matelas fibreux. ....                        | 5  |
| Figure 1.3  | Coagulation et rétention des petites particules dans le matelas fibreux. ....            | 6  |
| Figure 1.4  | Rétention en présence de fibres contenant des charges cationiques. ....                  | 6  |
| Figure 2.1  | Un enchaînement de n unités de cellobiose compose la cellulose. ....                     | 9  |
| Figure 2.2  | Exemple d'hémicelluloses. ....   | 10 |
| Figure 2.3  | Unités qui constituent la lignine.....   | 11 |
| Figure 2.4  | Structure modèle pour la lignine de bois mou selon Freudenberg. ....                     | 11 |
| Figure 2.5  | Principe de base en XPS .....  | 15 |
| Figure 2.6  | Procédé photoélectronique et électronique Auger.....                                     | 15 |
| Figure 2.7  | Appareil XPS typique.....  | 16 |
| Figure 2.8  | Spectre typique de la cellulose et de la lignine. ....                                   | 20 |
| Figure 2.9  | Spectre typique des pâtes mécaniques.....  | 20 |
| Figure 2.10 | Double couche électronique.....  | 25 |
| Figure 2.11 | Potentiel selon la distance .....  | 25 |
| Figure 2.12 | Énergie d'interaction entre les particules. ....   | 28 |
| Figure 2.13 | Liaison hydrogène intra et inter moléculaire.....  | 30 |
| Figure 3.1  | Structure chimique de la cellulose, amylose et amylopectine.....                         | 33 |
| Figure 3.2  | Principaux coagulants utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers. ....               | 35 |
| Figure 3.3  | Polyacrylamide cationique largement utilisé dans l'industrie.....                        | 35 |
| Figure 3.4  | Structure chimique du chlorure de 2,3-époxy-propyle-triméthyl ammonium. ....             | 37 |
| Figure 3.5  | Différentes méthodes de cationisation. ....  | 38 |
| Figure 3.6  | Réaction de cationisation .....  | 39 |
| Figure 3.7  | Réactions de noircissement en milieu alcalin. ....                                       | 41 |
| Figure 3.8  | Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures. .... | 42 |
| Figure 4.1  | Plan d'expérience de type composite centré. ....   | 47 |
| Figure 4.2  | Combustion catalytique O <sub>2</sub> /Pt. ....  | 50 |
| Figure 4.3  | Taux de dissociation des groupements chimiques de la fibre. ....                         | 51 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figure 4.4  | Analyseur de particule Mütek PCD-02.....  | 51 |
| Figure 4.5  | Analyseur potentiel $\zeta$ Mütek PSZ-03.....   | 52 |
| Figure 4.6  | Appareil de drainage dynamique traditionnel .....   | 54 |
| Figure 5.1  | Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour l'azote ajouté et le DOE-01.....                   | 58 |
| Figure 5.2  | Diagramme de Pareto standardisé pour l'azote ajouté du DOE-01.....  | 59 |
| Figure 5.3  | Effets principaux pour l'azote ajouté du DOE-01.....  | 60 |
| Figure 5.4  | Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour la charge cationique de surface du DOE-01. ....    | 61 |
| Figure 5.5  | Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-01.....                         | 62 |
| Figure 5.6  | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-01 .....                                      | 63 |
| Figure 5.7  | Interaction pour la charge cationique de surface du DOE-01 .....  | 63 |
| Figure 5.8  | Réponse de surface pour la charge cationique de surface du DOE-01. ....                                     | 64 |
| Figure 5.9  | Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour la demande cationique de surface du DOE-01. ....   | 66 |
| Figure 5.10 | Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-01.....                        | 66 |
| Figure 5.11 | Effets principaux de la demande cationique de surface du DOE-01....   | 67 |
| Figure 5.12 | Réponse de surface pour la demande cationique du DOE-01.....  | 67 |
| Figure 5.13 | Espace expérimental des DOE-01 et DOE-02. ....  | 69 |
| Figure 5.14 | Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour l'azote ajouté du DOE-01-02. ....                  | 71 |
| Figure 5.15 | Diagramme de Pareto standardisé pour l'azote ajouté du DOE-01-02. ....                                      | 72 |
| Figure 5.16 | Effets principaux pour l'azote ajouté du DOE-01-02 .....  | 73 |
| Figure 5.17 | Diagramme d'interaction de l'azote ajouté du DOE-01-02 .....  | 73 |
| Figure 5.18 | Réponse de surface pour l'azote ajouté du DOE-01-02. ....   | 74 |
| Figure 5.19 | Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour la charge cationique de surface du DOE-01-02. .... | 75 |
| Figure 5.20 | Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-01-02. ....                     | 76 |
| Figure 5.21 | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-01-02 .....                                   | 77 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 5.22 | Réponse de surface pour la charge cationique du DOE-01-02 .....  | 77 |
| Figure 5.23 | Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la demande cationique de surface du DOE-01-02..... | 78 |
| Figure 5.24 | Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-01-02. ....                   | 79 |
| Figure 5.25 | Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-01-02. ....                                 | 80 |
| Figure 5.26 | Réponse de surface pour la demande cationique du DOE-01-02.....  | 81 |
| Figure 5.27 | Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la charge cationique de surface du DOE-03. ....    | 85 |
| Figure 5.28 | Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-03.....                        | 86 |
| Figure 5.29 | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-03....                                       | 86 |
| Figure 5.30 | Réponse de surface pour la charge cationique de surface du DOE-03. ....                                    | 88 |
| Figure 5.31 | Température et temps de réaction optimal en fonction du dosage de CEPTMA. ....                             | 89 |
| Figure 5.32 | Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la demande cationique de surface du DOE-03. ....   | 89 |
| Figure 5.33 | Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-03.....                       | 91 |
| Figure 5.34 | Diagramme de l'effet du dosage de CEPTMA sur la demande cationique de surface pour le DOE-03. ....         | 91 |
| Figure 5.35 | Diagramme de Pareto standardisé pour le bouffant du DOE-01-02. ....  | 94 |
| Figure 5.36 | Effets principaux pour le bouffant du DOE-01-02.....   | 94 |
| Figure 5.37 | Interaction pour le bouffant du DOE-01-02.....   | 95 |
| Figure 5.38 | Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-01-02. ....  | 95 |
| Figure 5.39 | Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-01-02. ....  | 96 |
| Figure 5.40 | Interaction pour le Scott Bond du DOE-01-02.....   | 96 |
| Figure 5.41 | Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-01-02. ....   | 97 |
| Figure 5.42 | Effets principaux pour l'éclatement du DOE-01-02. ....   | 97 |
| Figure 5.43 | Interaction pour l'éclatement du DOE-01-02.....  | 98 |
| Figure 5.44 | Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture du DOE-01-02. ....   | 99 |
| Figure 5.45 | Effets principaux pour la longueur de rupture du DOE-01-02.....  | 99 |
| Figure 5.46 | Interaction pour la longueur de rupture du DOE-01-02. ....   | 99 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figure 5.47 | Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-01-02.....                                | 100 |
| Figure 5.48 | Effets principaux pour la Déchirure du DOE-01-02.....                                  | 100 |
| Figure 5.49 | Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-01-02.....                                | 101 |
| Figure 5.50 | Effets principaux pour la Blancheur du DOE-01-02.....                                  | 102 |
| Figure 5.51 | Interaction pour la blancheur du DOE-01-02.....  | 102 |
| Figure 5.52 | Diagramme de Pareto pour le bouffant du DOE-03.....                                    | 105 |
| Figure 5.53 | Effets principaux pour le bouffant du DOE-03.....                                      | 106 |
| Figure 5.54 | Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-03.....                                  | 106 |
| Figure 5.55 | Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-03.....                                    | 107 |
| Figure 5.56 | Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-03.....                                   | 107 |
| Figure 5.57 | Effets principaux pour l'éclatement du DOE-03.....                                     | 108 |
| Figure 5.58 | Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-03.....                                   | 108 |
| Figure 5.59 | Effets principaux pour la déchirure du DOE-03.....                                     | 109 |
| Figure 5.60 | Interaction pour la déchirure du DOE-03.....   | 110 |
| Figure 5.61 | Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-03.....                                   | 110 |
| Figure 5.62 | Effets principaux pour la blancheur du DOE-03.....                                     | 111 |
| Figure 5.63 | Diagramme de Pareto pour la charge de surface du DOE-04.....                           | 116 |
| Figure 5.64 | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-04...                    | 117 |
| Figure 5.65 | Diagramme de Pareto pour la demande cationique de surface du DOE-04.....               | 117 |
| Figure 5.66 | Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-04.....                 | 118 |
| Figure 5.67 | Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-04.....                                   | 118 |
| Figure 5.68 | Effets principaux pour la blancheur du DOE-04.....                                     | 119 |
| Figure 5.69 | Diagramme de Pareto pour la charge cationique de surface du DOE-05.....                | 123 |
| Figure 5.70 | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-05...                    | 123 |
| Figure 5.71 | Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-05.....                                   | 124 |
| Figure 5.72 | Effets principaux pour la blancheur du DOE-05.....                                     | 124 |
| Figure 5.73 | Optimisation de la blancheur et de la charge cationique de surface pour le DOE-05..... | 125 |
| Figure 5.74 | Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-05.....                                  | 126 |
| Figure 5.75 | Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-05.....                                    | 127 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Figure 5.76  | Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-05 .....                          | 127 |
| Figure 5.77  | Effets principaux pour l'éclatement du DOE-05.....                             | 128 |
| Figure 5.78  | Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-05. ....                          | 129 |
| Figure 5.79  | Effets principaux pour la déchirure du DOE-05. ....                            | 129 |
| Figure 5.80  | Diagramme de Pareto pour la charge cationique de surface du<br>DOE-06. ....    | 134 |
| Figure 5.81  | Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-06...            | 135 |
| Figure 5.82  | Diagramme d'interaction de la charge cationique de surface du<br>DOE-06. ....  | 135 |
| Figure 5.83  | Diagramme de Pareto pour la demande cationique de surface du<br>DOE-06. ....   | 136 |
| Figure 5.84  | Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-<br>06. ....    | 137 |
| Figure 5.85  | Diagramme d'interaction de la demande cationique de surface du<br>DOE-06. .... | 137 |
| Figure 5.86  | Diagramme de Pareto pour la Blancheur du DOE-06.....                           | 138 |
| Figure 5.87  | Effets principaux pour la Blancheur du DOE-06.....                             | 139 |
| Figure 5.88  | Diagramme d'interaction de la Blancheur du DOE-06.....                         | 140 |
| Figure 5.89  | Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-06. ....                         | 140 |
| Figure 5.90  | Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-06. ....                           | 141 |
| Figure 5.91  | Diagramme d'interaction du Scott Bond du DOE-06. ....                          | 142 |
| Figure 5.92  | Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-06. ....                          | 142 |
| Figure 5.93  | Effets principaux pour l'éclatement du DOE-06.....                             | 143 |
| Figure 5.94  | Diagramme d'interaction de l'éclatement du DOE-06.....                         | 144 |
| Figure 5.95  | Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture du DOE-06.....                 | 144 |
| Figure 5.96  | Effets principaux pour la longueur de rupture du DOE-06.....                   | 145 |
| Figure 5.97  | Diagramme d'interaction de la longueur de rupture du DOE-06.....               | 145 |
| Figure 5.98  | Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-06. ....                          | 146 |
| Figure 5.99  | Effets principaux pour la déchirure du DOE-06. ....                            | 147 |
| Figure 5.100 | Diagramme d'interaction de la déchirure du DOE-06. ....                        | 147 |
| Figure 5.101 | Charge cationique de surface pour le DOE-07.....                               | 152 |
| Figure 5.102 | Blancheur pour le DOE-07.....  | 153 |
| Figure 5.103 | Demande cationique de surface pour le DOE-07.....                              | 154 |
| Figure 5.104 | Scott Bond pour le DOE-07. ....  | 154 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Figure 5.105 | Éclatement pour le DOE-07.....                                     | 155 |
| Figure 5.106 | Longueur de rupture pour le DOE-07.....                            | 156 |
| Figure 5.107 | Déchirure pour le DOE-07.....                                      | 157 |
| Figure 5.108 | Analyse des pics du carbone pour le DOE-07.....                    | 159 |
| Figure 5.109 | Analyse du pic de l'oxygène pour le DOE-07.....                    | 160 |
| Figure 5.110 | Analyse des pics de l'azote pour le DOE-07.....                    | 160 |
| Figure 5.111 | Charge cationique de surface en fonction du % atomique de N2. .... | 161 |
| Figure 5.112 | Ratio No/Nc pour le DOE-07.....                                    | 161 |
| Figure 5.113 | Observations en fonction des prédictions pour la RPPT du DOE-08.   | 165 |
| Figure 5.114 | Observations en fonction des prédictions pour la RPPP du DOE-08.   | 165 |
| Figure 5.115 | Observations en fonction des prédictions pour la RPPF du DOE-08.   | 166 |
| Figure 5.116 | Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=0. ....                 | 167 |
| Figure 5.117 | Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=45. ....                | 168 |
| Figure 5.118 | Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=90. ....                | 168 |
| Figure 5.119 | Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=0. ....                 | 169 |
| Figure 5.120 | Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=42,5. ....              | 169 |
| Figure 5.121 | Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=85. ....                | 170 |
| Figure 5.122 | Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=0. ....                 | 170 |
| Figure 5.123 | Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=35. ....                | 171 |
| Figure 5.124 | Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=70. ....                | 171 |
| Figure 5.125 | RPPP du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 173 |
| Figure 5.126 | RPPF du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 173 |
| Figure 5.127 | RPPT du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère. ..   | 174 |
| Figure 5.128 | RPPP du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 174 |
| Figure 5.129 | RPPF du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 175 |
| Figure 5.130 | RPPT du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère. ..   | 175 |
| Figure 5.131 | RPPP du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 176 |
| Figure 5.132 | RPPF du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère....   | 177 |
| Figure 5.133 | RPPT du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère. ..   | 177 |

## Liste des tableaux

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tableau 1.1  | Caractéristiques des pâtes mécaniques et chimiques. ....                   | 3   |
| Tableau 2.1  | Énergie de liaisons des éléments d'intérêts du papier en eV. ....          | 17  |
| Tableau 2.2  | Effet du blindage chimique. ....   | 18  |
| Tableau 4.1  | Résumé des plans d'expériences utilisés.....                               | 46  |
| Tableau 5.1  | Variables et niveau du DOE-01. ....  | 56  |
| Tableau 5.2  | Essais du DOE-01. ....   | 56  |
| Tableau 5.3  | Résultats des tests chimiques DOE-01.....                                  | 57  |
| Tableau 5.4  | Analyse de variance de l'azote ajouté du DOE-01.....                       | 58  |
| Tableau 5.5  | Analyse de variance de la charge cationique de surface du DOE-01....       | 61  |
| Tableau 5.6  | Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-01. ....    | 65  |
| Tableau 5.7  | Variables et niveau du DOE-02. ....  | 68  |
| Tableau 5.8  | Essais du DOE-02. ....   | 69  |
| Tableau 5.9  | Résultats des tests chimiques DOE-02.....                                  | 70  |
| Tableau 5.10 | Analyse de variance de l'azote ajouté du DOE-01-02. ....                   | 71  |
| Tableau 5.11 | Analyse de variance de la charge de surface du DOE-01-02. ....             | 75  |
| Tableau 5.12 | Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-01-02. .... | 78  |
| Tableau 5.13 | Essais du DOE-03. ....   | 82  |
| Tableau 5.14 | Résultats des tests chimiques du DOE-03.....                               | 83  |
| Tableau 5.15 | Analyse de variance de la charge cationique de surface du DOE-03....       | 84  |
| Tableau 5.16 | Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-03. ....    | 90  |
| Tableau 5.17 | Propriétés physiques et optiques pour le DOE-01-02. ....                   | 93  |
| Tableau 5.18 | Conditions optimales pour le DOE-01-02.....                                | 103 |
| Tableau 5.19 | Propriétés physiques et optiques pour le DOE-03. ....                      | 104 |
| Tableau 5.20 | Conditions optimales pour le DOE-03.....                                   | 112 |
| Tableau 5.21 | Variables et niveau du DOE-04. ....  | 113 |
| Tableau 5.22 | Essais du DOE-04. ....   | 114 |
| Tableau 5.23 | Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE-04.....            | 116 |
| Tableau 5.24 | Conditions optimales pour le DOE-04.....                                   | 119 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Tableau 5.25 | Variables et niveau du DOE-05. ....  | 120 |
| Tableau 5.26 | Essais du DOE-05. ....   | 121 |
| Tableau 5.27 | Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE -05. ....                          | 122 |
| Tableau 5.28 | Conditions optimales pour le DOE-05. ....  | 130 |
| Tableau 5.29 | Variables et niveau du DOE-06. ....  | 132 |
| Tableau 5.30 | Essais du DOE-06. ....   | 132 |
| Tableau 5.31 | Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE -06. ....                          | 133 |
| Tableau 5.32 | Influence des variables du DOE-06 sur les propriétés chimiques, optiques et de force. .... | 148 |
| Tableau 5.33 | Conditions optimales pour le DOE-06. ....  | 149 |
| Tableau 5.34 | Conditions de réaction et propriétés chimiques, optiques et de forces pour le DOE-07. .... | 151 |
| Tableau 5.35 | Résultats extraits des spectres XPS pour le DOE-07. ....                                   | 158 |
| Tableau 5.36 | Paramètres et niveaux du DOE-08. ....  | 162 |
| Tableau 5.37 | Descriptions des polyacrylamides utilisés au DOE-08. ....                                  | 163 |
| Tableau 5.38 | Essais du DOE-08 .....   | 164 |

## Liste des équations

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Équation 1-1  | RPP = 100(ConsCA-ConsFT)/ConsCA.....   | 4  |
| Équation 2-1  | KEe = 0,5mv <sup>2</sup> – hv - KEB.....   | 14 |
| Équation 2-2  | No/Nc = O/(C1+C2+C3+C4).....   | 21 |
| Équation 2-3  | $\phi_{\text{extractible}} = (N_o/N_c \text{ avant ext} - N_o/N_c \text{ après ext}) / (N_o/N_c \text{ extractibles} - N_o/N_c \text{ après ext})$ ..... | 22 |
| Équation 2-4  | $\phi_{\text{lignine}} = (N_o/N_c \text{ pâte} - N_o/N_c \text{ pâte sans lignine}) / (N_o/N_c \text{ lignine} - N_o/N_c \text{ pâte})$ .....            | 22 |
| Équation 2-5  | $\sigma_{\text{Fibre}} = F/S([Fibre-OH_2^+] + [Fibre-O-R-N^+(R')_3] - [Fibre-O^-] - [Fibre-COO^-])$ .....  | 23 |
| Équation 2-6  | $\sigma_{\text{Fibre}} = \epsilon \epsilon_0 K \Psi_0$ .....   | 24 |
| Équation 2-7  | $\kappa = (2 F^2 I 10^3 / \epsilon \epsilon_0 R T)^{1/2}$ .....  | 24 |
| Équation 2-8  | $\Psi = \Psi_0 e^{-Kx}$ .....  | 26 |
| Équation 2-9  | $V_r = 4\pi \epsilon a^2 \Psi_0^2 \alpha e^{(-KH_0)/(2a+H_0)}$ .....   | 26 |
| Équation 2-10 | $V_A = -AR/12h$ .....  | 27 |
| Équation 2-11 | $V_T = V_R + V_A$ .....  | 28 |
| Équation 3-1  | $H_2O_2 \rightarrow OOH^- + H^+$ .....   | 42 |
| Équation 3-2  | $H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH^+$ .....   | 42 |
| Équation 3-3  | $H_2O_2 \rightarrow OOH\bullet + H\bullet$ .....   | 42 |
| Équation 3-4  | $H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + OH\bullet$ .....   | 42 |
| Équation 3-5  | $H_2O_2 + OH^- \rightarrow OOH^- + H_2O$ .....   | 43 |
| Équation 3-6  | $H_2O_2 + OOH^- \rightarrow OH^- + O_2\uparrow + H_2O$ .....   | 43 |
| Équation 3-7  | $2 Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 + H_2O \rightarrow 2 Na_2CO_3 + 3 H_2O_2$ .....  | 44 |
| Équation 4-1  | $ X'X $ .....  | 47 |

## Liste des abréviations

|         |   |
|---------|---|
| $\zeta$ | Potentiel Zêta                                    |
| CEPTMA  | Chlorure de 2,3-époxy-propyl-Triméthyl d'ammonium |
| ConsCA  | Consistance de la caisse d'arrivée                |
| ConsFT  | Consistance de la fosse sous toile                |
| PTM     | Pâte thermomécanique                              |
| RPP     | Rétention première passe                          |
| RPPF    | Rétention première passe fibres                   |
| RPPff   | Rétention première passe fibres fines             |
| RPPP    | Rétention première passe pigment                  |
| RPPT    | Rétention première passe totale                   |
| CCS     | Charge cationique de surface                      |
| DCS     | Demande cationique de surface                     |
| PTMBC   | Pâte thermomécanique blanchie et cationisée       |

## **Chapitre 1 - Introduction**

Le procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM) est aujourd’hui le procédé de mise en pâte mécanique par raffineur le plus répandu à travers l’industrie papetière [1]. Elle est utilisée principalement dans la production de papier journal, de papiers super calandrés de pâte mécanique ainsi que dans la production de papier couché de pâte mécanique. La modification de la chimie de surface de cette pâte thermomécanique permettra d’améliorer la rétention des fines et des pigments ainsi que les propriétés de force de la feuille de papier.

La modification chimique de la fibre se fera via une réaction d’éthérification d’un sel d’amine quaternaire sur les groupements hydroxyles de la fibre en présence d’alcali. Il est donc question, dans le cadre du présent projet, d’un greffage de groupement cationique sur la fibre par un lien covalent. Ce type de liaison est pratiquement irréversible contrairement à l’ajout d’alun ou de polymère cationique qui se fixe via des liens ioniques qui sont beaucoup plus faible.

Ce type de réaction est employé de façon courante pour la production d’amidon cationique [2]. Le procédé fut également employé dans l’industrie du textile afin de rendre le coton plus performant dans l’adsorption des colorants anioniques [3]. Schempp et coll. [4] ont cationisé des fibres de pâte chimique. Leurs études démontrent que le greffage d’amine quaternaire augmente la rétention de fines ainsi que les forces physiques de la feuille.

L’utilisation de cette réaction sur des fibres de pâte thermomécanique représente un défi d’autant plus important puisque contrairement aux pâtes chimiques les pâtes mécaniques sont très sensibles au noircissement alcalin [5] et a moins de groupement hydroxyles disponibles en surface de la fibre par la présence d’extractibles et de lignine [6] qui, par leurs structures chimiques, en contiennent beaucoup moins.

## 1.1 Problématique

Les différences majeures entre la pâte thermomécanique et la pâte Kraft ont pour conséquences de rendre difficile le remplacement de la totalité de la pâte Kraft dans la production de papier spécialisé de pâte mécanique. La pâte Kraft permet d'obtenir une force supérieure dans la feuille de papier principalement par sa longueur de fibre supérieure et sa charge anionique peu élevée comparativement à la pâte thermomécanique. La pâte thermomécanique, quoique beaucoup moins dispendieuses, par ces propriétés intrinsèques de la fibre, sa rétention plus difficile sur la machine ainsi que sa sensibilité au noircissement alcalin empêchent une plus grande substitution de la pâte Kraft. Le greffage d'amine quaternaire en surface a pour but de compenser certaines de ces différences.

### 1.1.1 Caractéristiques physiques et chimiques de la pâte thermomécanique

Le procédé de mise en pâte a une influence directe sur les propriétés de cette dernière. Pour cette étude, nous nous attarderons principalement sur les propriétés de surface de cette fibre. Le Tableau 1.1 nous présente les principales caractéristiques de la pâte mécanique en comparaison à la pâte chimique [7].

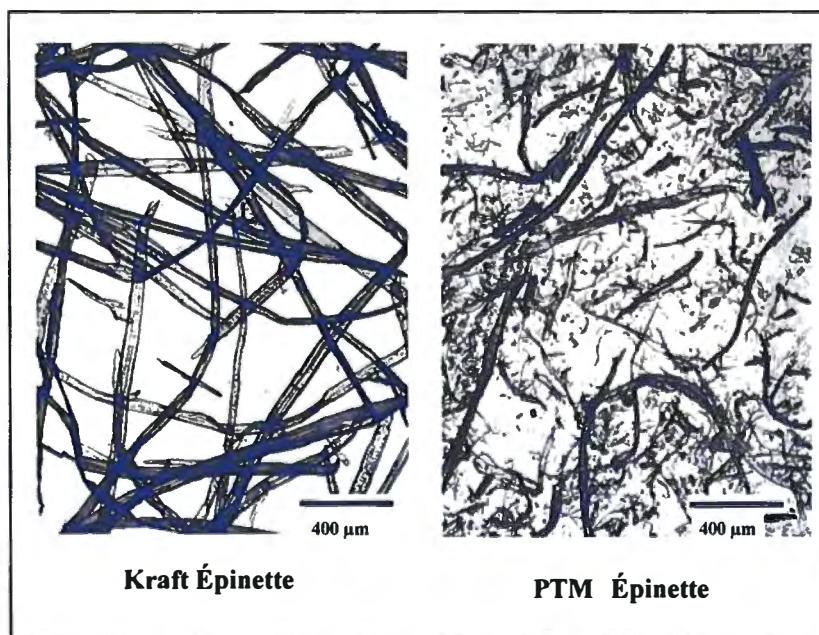
On remarque que les fibres de pâte thermomécanique ont une charge anionique élevée, un caractère hydrophobe ainsi qu'une surface spécifique élevée. Ces propriétés de la fibre rendent plus difficile la rétention de fines et de pigments lors du procédé de fabrication du papier en plus de nuire à la formation de liens interfibres essentiel au développement de la force de la feuille de papier.

Les fibres sont plus courtes, plus rigides et plus grossières comparativement à la pâte chimique. Les fines ont une forme plutôt lamellaire comparativement aux fines fibrillaires de la pâte chimique. Le contenu en fines est plus élevé. Le degré de collapse est également moins important pour les fibres de pâte thermomécanique. La Figure 1.1

nous montrent des micrographies des fibres de pâte chimique et de pâte thermomécanique [7].

**Tableau 1.1 Caractéristiques des pâtes mécaniques et chimiques.**

| Propriétés                      | Pâtes mécaniques          | Pâte chimique        |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Rendement                       | Élevé                     | Bas                  |
| Lignine                         | Élevé                     | Bas                  |
| Hémicelluloses                  | Élevé                     | Bas                  |
| Degré de polymérisation         | Élevé pour la cellulose   | Élevé                |
| Charge en suspension            | Fortement anionique       | Légèrement anionique |
| Affinité pour l'eau             | Hydrophobique             | Hydrophile           |
| Fibre longue par unité de masse | Peu                       | Beaucoup             |
| Surface spécifique              | Élevé                     | Bas                  |
| Contenu en fines                | Élevé                     | Bas                  |
| Fines:                          | Lamellaire                | Fibrillaire          |
| Fibres:                         | Rigide, grossière, droite | mince, courbé        |



**Figure 1.1 Micrographie d'une pâte Kraft et PTM d'épinette.**

Ces propriétés physiques de la fibre ont pour conséquence de réduire la force de la feuille de papier et de réduire l'aptitude à former des liens interfibres. La cationisation de la fibre devrait permettre de diminuer la charge fortement anionique de la fibre de pâte thermomécanique ainsi que de la rendre moins hydrophobique. Cette cationisation permet donc d'obtenir des fibres dont la charge et l'affinité pour l'eau se rapprocheraient des caractéristiques de la pâte Kraft.

### **1.1.2 Rétention des pigments et des fines**

La rétention première passe d'une machine à papier est défini, selon Gess [8], comme étant la consistance de la caisse d'arrivée (ConsCA) moins la consistance de la fosse sous toile (ConsFT) divisée par la consistance de la caisse d'arrivée. On calcule la rétention première passe (RPP) selon l'équation 1-1.

Équation 1-1

$$\text{RPP} = 100(\text{ConsCA}-\text{ConsFT})/\text{ConsCA}$$

L'équation 1-1 lorsque l'on utilise la consistance de tout le fourni de la caisse d'arrivée et de la fosse sous toile. On peut également utiliser la concentration d'une seule composante du fourni [8] et ainsi calculer, par exemple, la RPP des fibres seulement (RPPF), des fines (RPPff) ou des pigments (RPPP).

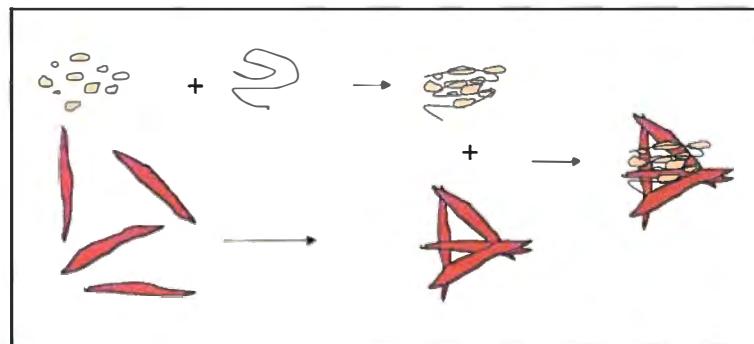
La rétention première passe d'une machine à papier est influencée mécaniquement par [9]:

- la dimension des particules à être retenues.
- la dimension des pores de la toile de la machine.
- la grosseur des pores du matelas fibreux lors de sa formation.
- la vitesse à laquelle le matelas fibreux est formé.
- le poids de base du papier produit.

- les méthodes de drainage utilisées (lame, rouleau, double toile, caisse aspirante, etc.).

Ces derniers facteurs sont malheureusement difficilement modifiables pour une machine à papier existante. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des stratégies chimiques afin d'améliorer la RPP d'une machine à papier. Les principales stratégies chimiques les plus utilisées sont [9]:

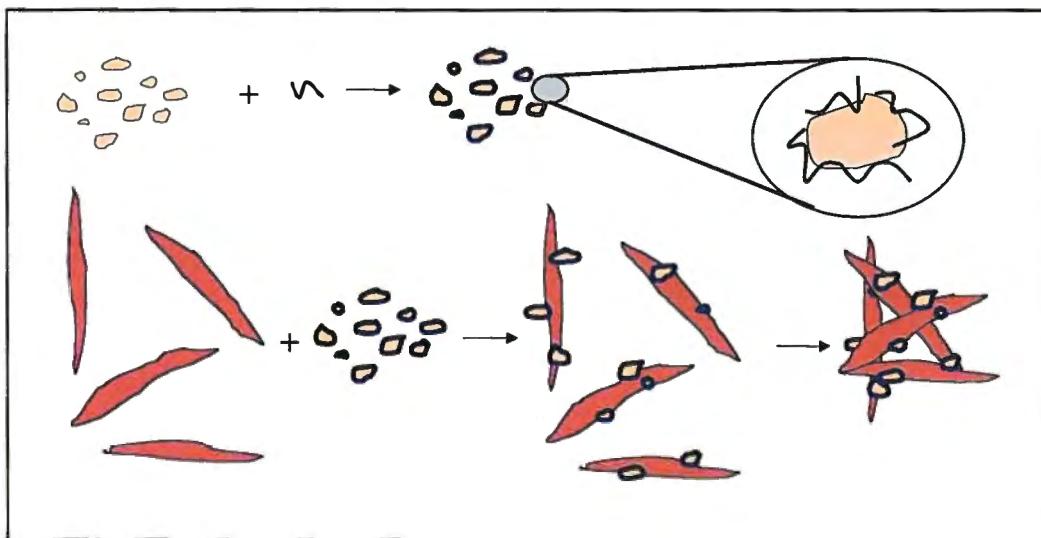
- L'augmentation de la taille des petites particules par l'agglomération en macro particules ou flocs par le phénomène de flocculation et rétention dans les interstices du matelas fibreux (Figure 1.2). On utilise un polymère de haut poids moléculaire et de faibles densités de charge afin de floculer les particules.
- Le changement de l'ionicité, c'est à dire l'apparition d'ion sur la matière lignocellulosique, plus particulièrement sur les fines particules, permet de les attacher à des particules plus grosses, c'est ce que l'on appelle la coagulation. Dans ce cas-ci, on utilise un polymère de bas poids moléculaire et de haute densité de charge cationique comme le montre la Figure 1.3.



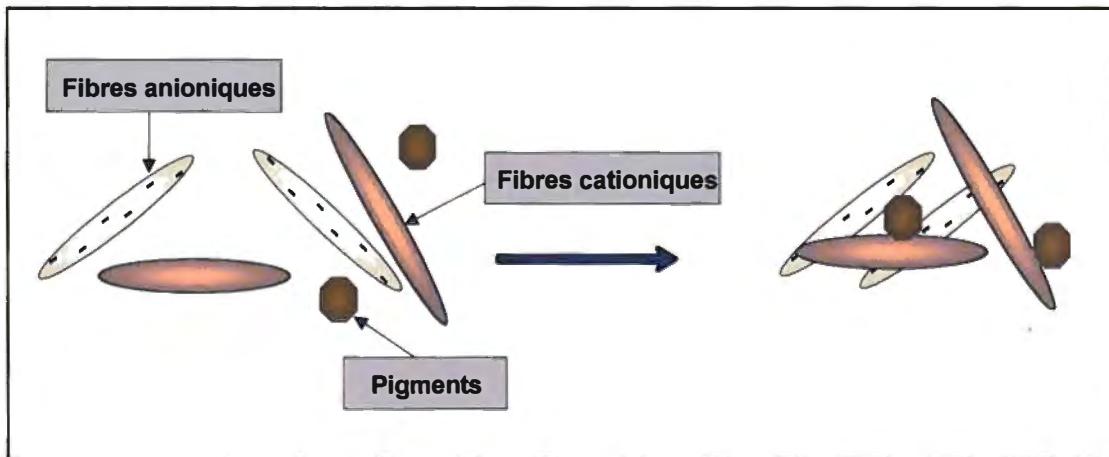
**Figure 1.2    Flocculation et rétention des flocs dans le matelas fibreux.**

La cationisation de la pâte thermomécanique peut être considérée comme une alternative à l'addition de polymère puisqu'elle permettrait de faciliter la coagulation ainsi que la

flocculation par la présence de charge cationique à la surface de la fibre comme nous le montre la Figure 1.4.



**Figure 1.3 Coagulation et rétention des petites particules dans le matelas fibreux.**



**Figure 1.4 Rétention en présence de fibres contenant des charges cationiques.**

Les fibres contenant des charges cationiques aident à lier les longues fibres entre elles et permettent également aux fines particules de se lier à leur surface.

### **1.1.3 Noircissement alcalin des pâtes mécaniques**

La réaction de greffage étant en milieu alcalin, une perte de blancheur sera donc inévitable pour une pâte thermomécanique [5]. Il sera donc nécessaire de blanchir la fibre après traitement ou d'additionner un agent de blanchiment efficace en milieu alcalin simultanément avec l'agent cationisant. Cette dernière stratégie permet d'utiliser l'alcali à la fois pour le blanchiment et la cationisation. Il risque d'y avoir compétition entre l'agent cationisant et l'agent de blanchiment pour la consommation de l'alcali. Il sera donc primordial d'étudier et d'optimiser adéquatement le procédé afin d'obtenir une pâte cationisée de blancheur acceptable.

## Chapitre 2 - Notions de chimie du bois et de surface

Le greffage de groupement cationique à la surface de la fibre aura un effet marqué sur la chimie de surface de cette dernière. La composition chimique de la surface se verra modifiée. Le potentiel de surface sera donc également modifié influençant ainsi les interactions fibre-fibre et fibre-pigment. De plus, les forces de liaison interfibres lors de la consolidation du matelas fibreux se verront influencées. Une bonne connaissance de la composition chimique du bois ainsi que de ces interactions est donc essentielle à la compréhension des phénomènes étudiés.

### 2.1 Composition chimique de la pâte thermomécanique.

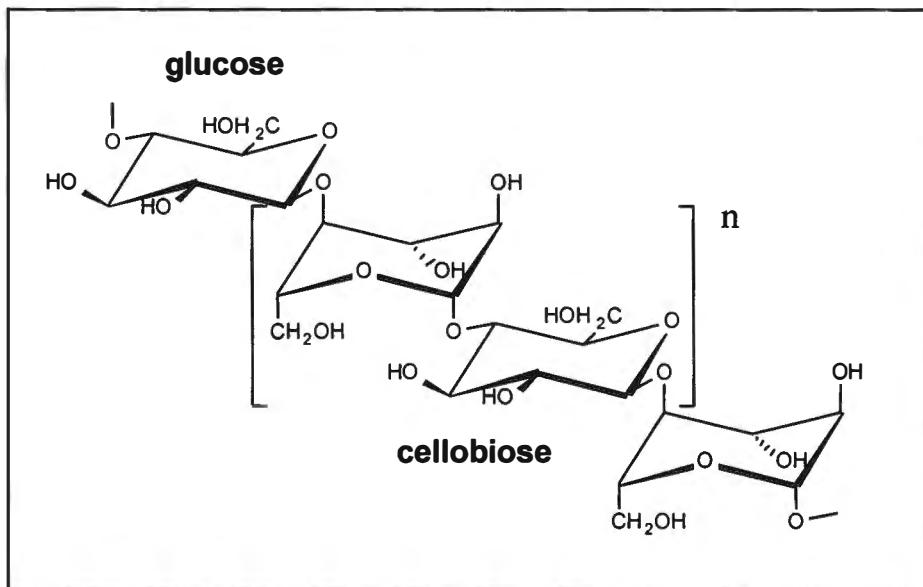
La composition chimique de la pâte thermomécanique écrue est très près de celle du bois. Le bois est constitué de trois éléments principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [10]. Le bois contient également de petites quantités de composantes telles que les acides résiniques et gras, des triglycérides, des stérols et des esters qui sont communément appelés extractibles par leurs aptitudes à être extraite par un solvant organique tel que l'acétone, l'éthanol et le dichlorométhane [10, 11, 12].

#### 2.1.1 Cellulose.

La cellulose est constituée d'unités d'anhydroglucose liées entre elles par des liens  $\beta$ -glycosidiques ce qui correspond à la structure du  $\beta$ -cellobiose (Figure 2.1). La valeur de n de la Figure 2.1 n'est pas connue avec précision, car les méthodes utilisées pour déterminer la masse moléculaire provoquent souvent une dégradation partielle des chaînes. Toutefois, n est estimé entre 4 000 et 15 000 unités cellobiose par chaîne.

La cellulose se place en strates pour former les microfibrilles. Lorsque les molécules sont bien ordonnées et forment un cristal, on est en présence de cellulose cristalline. Lorsque les molécules de cellulose sont désordonnées, on est en présence de cellulose amorphe. Ces zones amorphes sont responsables de la flexibilité, de l'allongement et du gonflement des fibres en présence d'un liquide polaire comme l'eau. Les réactions de la

cellulose sont celles qui sont caractéristiques des alcools puisque les groupements réactifs présents sur la cellulose sont des alcools primaires et secondaires. Les résineux contiennent environ 48 % de cellulose.

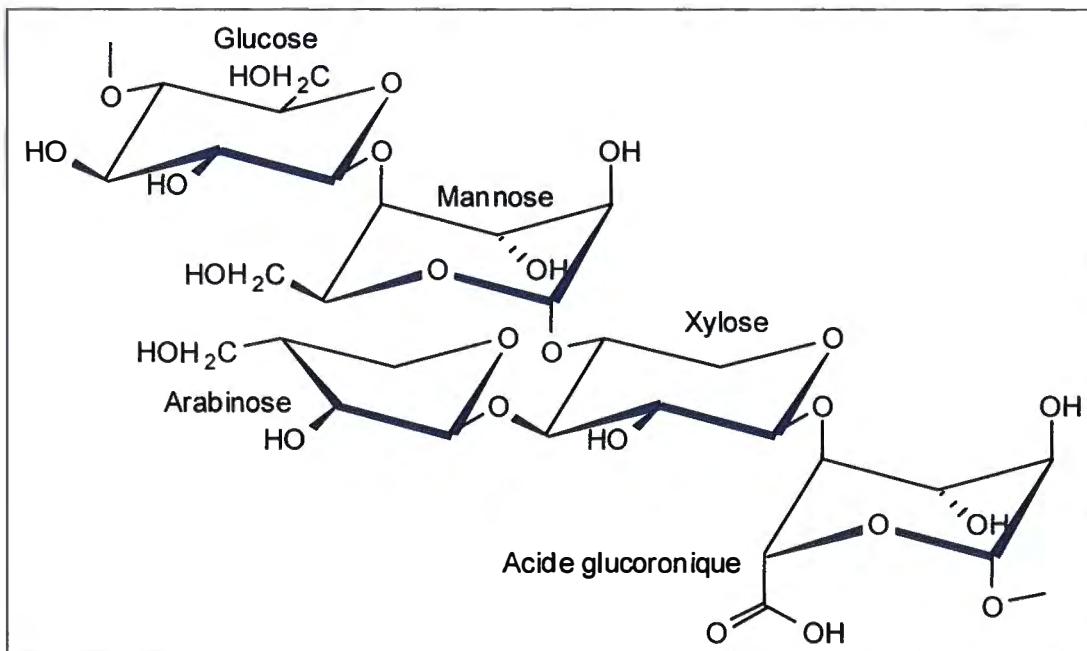


**Figure 2.1** Un enchaînement de n unités de cellobiose compose la cellulose.

### 2.1.2 Hémicelluloses.

Le rôle des hémicelluloses est de lier ensemble les différents feuillets de cellulose. Les hémicelluloses sont des polymères mixtes de pentoses, d'hexoses et d'acides uraniques qui peuvent être linéaires ou ramifiés comme on peut voir à la Figure 2.2. La Figure 2.2 représente différentes composantes et liaisons que l'on peut observer dans la structure des hémicelluloses.

De plus, les hexoses qui les composent possèdent une structure moins stable que le glucose en position chaise. La stabilité des pentoses est encore moins bonne, ce qui explique la plus grande fragilité chimique démontrée par les hémicelluloses. Ce sont des polymères ramifiés dont les degrés de polymérisation sont de l'ordre de quelques centaines (Figure 2.2). Les masses molaires sont plus faibles que pour la cellulose, de l'ordre de 3000 à 40000. Les hémicelluloses sont liées à la lignine et à la cellulose.



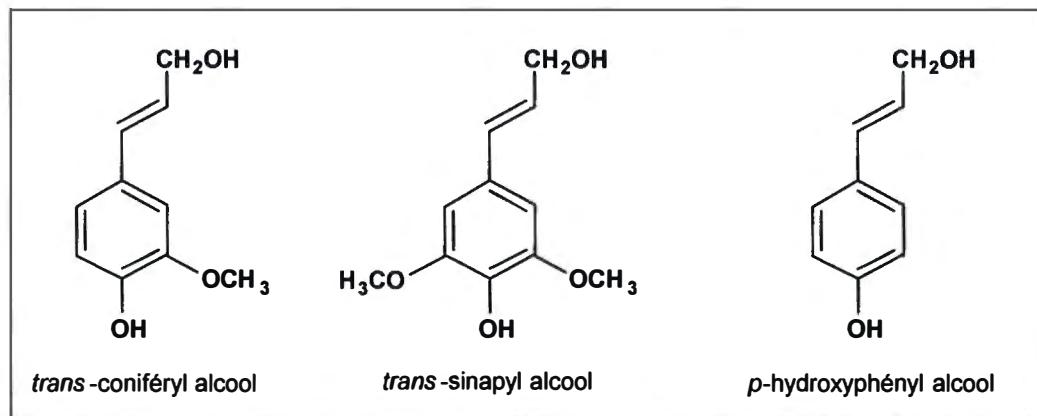
**Figure 2.2    Exemple d'hémicelluloses.**

Les groupements acides carboxyliques des hémicelluloses sont responsables des charges négatives que l'on retrouve dans une suspension fibreuse. Les résineux contiennent environ 21 % d'hémicelluloses, composées en majorité d'hexoses.

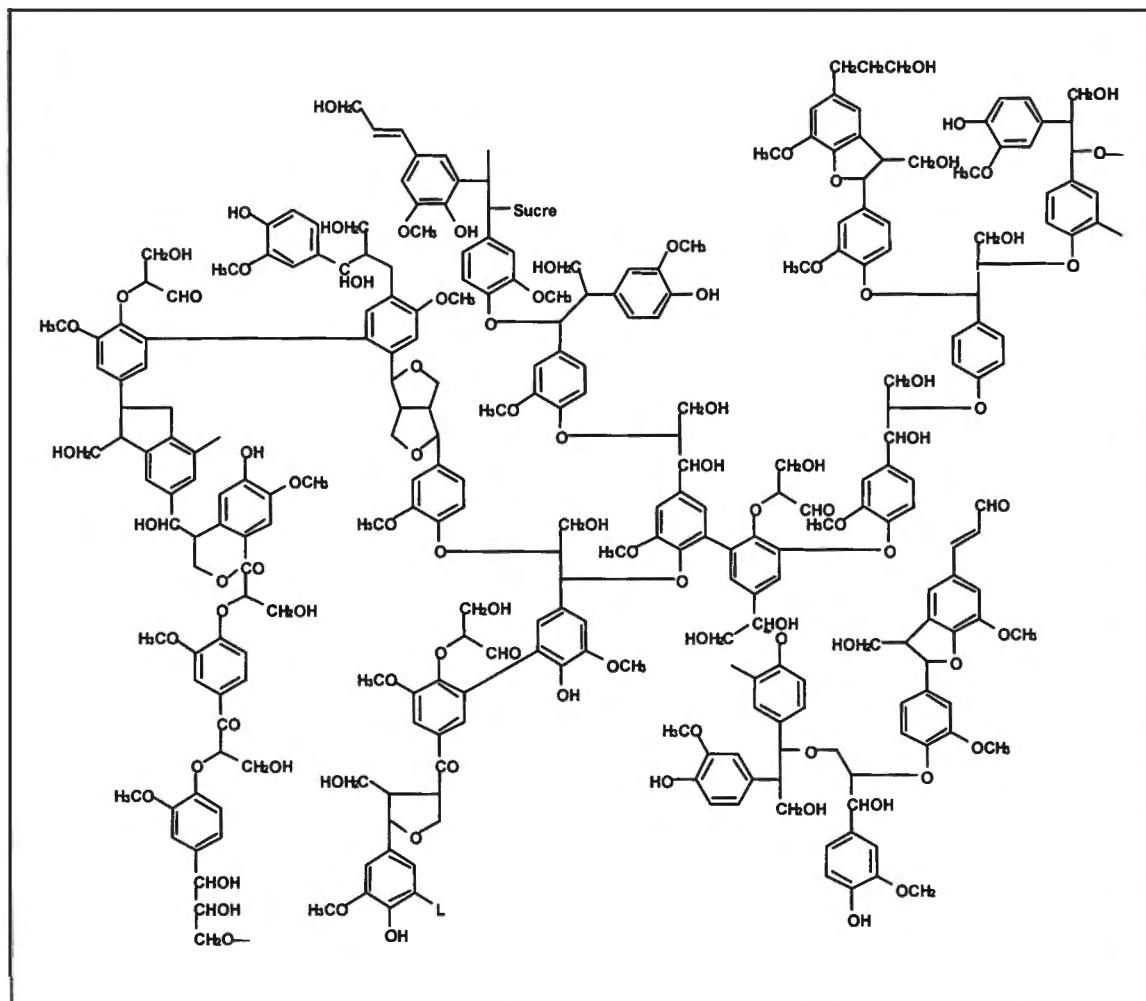
### 2.1.3 La lignine.

La lignine n'a pas une structure vraiment définie. Elle se compose de trois unités : la guaïacyle, la syringyle et la p-hydroxyphényle (Figure 2.3) qui sont liées selon le modèle de la Figure 2.4 [13].

La lignine constitue la lamelle mitoyenne et a comme rôle de tenir ensemble les fibres. Elle est sensible à divers types d'agents chimiques et présente un point de ramollissement vers 180°C. La lignine compose environ 27 % du bois de résineux.



**Figure 2.3 Unités qui constituent la lignine.**



**Figure 2.4 Structure modèle pour la lignine de bois mou selon Freudenberg.**

#### **2.1.4 Les extractibles.**

Les extractibles sont constitués de 3 groupes principaux soit les polyphénols, les terpénoïdes, et d'autres composés sur une base de leur structure chimique[13].

Les polyphénols sont produits, soit par la voie acide, soit par la voie de l'acétate-malonate ou par une combinaison de ces deux. Tout comme leur distribution dans le bois, il est typique que les polyphénols soient accumulés abondamment dans le bois de cœur de plusieurs espèces. Les termes lipides, terpènes et stéroïdes désignent des classes de composés naturels abondamment présents dans le règne animal et végétal. Ils présentent certaines analogies du point de vue de leur biogénése et jouent divers rôles importants dans de nombreux processus biologiques. Les terpénoïdes sont composés d'une unité structurale de l'isoprène.

Parmi les autres extractibles que nous retrouvons dans le bois, mentionnons les sucres sous forme de mono, d'oligo et de polysaccharide. Les monosaccharides contenus dans le bois sont le D-glucose, le D-mannose, le D-galactose, le D-fructose, l'Arabinose, le D-xylose, le L-rhamnose, et le D-fucose.

Un groupe plus important au niveau de la chimie du bout humide est certainement les acides gras ainsi que les esters d'acide gras étant donné leur contribution à la déposition combinée aux acides résiniques formant ainsi la poix. Une grande partie des acides gras se retrouvant dans le bois est présente dans les esters combinés avec la glycérine. De ces acides gras dans le bois, les acides insaturés tels que l'acide oléique  $C_{17}H_{33}COOH$ , l'acide linoléique  $C_{17}H_{31}COOH$  et l'acide saturé tel que l'acide palmitique  $C_{15}H_{31}COOH$  sont occasionnellement détectés.

#### **2.2 Composition chimique de surface par spectroscopie photoélectronique à rayon X**

La surface de la fibre de pâte thermomécanique est principalement constituée de polysaccharides tels que la cellulose et les hémicelluloses, de lignine et également d'une

certaine quantité de substances extractibles. Ces extractibles sont souvent déposés à la surface suite à leur extraction causée par le traitement thermique lors de la mise en pâte. La composition chimique de cette surface aura une influence directe sur sa réactivité à divers agent chimique ainsi que sur les interactions fibre-fibre. La cellulose et les hémicelluloses apporteront une surface composée majoritairement de groupements hydroxylés ainsi que de quelques groupements d'acide carboxylique. La surface sera plus hydrophile. La lignine apportera une surface plus hydrophobe et majoritairement constituée d'unité aromatique. Les extractibles rendront la surface beaucoup plus hydrophobe et beaucoup plus pauvre en atome d'oxygène.

Le greffage d'amine quaternaire modifiera également cette composition de surface en ajoutant des éthers en surface de la cellulose et des hémicelluloses. La présence de lignine et d'extractibles en surface rendra les groupements hydroxyles moins accessibles à l'éthérification.

Il est donc essentiel de mesurer la composition de surface de la fibre par spectroscopie photoélectronique à rayon X afin de suivre le traitement chimique.

### 2.2.1 Notion de spectroscopie photoélectronique à rayon X

Depuis les 12 dernières années, on remarque un intérêt de plus en plus marqué pour l'analyse chimique de la surface de la fibre cellulosique. L'analyse de la surface de la fibre permet de mieux comprendre l'impact de différents traitements chimiques et mécaniques sur la chimie de surface de la fibre. Ces techniques permettent également de mieux comprendre l'impact de la chimie de surface sur les propriétés du papier. Parmi ces techniques, la spectroscopie photo électronique par rayon X (XPS) connaît un essor important et fera ainsi l'objet de ce travail. Cette technique fut également appelée ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*), on retrouve principalement cette appellation dans les publications avant 1990. Cette méthode permet d'analyser la composition chimique des 20 premiers nm d'une surface.

La XPS a été développer par Siegbahn [14] en 1967 ce qui lui a valu le prix Nobel de la physique. La plupart des applications furent développées dans le domaine métallurgique et des semi-conducteurs. La XPS requière un vide ultra élevé ( $1 \times 10^{-8}$  ou plus) et une source de rayon X et n'était pas applicable aux matières organiques. Les développements au niveau des systèmes à vide, des systèmes de détection et des sources de rayon X permettent maintenant l'analyse de matière organique telle que la fibre et toute matière déposée à sa surface.

### **2.2.1.1 Théorie et instrument**

L'effet photoélectrique, qui est le principe de base de la XPS, fut découvert par Albert Einstein [15]. C'est d'ailleurs pour cette découverte qu'il reçut le prix Nobel de la physique et non pour la théorie de la relativité, comme on pourrait facilement le croire.

En résumé, lorsqu'une matière est exposée à une source de photon, un électron de cette matière peut être éjecté si l'énergie de liaison de cet électron à son orbitale est inférieure à celle du photon.

$$\text{Équation 2-1} \quad KE_e = 0,5mv^2 - h\nu - KEB$$

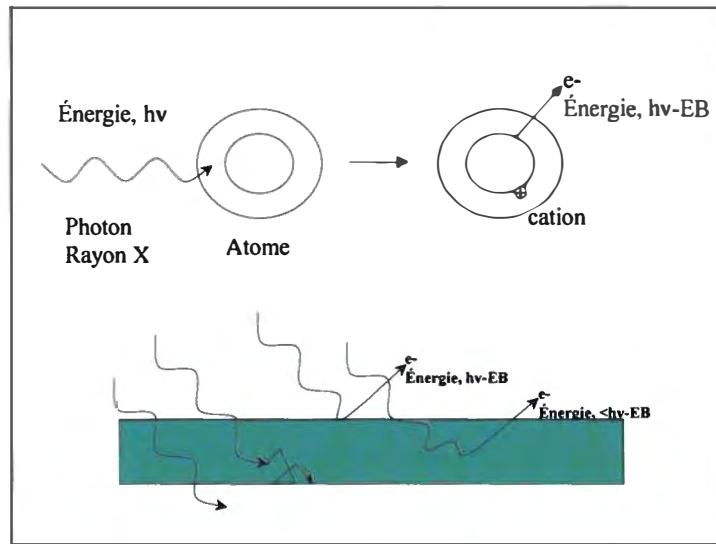
où :  $KE_e$  = Énergie cinétique du photoélectron.

$m$  = masse de l'électron.

$v$  = vitesse de l'électron.

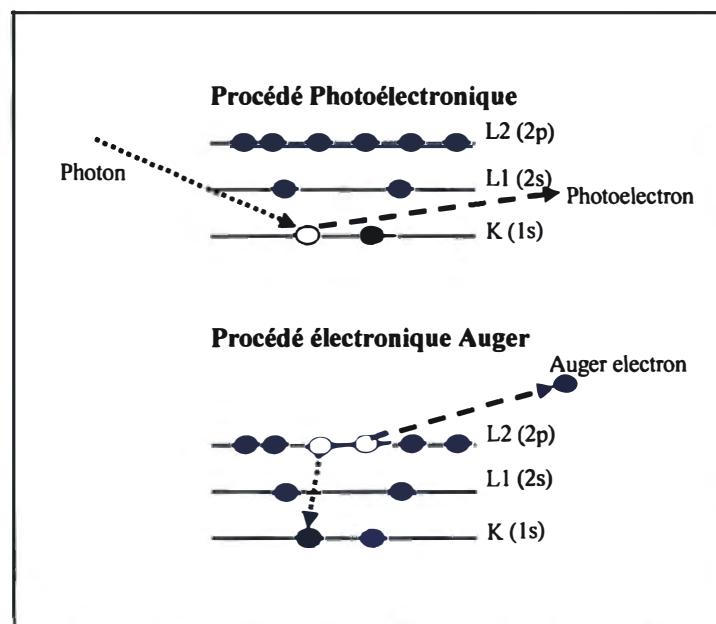
$KEB$  = Énergie de liaison de l'électron avec son orbitale.

Les électrons générés par l'effet photoélectrique ont une énergie cinétique de l'ordre de 0 à 1500 eV. Cette faible énergie de liaison ne permet pas au photoélectron de parcourir de longues distances dans la matière d'où la nécessité de mesurer cette énergie sous de très grands vides et seulement les photoélectrons qui émergent de la matière peuvent être mesurés comme l'indique la Figure 2.5.



**Figure 2.5    Principe de base en XPS**

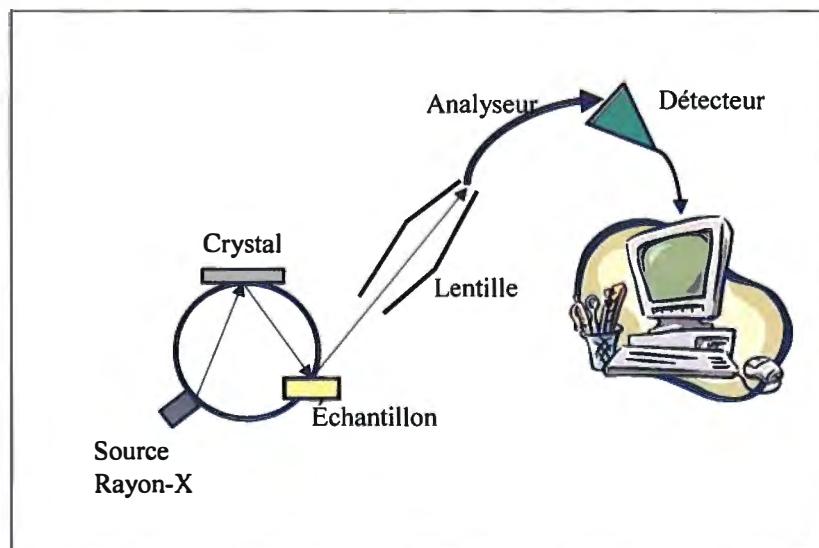
Dans le procédé photoélectronique, l'énergie d'un photon d'un rayon X résulte en l'éjection d'un photoélectron. Il arrive parfois que par la suite un électron d'une valence supérieure vienne combler le vide créé par l'éjection du photoélectron résultant ainsi en un dégagement d'énergie. Ce dernier résulte en l'expulsion d'un second électron appelé électron Auger (Figure 2.6).



**Figure 2.6    Procédé photoélectronique et électronique Auger.**

Il y a cinq composants de base requis pour effectuer une analyse XPS (Figure 2.7). Une source de rayon X capable d'émettre des photons rayon x monochromatique à un potentiel et une vitesse constante. Les sources d'aluminium et de magnésium sont les plus communes. Un porte-échantillon qui en plus d'apporter la stabilité à l'échantillon permet d'introduire de façon automatique l'échantillon dans la chambre sous-vide et de manipuler l'échantillon dans cette même chambre. Un analyseur qui peut séparer les photoélectrons et les électrons Auger par leur énergie. Les instruments modernes utilisent un analyseur sphérique. Un détecteur qui compte les électrons qui émergent de l'analyseur. Un système de vide qui génère un vide plus grand que  $1 \times 10^{-8}$  afin de prévenir la dispersion des photoélectrons et pour minimiser la contamination de la surface à analyser.

La profondeur pouvant être analysée se situe habituellement de 1-20 nm. L'utilisation de source monochromatique est essentielle pour l'étude des matériaux cellulosiques tels que le papier. La cellulose se dégrade en présence de radiation X intense et se convertit sous la forme énone [16]. L'utilisation de source monochromatique permet d'obtenir une grande résolution de spectre avec une quantité de radiation peu élevée minimisant ainsi la dégradation de l'échantillon.



**Figure 2.7 Appareil XPS typique.**

### 2.2.1.2 Énergie de liaison

Les éléments à analyser qui nous intéresse plus particulièrement dans le papier ainsi que leur énergie de liaison sont présentés dans le tableau 2.1 [17] :

**Tableau 2.1 Énergie de liaisons des éléments d'intérêts du papier en eV.**

| Élément | 1s  | 2s |
|---------|-----|----|
| Carbone | 287 |    |
| Azote   | 402 |    |
| Oxygène | 531 | 23 |

Le blindage chimique est très important afin de déterminer plus précisément les groupes fonctionnels analysés. Ce blindage est causé par les atomes avoisinants qui peuvent diminuer ou augmenter le blindage électrostatique autour de l'atome étudié.

Cette variation du blindage modifiera l'énergie de liaison des photoélectrons émis par cet atome. L'énergie de liaison pour différentes structures d'intérêt pour ce projet est présentée au Tableau 2.2 [17].

On observe au Tableau 2.2 que pour un élément donné les énergies de liaison sont très rapprochées pour différents groupes fonctionnels. D'où la nécessité d'utiliser des méthodes de déconvolution afin de distinguer plus clairement chacun des groupes fonctionnels. Heureusement, les appareils modernes traitent les données à l'aide de micro-ordinateur doté d'excellent logiciel de traitement des données.

L'analyse quantitative s'effectue habituellement en mesurant la surface sous le pic. L'unité de mesure utilisée est le pourcentage atomique. C'est-à-dire le pourcentage d'atome donné par rapport à tous les atomes observés à la surface de l'échantillon.

**Tableau 2.2 Effet du blindage chimique.**

| Groupe fonctionnel | Carbone 1s | Oxygène 1s | Azote 1s |
|--------------------|------------|------------|----------|
| C=C                | 284,73     |            |          |
| C-C                | 285,00     |            |          |
| C-O-C              | 286,45     | 532,64     |          |
| C-OH               | 286,55     | 532,89     |          |
| C-O-C=O            | 286,64     |            |          |
| C=O                | 287,90     | 532,33     |          |
| O-C-O              | 287,93     | 533,15     |          |
| C-O-C=O            | 288,99     |            |          |
| -COOH              | 289,26     |            |          |
| O-C(-O)-O          | 289,32     | 532,99     |          |
| -C(=O)-O-C(=O)-    | 289,41     | 533,91     |          |
| Carbonate          | 290,44     | 532,38     |          |
| C-NO <sub>2</sub>  | 285,76     | 532,45     | 405,45   |
| C-NR <sub>2</sub>  | 295,94     |            | 399,77   |
| C-NR <sub>3</sub>  | 286,11     |            | 401,46   |
| C-C≡N              | 286,41     |            | 399,57   |
| C≡N                | 286,74     |            | 399,47   |
| C-ONO <sub>2</sub> | 287,62     | 534,70     | 408,15   |
| N-C-O              | 287,78     |            |          |
| N-C=O              | 288,11     | 531,87     | 399,85   |
| -C(=O)-N-C(=O)-    | 288,55     |            | 400,50   |
| N-C(=O)-N          | 288,84     |            | 399,89   |
| N-C(=O)-O          | 289,60     |            | 400,32   |

## 2.2.2 Analyse d'une feuille de papier

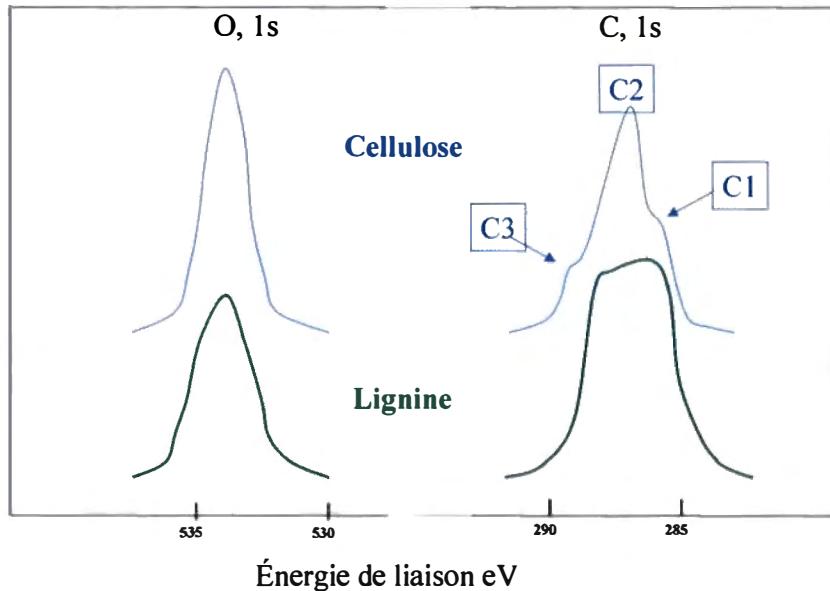
Dorris et Gray ont fait figure de pionniers dans l'application de la XPS dans le domaine des pâtes et papiers. Ils ont tous d'abord étudié la structure moléculaire de surface de la cellulose et de la lignine [18] et par la suite la surface d'une pâte mécanique [6]. Leurs travaux permirent de développer la XPS afin de l'utiliser dans plus en plus d'analyse concernant la composition et les réactions de surfaces d'une feuille de papier.

### 2.2.2.1 Blindage électronique du carbone

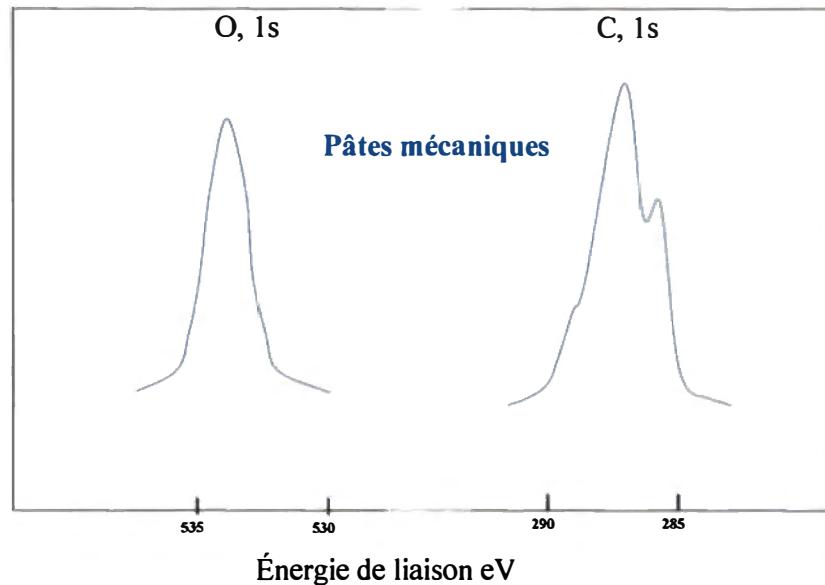
Il est possible de séparer les différents atomes de carbones en quatre classes respectivement en ordre croissant de blindage [18] :

- C1 : Carbone lié à des carbones et/ou hydrogène.
- C2 : Carbone ayant un lien simple avec seulement un oxygène.
- C3 : Carbone lié à un seul oxygène carbonyle ou deux oxygènes non carbonyles.
- C4 : Carbone lié à un oxygène carbonyle et un oxygène non carbonyle.

Dans le cas de l'analyse de papier, la forme du pic de carbone et le pic de l'oxygène nous en apprendront beaucoup sur la composition de surface. L'analyse d'échantillon constitué de cellulose relativement pure [18] nous permet d'observer une large bande C2 chevauchée par deux bandes C1 et C3 ainsi qu'une large bande pour l'oxygène comme on peut observer à la Figure 2.8. Les échantillons sont des filtres de papiers Whatman, de la pâte Kraft blanchie et de la pâte chimique blanchie au sulfite. Il est prévisible d'obtenir une bande C2 importante puisque la cellulose contient majoritairement des carbones liés à un seul oxygène. La lignine présente un spectre qui est différent. La bande oxygène est beaucoup moins importante, on retrouve une quantité plus importante de C1 comparativement à la cellulose suivit d'une quantité de C2 légèrement moins importantes et C3 presque absent comme on peut le constater à la Figure 2.9. Ces observations correspondent bien avec la structure de base de la lignine de Freudenberg [19] qui a la formule empirique  $C_9H_{7.95}O_{2.4}(OCH_3)_{0.92}$ .



**Figure 2.8 Spectre typique de la cellulose et de la lignine.**



**Figure 2.9 Spectre typique des pâtes mécaniques.**

Le spectre de la pâte mécanique [6] nous montre une bande C2 importante et une bande C1 beaucoup mieux définie que celle de la cellulose. Par contre, l'épaulement de la

bande C3 est généralement moins bien défini. Nous avons donc un spectre qui semble être un composite des spectres de la cellulose et de la lignine.

### **2.2.2.2 Ratio oxygène/carbone**

Une information intéressante est le ratio atomique oxygène-carbone ( $N_o/N_c$ ) obtenu.

Équation 2-2                            
$$N_o/N_c = O/(C1+C2+C3+C4)$$

Pour la cellulose pure, la valeur théorique est 0,83 puisque nous avons 5 oxygènes pour 6 carbones. Les spectres des différents échantillons de cellulose donnent des valeurs de ratio  $N_o/N_c$  de l'ordre de 0,83 à 0,73. Le filtre Whatman donne la valeur prédictive pour la cellulose tandis que les pâtes chimiques donnent une valeur moins élevée. Ces dernières peuvent avoir un degré d'oxydation plus élevé par les réactions de blanchiment ou l'adsorption à la surface de substance extractible.

La lignine a un ratio de 0,33 à 0,36 respectivement pour la structure théorique de la 'Milled-wood lignin' et la lignine extraite à la dioxine d'épinette. Un échantillon de lignine à la dioxine nous donne effectivement de 0,31 à 0,36.

Les extractibles ont une valeur qui se situe habituellement aux environs de la valeur théorique de l'acide abiotique 0,1 et de l'acide oléique 0,11 [20]. Une valeur de 0,12 fut observée par Laine et coll. [20] pour les extractibles d'une pâte Kraft de résineux.

Les ratios  $N_o/N_c$  pour les pâtes mécaniques se situent entre 0,4 et 0,5 pour les pâtes non extraites et entre 0,55 et 0,65 pour les pâtes extraites [6]. Cette augmentation s'explique par le contenu très faible en oxygène des extractibles adsorbés en surface de la fibre. La pâte de meule extraite nous donne une valeur de 0,63 comparativement à 0,56 pour la pâte thermomécanique [6]. En assumant que la surface extraite contient seulement de la lignine et des polysaccharides on peut considérer que plus le ratio est bas plus le contenu en lignine est élevé. Ce ratio peut donc donner des informations intéressantes sur la composition de surface de la fibre.

### 2.2.2.3 Détermination quantitative de la lignine et des extractibles en surface de la fibre.

Laine et coll. [20] ont établi une méthode afin de déterminer la quantité de lignine et d'extractibles en surface d'une feuille de pâte Kraft de résineux non-blanchie. Différentes conditions de cuisson ont permis d'obtenir des pâtes à différent rendement et nombre Kappa.

Des spectres de substance modèle pour la lignine et les extractibles ont permis de définir le ratio  $N_o/N_c$  des substances pures. On obtient ainsi  $N_o/N_c$  extractible et  $N_o/N_c$  lignine qui servira pour les calculs de composition de surface. On utilise les substances extractibles au DCM de la pâte ainsi que la lignine extraite de la liqueur noire des cuissous.

En analysant le spectre d'une pâte extraite et non extraite, il est possible de déterminer la fraction de matières extractibles  $\phi_{\text{extractible}}$  en évaluant les ratios  $N_o/N_c$  des pâtes extraites et non extraites ainsi que celui des extractibles selon l'équation 2-3.

$$\text{Équation 2-3} \quad \phi_{\text{extractible}} = (N_o/N_c \text{ avant ext} - N_o/N_c \text{ après ext}) / (N_o/N_c \text{ extractibles} - N_o/N_c \text{ après ext})$$

Il est également possible de déterminer la fraction de lignine en surface  $\phi_{\text{lignine}}$  en utilisant les ratios des pâtes extraites, de la lignine et d'une pâte sans lignine selon l'Équation 2-4.

$$\text{Équation 2-4} \quad \phi_{\text{lignine}} = (N_o/N_c \text{ pâte} - N_o/N_c \text{ pâte sans lignine}) / (N_o/N_c \text{ lignine} - N_o/N_c \text{ pâte})$$

Ces déterminations ont permis d'établir les relations entre les conditions de réactions de la pâte Kraft et la composition de surface et d'ainsi mieux comprendre les phénomènes de déposition en surface d'extractibles et de la lignine recondensée [20].

Une autre étude de Laine et coll. utilisant la même méthode d'analyse a permis d'étudier l'influence de la composition chimique de surface sur les différentes étapes de séquences de blanchiment de pâte Kraft de résineux [21].

#### 2.2.2.4 Détermination quantitative de l'azote en surface de la fibre.

L'utilisation de la XPS permet de déterminer le rendement du greffage cationique en surface de la fibre en mesurant la quantité d'azote ajoutée. Selon le

Tableau 2.2, il est prévisible d'obtenir une valeur près de 400 eV pour l'azote (N1) contenu naturellement dans le bois (protéine) et une valeur d'environ 401,46 eV pour une amine quaternaire (N2). Une analyse spectrale de la pâte thermomécanique écrue et modifiée permettra de mesurer la quantité d'azote provenant des amines greffées en surface d'une feuille.

### 2.3 Potentiel de surface

La présence de charge cationique en surface de la fibre permet de diminuer la densité nette de charge à la surface de la fibre puisque la densité de charge à la surface de la fibre provient des groupements chimiques ionisables de sa surface qui nous donne une charge nette négative pour une fibre de pâte thermomécanique non cationisée. La densité nette des fibres cationisées  $\sigma_{\text{Fibre}}$  en C m<sup>-2</sup> peut se définir comme suit :

$$\text{Équation 2-5} \quad \sigma_{\text{Fibre}} = F/S([{\text{Fibre-OH}_2^+}] + [{\text{Fibre-O-R-N}^+(R')_3}] - [{\text{Fibre-O}^-}] - [{\text{Fibre-COO}^-}])$$

F = Constante de Faraday = 96490 C mole<sup>-1</sup>.

S = Surface spécifique de la fibre m<sup>2</sup> kg<sup>-1</sup>.

[..] = Concentration mole kg<sup>-1</sup>.

Les termes [Fibre-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>], [Fibre-O<sup>-</sup>] et [Fibre-COO<sup>-</sup>] sont dépendant du pH tandis que le terme [Fibre-O-R-N<sup>+(R')<sub>3</sub></sup>] reste constant.

La densité de surface est liée au potentiel de surface  $\psi_0$  en Volt par l'équation suivante pour de faibles potentiels habituellement observé pour la fibre (< 25mV) ou pour une compression importante de la double couche électronique par une concentration ionique élevée de la phase aqueuse :

$$\text{Équation 2-6} \quad \sigma_{\text{Fibre}} = \epsilon \epsilon_0 \kappa \psi_0$$

- $\epsilon$  = Constante diélectrique de l'eau.
- $\epsilon_0$  = Permittivité du vide =  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .
- $1/\kappa$  = Épaisseur de la double couche électronique en m.

L'épaisseur de la double couche électronique  $1/\kappa$  est défini par l'équation suivante :

$$\text{Équation 2-7} \quad \kappa = (2 F^2 I 10^3 / \epsilon \epsilon_0 R T)^{1/2}$$

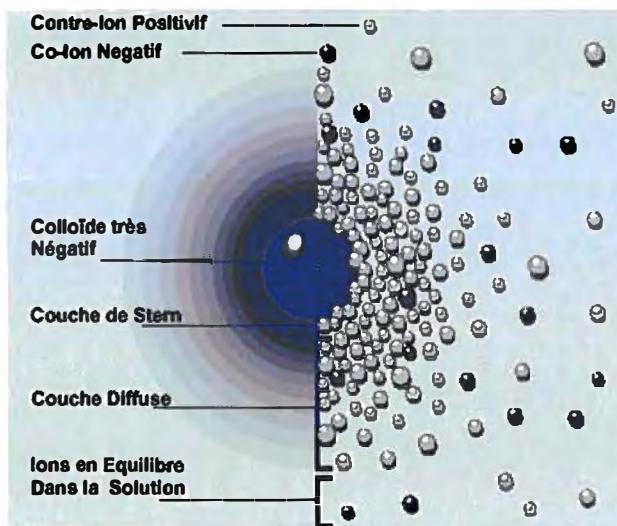
- I = force ionique en molaire.
- R = Constante des gaz parfaits.
- T = Température en Kelvin.

Le potentiel de surface est donc directement proportionnel à la densité de surface. Cette double couche électronique se définit comme suit. Gouy [22] [23] et Chapman [24] proposèrent un modèle de double couche électronique où une surface solide chargée adsorbe fortement des ions immobiles suivis d'une zone diffuse de contre-ion associé. Ces derniers étant continuellement en mouvement. Le terme double couche est utilisé ici afin de décrire la couche immobile et mobile d'ion. La couche diffuse d'ion est encore appelée couche de Gouy-Chapman puisque leurs travaux ont principalement porté sur cette dernière. Le potentiel au plan de glissement qui délimite la zone où les ions sont liés à la particule et la zone d'ion mobile est appelée potentiel Zéta ( $\zeta$ ).

Finalement, c'est à Stern [25] que l'on doit le modèle de double couche électronique utilisé aujourd'hui. Stern a postulé la présence d'une double couche électrique. C'est-à-dire une couche de contre-ion fortement lié à la surface par des forces électrostatiques et physiques appelées la couche de Stern, et une région où les ions sont liés moins fortement et sont plus diffus appelé couche de Gouy-Chapman.

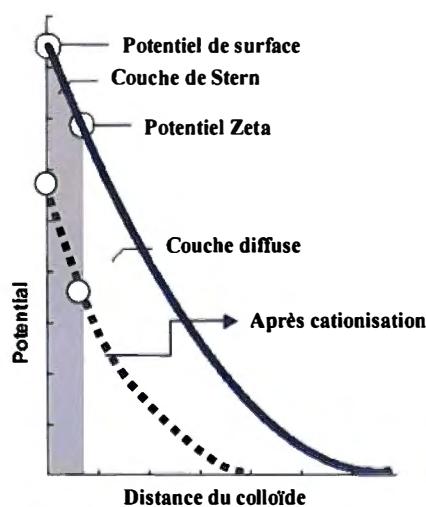
La Figure 2.10 [26].est une représentation de la double couche électronique pour une particule négative. La vue de gauche montre le changement de densité autour de la particule. La vue de droite montre la distribution des particules positive et négative. On

voit que plus l'on s'éloigne de la particule la concentration en ion diminue de même que le potentiel et la densité de charge.



**Figure 2.10 Double couche électronique.**

Donc une substitution de groupement  $-\text{OH}$  par une amine quaternaire rendrait la densité de surface moins négative et ainsi le potentiel de surface par les équations 1 et 2. L'épaisseur de la double couche électronique quant à elle dépend essentiellement de la force ionique de la solution pour une température donnée. Cette substitution ne devrait pas en principe avoir une influence sur ce paramètre.



**Figure 2.11 Potentiel selon la distance**

La Figure 2.11 nous montre le potentiel en fonction de la distance. On observe que le potentiel se rapproche de la valeur nulle en fonction de la distance par rapport à la particule selon l'équation suivante :

Équation 2-8       $\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x}$

$\Psi$       = Potentiel local.

$x$       = distance de la surface.

$1/\kappa$       = Épaisseur de la double couche électronique.

On observe également à la Figure 2.11 que le greffage d'une amine quaternaire diminuerait le potentiel de surface ainsi que le potentiel  $\zeta$ . Le potentiel  $\zeta$  est relativement important puisqu'il est pratiquement impossible de mesurer le potentiel de surface ou la densité de surface pour une fibre de bois.

### 2.3.1 Forces électrostatiques

Diverses forces s'opposent lors de la mise en solution de fibre de bois. Des forces de répulsions électrostatiques causées par le caractère anionique des fibres. Des forces d'attraction principalement due aux forces de Van der Waals, spécialement des forces de London (de type dipôle induit/dipôle induit) et par la présence de lien hydrogène. La théorie DLVO développée suite à l'étude des phénomènes électrocinétique peut nous aider à mieux comprendre les phénomènes observés en chimie du bout humide [27] [28].

Le caractère anionique de la fibre provoque une force de répulsion électrostatique entre les fibres. L'énergie de répulsion diminue de façon exponentielle avec la distance entre les particules. Elle dépend de l'épaisseur de la double couche électronique, la conductivité de la solution, la taille des particules et du potentiel de surface.

Cette force pour deux sphères de rayon équivalent peut s'exprimer ainsi :

Équation 2-9       $V_r = 4\pi\epsilon a^2 \psi_0^2 \alpha e^{(-\kappa H_0) / (2 a + H_0)}$

$V_r$       = Forces de répulsion.

|            |   |
|------------|---|
| $\epsilon$ | = Constante diélectrique de la solution.                                |
| $a$        | = Rayon ionique.  |
| $\psi_0$   | = Potentiel de surface.   |
| $\alpha$   | = Facteur dépendant du potentiel de surface et de la densité de charge. |
| $1/\kappa$ | = Épaisseur de la double couche électronique.                           |
| $H_0$      | = Distance entre les sphères.   |

Ces forces de répulsions deviennent importantes seulement pour des distances de 5 nm et moins. Une diminution du potentiel de surface permettrait de diminuer la force de répulsion et ainsi augmenter la flocculation entre les fibres et des fibres avec d'autres particules ou colloïdes. Une autre force de répulsion est la barrière entropie causée par la présence d'eau liée à la surface de la fibre.

Les forces d'attractions de Van der Waals, spécialement les forces de London (de type dipôle induit/dipôle induit) sont très importantes. Ces forces sont de nature quantique parce qu'elles résultent d'interaction entre des dipôles résultant du mouvement des électrons de valence d'un atome ou d'une molécule. Ces forces ont une plus longue portée que les forces de répulsions soit de 10 nm et plus. Pour les mêmes particules sphériques décrites ci-dessus l'on peut estimer les forces de London comme suit [29] :

$$\text{Équation 2-10} \quad V_A = -AR/12h$$

|       |   |
|-------|---|
| $V_A$ | = Force d'attraction.                         |
| $A$   | = Constante de Hamaker pour un système donné. |
| $R$   | = Rayon des particules.                       |
| $h$   | = Distance entre les particules.              |

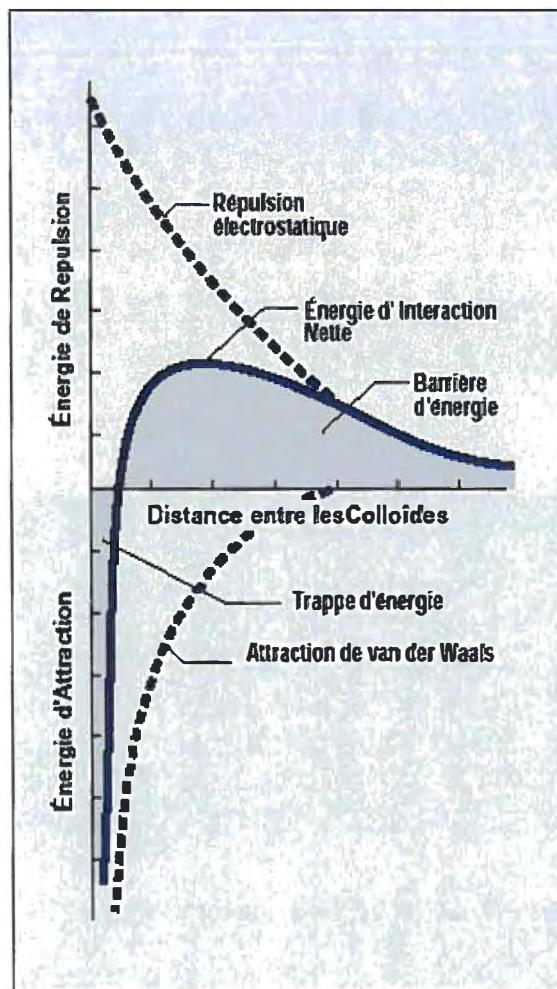
Ces forces d'attraction sont dépendantes de la grosseur des particules qui est incluse dans la constante d'Hamaker. L'attraction de Van der Waals est plus forte pour de grosses particules. Le signe négatif signifie que les forces sont attractives.

En combinant l'Équation 2-9 et l'Équation 2-10 nous obtenons que l'interaction nette entre deux particules soit la somme des forces d'attractions et de répulsions.

Équation 2-11

$$V_T = V_R + V_A$$

L'énergie nette d'interaction ainsi que les forces d'attraction et de répulsion en fonction de la distance entre les particules sont présentées à la Figure 2.12.



**Figure 2.12 Énergie d'interaction entre les particules.**

En cationisant la fibre, on devrait ainsi diminuer la répulsion entre les particules et ainsi diminuer la barrière d'énergie ainsi plus facile l'agglomération des particules et favorisant ainsi la rétention.

## 2.4 Force de liaison dans la feuille de papier

Les forces dans la feuille dépendent principalement de la résistance intrinsèque de la fibre, de la structure du matelas fibreux ainsi que des liaisons chimiques interfibres. Le présent projet ayant pour but de modifier la chimie de surface de la fibre, la liaison interfibre devrait être le facteur qui sera le plus influencé.

### 2.4.1 Liaison interfibre

Il existe quatre types de liaison que l'on peut observer lors de la formation d'une feuille de papier [7] :

- Liens chimiques à l'intérieur de la molécule de cellulose ainsi que les interactions entre les groupements acides et bases.
- Liaison de Van der Waals intermoléculaire.
- Enchevêtrement polymérique.
- Liaison inter fibre qui est la zone où deux fibres sont suffisamment rapprochées pour que des liaisons chimiques, de Van der Waals et d'enchevêtrement polymérique soient possibles.

La liaison interfibre est donc un assemblage des trois premiers types de liaison. Seulement les liaisons hydrogènes et les forces de Van der Waals ont une énergie mesurable. L'enchevêtrement polymérique dépend d'un assemblage géométrique très complexe.

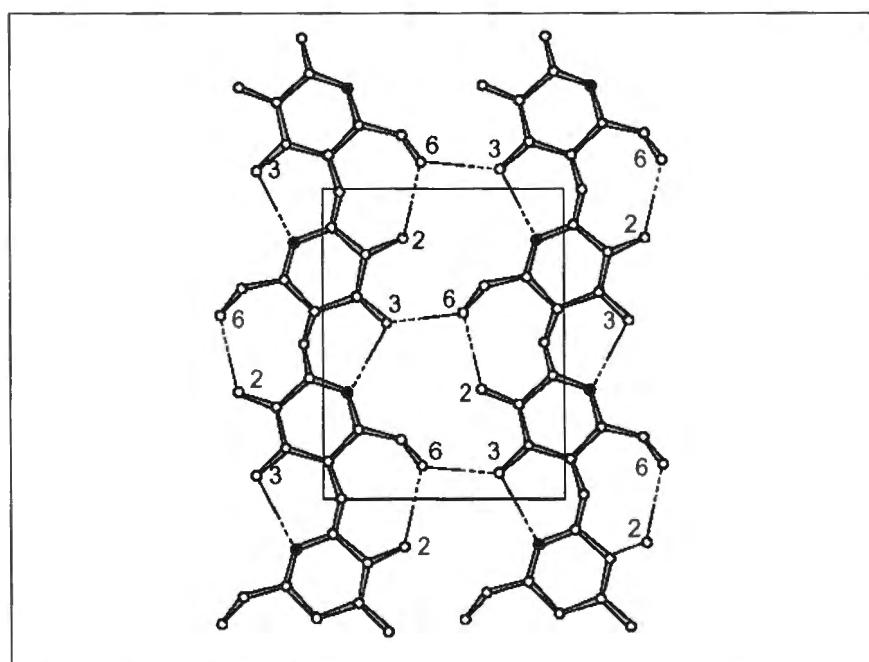
#### 2.4.1.1 Liaison hydrogène

Les liaisons moléculaires sont principalement composées de liens hydrogène entre les groupements hydroxyles de la cellulose telle qu'illustrée à la Figure 2.13 [7]. Ces liens ont une énergie de 8-32 kJ/mole comparativement à 150-500 kJ/mole pour un lien covalent. La distance moyenne de ces liens est d'environ 0,17 nm. De plus, les groupements acides carboxyliques des hémicelluloses et de la lignine peuvent contribuer et former des liens hydrogènes.

La formation de ces liens interfibre est influencée par l'orientation des groupements chimiques impliqués. Ainsi à l'état humide, les fibres étant plus flexibles, plus de liens hydrogène seront formés augmentant ainsi la force de liaison interfibre.

#### 2.4.1.2 Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont également importantes dans le mécanisme de liaison interfibre. Dans le cas des fibres cellulosiques, on parle d'interaction du type dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit.



**Figure 2.13 Liaison hydrogène intra et inter moléculaire.**

Ces forces sont de l'ordre de 2-8 kJ/mole et sont donc plus faibles que celles des liaisons hydrogènes. Elles opèrent à une distance plus grande, soit de 0,3 à 0,5 nm. Par contre, ces forces ne sont pas influencées par l'orientation des fibres.

La présence de groupement ionique à la surface de la fibre peut avoir une grande influence sur les liaisons interfibres. La cationisation de la fibre amène la formation de site cationique à la surface de la fibre permettant ainsi d'obtenir des liaisons ion-dipôle

induit et ion-dipôle. Ces forces sont supérieures aux interactions dipôle-dipôle et dipôle-dipôle induit. Elles sont de l'ordre de 65-72 kJ/mole [30 ]. Leur contribution aux forces de Van der Waals sera donc importante.

#### **2.4.2 Influence des liaisons interfibres sur les propriétés de force**

L'influence des liaisons interfibres sur les propriétés de force est bien connue lors de l'application d'agents de force sèche. Par analogie, on peut comparer l'effet de la cationisation à l'application d'amidon cationique en surface de la fibre. L'augmentation du nombre et de la force des liens interfibres permet d'augmenter la force particulièrement dans la direction z. La résistance à l'éclatement ainsi que la rupture sont également augmentées. Par contre, l'augmentation des liens inter fibres réduisent la mobilité des fibres dans le matelas fibreux et peuvent ainsi augmenter la rigidité du matelas fibreux et ainsi diminuer la résistance à la déchirure [30].

## Chapitre 3 - Modification chimique de la surface de la fibre

Comme nous avons vu au chapitre précédent, la charge nette en surface est négative principalement dû au groupement ionisable présent tel que les acides carboxyliques. De plus, cette charge est responsable de certains effets indésirables lors de la fabrication du papier dont la répulsion des particules fines et des charges par les longues fibres lors de la fabrication du papier augmentant ainsi la consistance des eaux blanches. Cette augmentation de consistance a pour conséquence de :

- Augmenter inutilement la quantité de pâte à traiter au filtre à disque.
- Charger le système en matière colloïdale et ainsi augmenter le risque d'obtenir de la déposition sur la machine à papier.
- Favoriser l'accumulation de petites fines et également favoriser l'adsorption de matière colloïdale en leurs surfaces ce qui affectera les propriétés optiques et de force du papier.
- Augmenter la quantité de solide acheminée au traitement des effluents.
- Affecter le drainage.
- Diminuer le rendement des additifs chimiques.

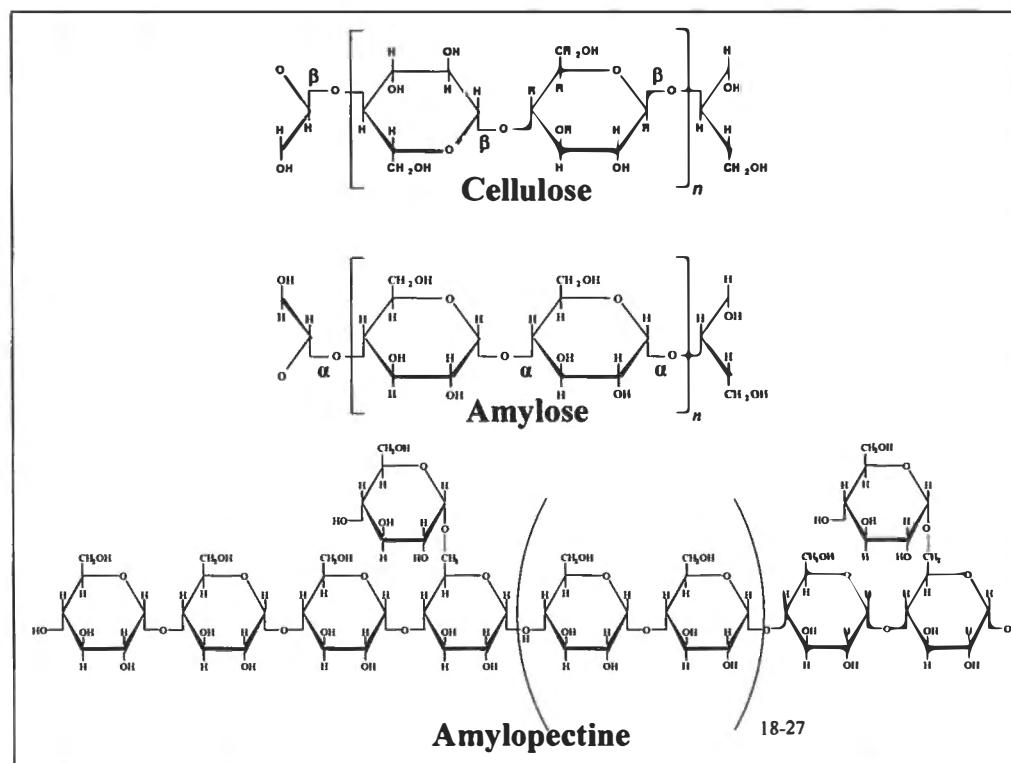
La façon conventionnelle de réduire la charge de surface de la fibre passe par l'utilisation de divers additifs cationiques ou plus récemment par le greffage de groupement cationique en surface.

### 3.1 Diminution de la charge de surface par l'utilisation d'additifs cationiques.

L'alun fut certainement le premier additif cationique utilisé dans le domaine de la fabrication du papier. L'adsorption d'ion aluminium trivalent à la surface de la fibre, plus particulièrement pour les particules fines dont la surface spécifique est élevée, contribue à la flocculation de la fibre et favorise l'établissement de lien interfibre pouvant ainsi augmenter la rétention et améliorer la force sèche. Par contre, son utilisation comporte divers désavantages :

- Le pH d'opération permettant d'obtenir une charge cationique maximale est relativement étroit soit de 4,4 à 4,8.
- La présence d'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  favorise la formation de dépôt de sulfate de barium. Le barium pouvant être présent dans l'eau d'alimentation de l'usine.
- La formation de dépôt d'hydroxyde d'aluminium lors de surdosage d'alun ou de choc de pH.
- La décomposition de l'hydrosulfite de sodium utilisé comme agent de blanchiment par réaction d'oxydo-réduction.

L'utilisation d'amidon cationique comme agent de rétention et de force sèche est certainement une des méthodes de modification de charge de surface la plus importante. L'amidon est un polyoside chimiquement similaire à la cellulose. Les liens glucosidiques 1→4 entre les unités glucopyranoses sont de type  $\alpha$  (amylose) contrairement à des liaisons de type  $\beta$  dans la cellulose telle qu'illustré à la Figure 3.1.



**Figure 3.1** Structure chimique de la cellulose, amylose et amylopectine.

Il contient de l'amylose qui est un polyoside linéaire ainsi que de l'amylopectine qui a une structure branchée. Il existe un point de branchement à toutes les 18-27 unités glucopyranoses environ comme on peut le constater à la Figure 3.1.

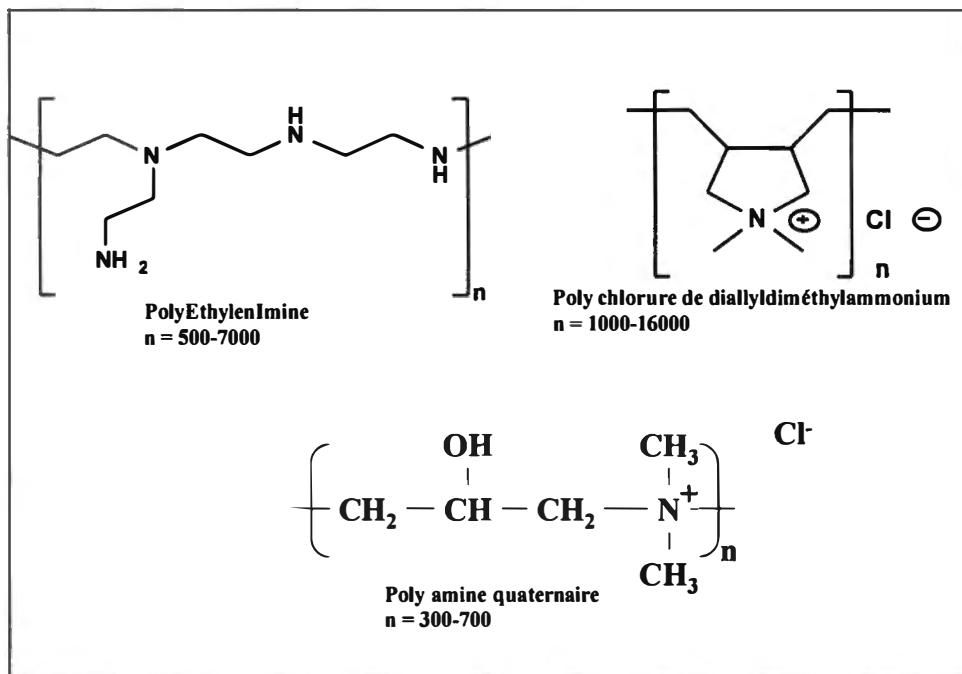
On fabrique ces amidons cationiques généralement par greffage d'amines tertiaires ou quaternaires. La charge induite par les amines tertiaires démontre une dépendance en fonction du pH: diminution de la charge en milieu basique. Les groupements amine quaternaires gardent leur charge quel que soit le pH. Le degré de substitution dans les amidons commerciaux est d'environ 2 groupements cationiques par 100 unités de glucose.

L'amidon, par sa structure chimique, a une très grande affinité avec la cellulose étant donnée la possibilité d'établir des liens hydrogène. De plus, la charge cationique de l'amidon modifié chimiquement permet à cette dernière d'établir des liaisons à caractère ion-dipôle avec la surface de la fibre. L'amidon tout comme l'alun se liera préférablement aux fines étant donné leurs surfaces spécifiques. Son affinité est suffisamment grande pour rendre les fines complètement cationiques et ainsi causer un phénomène de répulsion. Cette répulsion affectera la rétention et le drainage en plus de diminuer la force du papier produit. L'utilisation de ces amidons solubles dans l'eau contribue à augmenter la charge en matière organique au traitement des effluents.

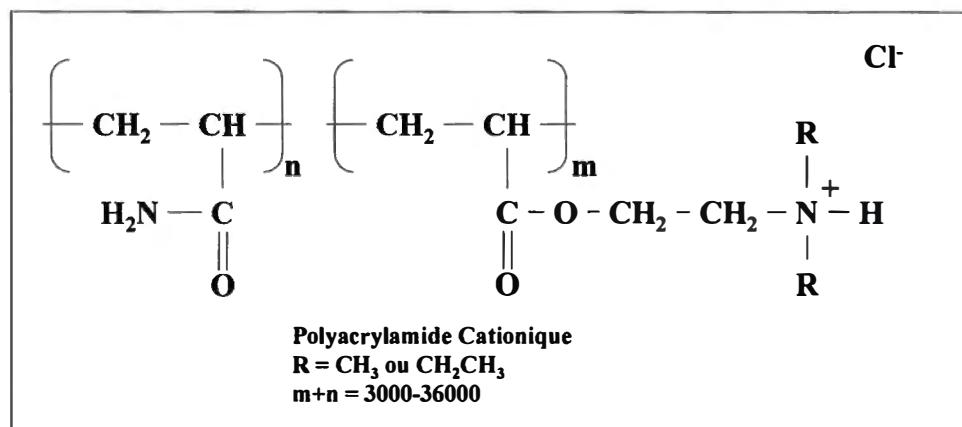
Il existe également une panoplie d'additifs polymériques synthétiques dont les principaux sont les polyamines (PA), les polyéthylenimine (PEI), le polychlorure de diallyldiméthylammonium (PolyDADMAC) ainsi que les polyacrylamides cationiques (CPAM). Les trois premiers sont de forte charge cationique et de faible poids moléculaire comparativement au dernier soit le CPAM. Ces propriétés leur confèrent généralement le rôle de coagulant (Figure 3.2) tandis que le CPAM est plutôt considéré comme un floculant (Figure 3.3).

La coagulation et la flocculation sont décrites à la section 1.1.2. Ces agents cationiques peuvent se lier à la surface de la fibre, mais sont très sensibles au cisaillement. Un surdosage peut également entraîner une réversion de charge provoquant ainsi une

répulsion des fibres tout comme l'amidon cationique. Ils contribuent également à la toxicité des effluents acheminés aux traitements de l'eau usée.



**Figure 3.2** Principaux coagulants utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers.



**Figure 3.3** Polyacrylamide cationique largement utilisé dans l'industrie.

L'utilisation d'additifs chimique cationique afin de modifier la charge de surface de la fibre est une méthode largement implantée dans l'industrie qui comporte certains risques

au niveau de la stabilité d'opération de la machine à papier ainsi qu'au niveau environnemental.

### **3.2 Greffage de groupement fonctionnel cationique à la surface de la cellulose.**

Le greffage permanent de groupement cationique à la surface de la fibre de pâte thermomécanique par un lien chimique covalent semble être une avenue intéressante afin de diminuer sa charge négative. Plusieurs chercheurs ont publié des travaux concernant le greffage de groupement cationique sur des fibres de pâte chimique ainsi que sur la cellulose, mais aucun n'a envisagé jusqu'à maintenant d'effectuer cette réaction sur de la pâte mécanique.

Uwatoko [31] a tout d'abord décrit brièvement six approches potentielles permettant d'introduire un groupement cationique à la surface de la fibre. Une première méthode consiste à introduire une chaîne contenant une amine tertiaire attachée au groupement hydroxylé de la chaîne de cellulose formant ainsi un éther. Un produit qui a reçu une attention particulière est le dérivé diéthylaminoéthyle de la cellulose. Une seconde approche est l'addition d'éthanolamine, de solution aqueuse d'ammoniaque ou de mélamine en présence d'hydroxyde de sodium. Il est possible d'utiliser une réaction entre la cellulose et l'acide sulfurique 2-aminoéthyle en présence d'alcali. Un autre produit peut être obtenu par l'imitation d'une cellulose préalablement aminée avec l'éthylène imine.

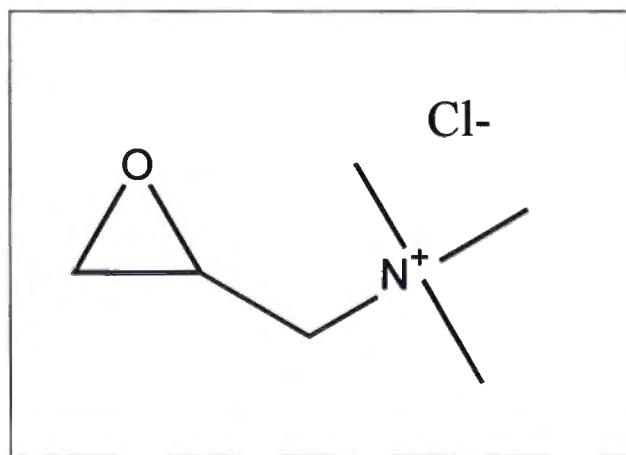
Une approche largement étudiée est la formation d'éther en milieu alcalin de sel d'amine quaternaire. Le Chlorure de 2,3-époxy-propyle-Triméthyl d'ammonium (CEPTMA) en présence d'hydroxyde de sodium fut largement étudié particulièrement par Kaufer et coll. [32]. Une dernière approche consiste en la réaction de 2-chloroethyldiéthyle amine avec la cellulose en présence d'alcali suivi d'une quaternisation du produit avec l'iodure de méthyle dans l'alcool anhydre.

Une autre approche publiée par McKelvey et Benerito [33] consiste en la réaction de la cellulose avec l'épichlorohydrine et une amine tertiaire et présence d'hydroxyde de sodium.

Gess et coll. [34] ont expérimenté la réaction de polymère d'épichlorohydrine et de diméthylamine en présence d'alcali afin d'obtenir une éthérification des hydroxyles de la cellulose de la pâte Kraft.

### 3.2.1 Différents types de pâte cationiques.

Différentes méthodes de préparation d'une pâte cationique sont possibles. Gruber et coll. [35] ont étudié trois différentes méthodes de greffage, dont la cationisation directe ainsi que le greffage d'oligo-ionomère et le greffage de polymère cationique. L'addition directe d'un réactif cationique où le groupement chargé est greffé très près de la cellulose. Ce réactif est composé généralement d'un sel d'amine quaternaire dérivé de Chlorure de 2,3-époxy-propyle-Triméthyl d'ammonium (CEPTMA) donc on peut voir la structure à la Figure 3.4. Cette méthode sera celle qui fera l'objet de la présente étude.

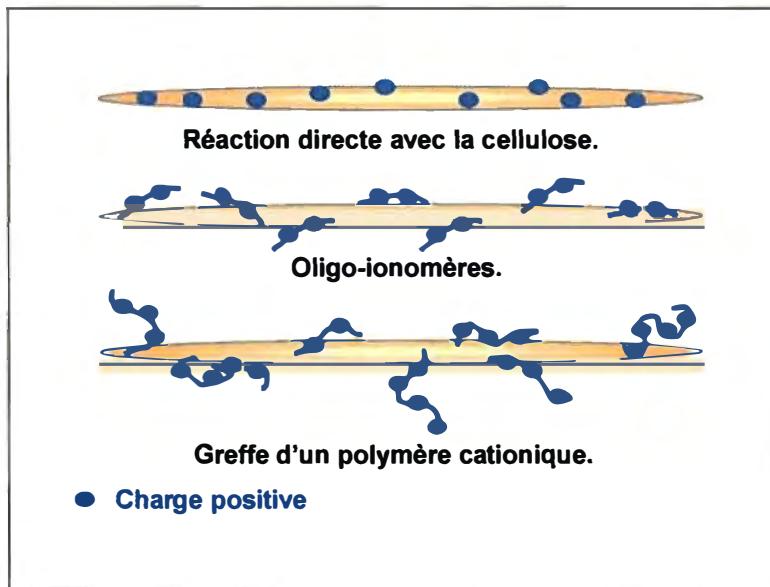


**Figure 3.4 Structure chimique du chlorure de 2,3-époxy-propyle-triméthyl d'ammonium.**

Le greffage d'oligo-ionomère consiste à greffer une courte chaîne contenant des charges cationiques à la fibre et enfin le greffage de polymère cationique permet de rattacher de

longue chaîne de polymère dont les charges sont plus accessibles. La Figure 3.5 nous montre ces différentes façons de cationiser la fibre.

Gruber et coll. [35], à la suite à leurs travaux, ont conclu que la cationisation directe permet de produire des pâtes Kraft de différentes charges. Par contre, la réaction est moins sélective et la réaction peut avoir lieu à l'intérieur de la fibre en rendant ainsi inaccessible la charge. L'addition d'oligo-ionomère permet d'obtenir des densités de charge plus élevées que la cationisation directe. Mais, malgré une charge plus élevée on obtient des effets négatifs sur la rétention de pigment. Le greffage de polymère permet d'obtenir une grande sélectivité ainsi que des propriétés papetières intéressantes.



**Figure 3.5** Différentes méthodes de cationisation.

### 3.3 Greffage par réaction avec un sel d'amine quaternaire.

La présente étude consiste à adapter la réaction utilisée par Kaufer et coll. [32] avec des pâtes chimiques à la cationisation de pâte thermomécanique. Le défi consiste donc principalement à greffer sur une fibre ayant une surface totale plus élevée, mais dont la cellulose est partiellement masquée par de la lignine et des extractibles. La présence de lignine et d'alcali amène des réactions indésirables de noircissement alcalin ce qui

obligera d'établir une stratégie de blanchiment adéquate afin de préserver la blancheur du produit.

### 3.3.1 Mécanisme de réaction.

La méthode, utilisée dans cette présente étude, consiste à greffer le CEPTMA sur les groupements hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses formant ainsi une liaison éther. L'ajout d'Hydroxyde de sodium est nécessaire afin d'activer la réaction en libérant le proton d'un hydroxyle de la cellulose. On obtient ainsi une fibre contenant des charges cationiques en sa surface. La Figure 3.6 nous montrent les réactions chimiques impliquées. Une réaction secondaire indésirable hydrolyse l'époxyde du CEPTMA nous donnant le chlorure de 2,3-dihydroxypropyl-trimethyl d'ammonium qui ne peut réagir d'aucune façon avec le matériel cellulosique.

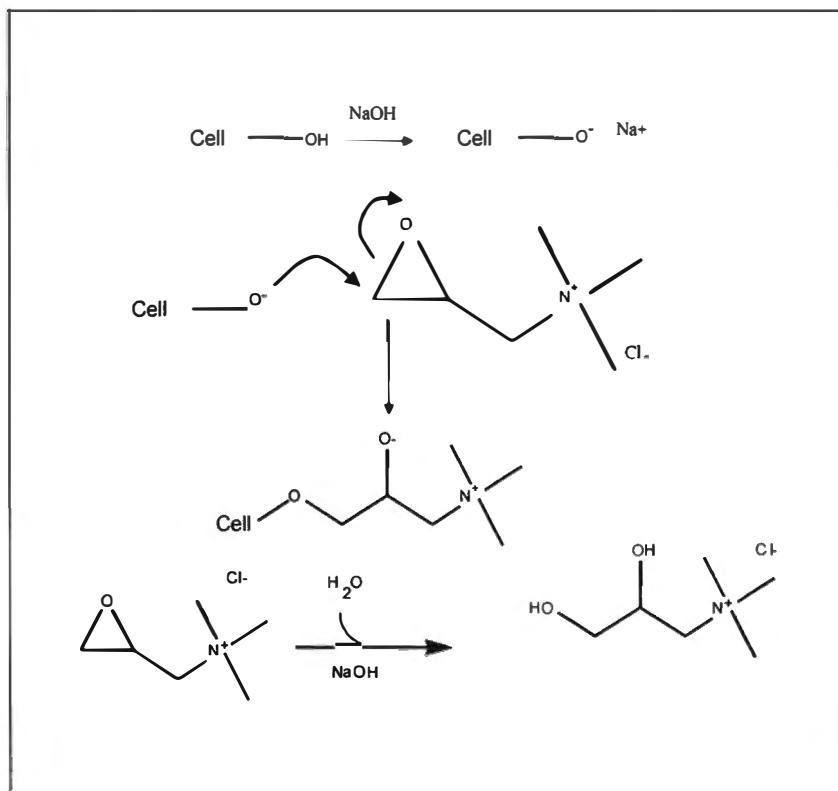


Figure 3.6 Réaction de cationisation

Cette réaction de cationisation permet d'obtenir une pâte contenant des charges cationiques à sa surface. L'optimisation de la concentration d'hydroxyde de sodium, de la consistance, du temps de réaction et de la température est nécessaire. Pour une pâte chimique au sulfite de résineux Schempp et coll. [4] ont pu déterminer que la réaction est optimale pour une température d'environ 70 °C et pour un alcali de 0,6 mole de OH<sup>-</sup> par kg de pâte. De plus, la réaction est plus efficace en augmentant la consistance. Des temps de réaction de l'ordre de 2 heures sont nécessaires pour atteindre le niveau maximum de rétention. Pour une pâte thermomécanique, les conditions se doivent d'être optimisées étant donné la nature très différente de cette pâte telle que décrite précédemment. Ces données serviront à déterminer les conditions initiales de réaction.

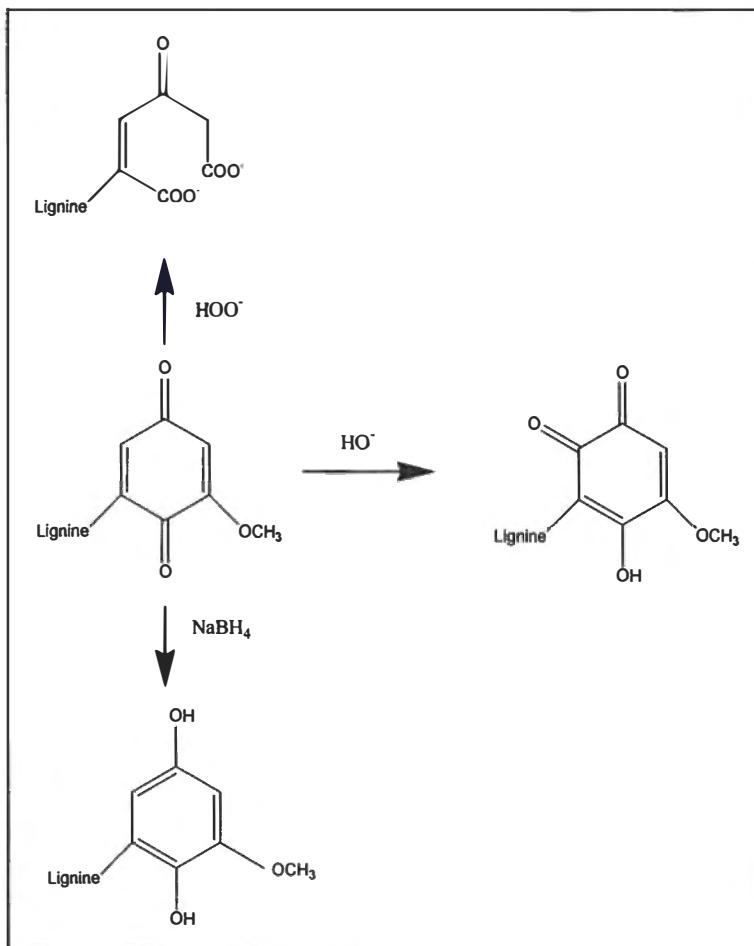
### **3.3.2 Noircissement alcalin.**

Étant donné que la réaction de cationisation qui sera utilisée est possible seulement à un pH alcalin, un noircissement de la fibre de pâte thermomécanique sera observé. Le noircissement en présence d'alcali est un phénomène que l'on attribue à la formation de chromophobe de la lignine.

Leary et Giampaolo [36] ont établis le mécanisme de réaction de la

Figure 3.7 concernant la réversion de blancheur en milieu alcalin. On observe la formation de paraquinone lors du raffinage. Ces dernières, par réaction avec l'ion hydroxyle, formeront à leur tour une orthoquinone qui résiste à l'attaque du peroxyde. L'hydroxylation d'orthoquinone est également possible.

Ils ont observé une perte de blancheur de 10 à 11 points pour un pH de 11 et des températures de 80 et 120 °C. Il semble que pour ces températures les réactions de noircissement sont indépendantes de la température. Ce noircissement est considérablement important et nécessitera des mesures de contrôle tel que la minimisation du pH lors de la réaction ainsi que l'étude de stratégies de blanchiment pendant et/ou après la réaction.



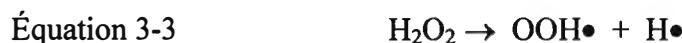
**Figure 3.7 Réactions de noircissement en milieu alcalin.**

### 3.3.3 Réaction de blanchiment oxydant.

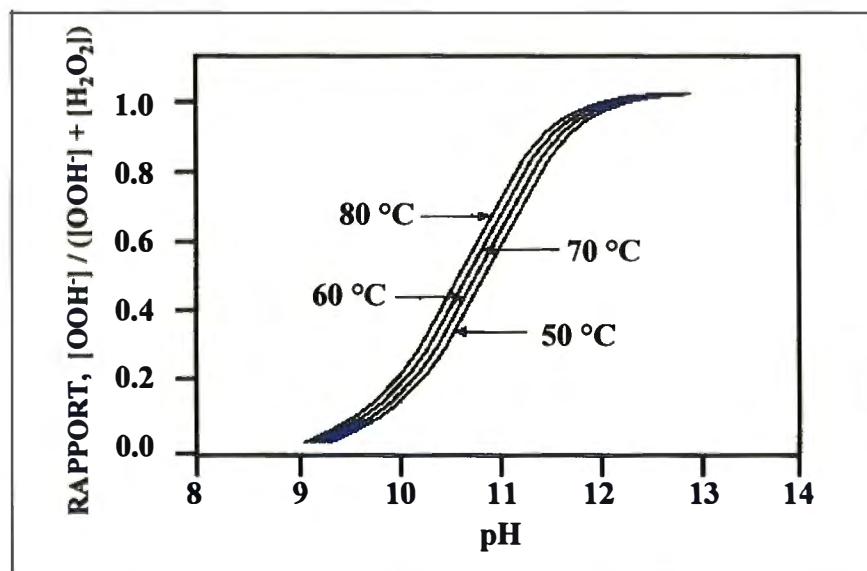
Étant donné la perte de 10 points anticipés lors du greffage en milieu alcalin, la manière la plus appropriée de préserver la blancheur serait l'utilisation de blanchiment oxydant avec le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier permet, selon la charge appliquée, d'obtenir des gains de blancheur allant jusqu'à 20 points [37]. Le blanchiment au peroxyde s'effectue en milieu alcalin ce qui représente un avantage indéniable pour une combinaison avec la réaction de greffage.

Dans le processus de blanchiment au peroxyde d'hydrogène, l'anion perhydroxyle ( $\text{OOH}^-$ ), produit naturellement par dissociation, est considéré comme l'élément actif de

blanchiment dans les systèmes alcalins contenant du peroxyde d'hydrogène [38]. Les réactions de dissociation sont les suivantes :



Cet anion s'attaque aux chaînes latérales carbonylées de la lignine. Cette réaction est en compétition avec la réaction de noircissement de la pâte causée par les ions  $\text{OH}^-$  vu précédemment et l'oxygène produisant des quinones (composés chromophobes) par oxydation des noyaux phénoliques.

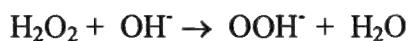


**Figure 3.8** Effet du pH sur la dissociation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures.

Par contre, l'anion perhydroxyle peut réagir avec ces quinones formant des acides carboxyliques ou des quinones hydroxylées, ce qui diminue l'effet des réactions de

noircissement. Bien que l'anion perhydroxyle soit normalement présent à l'équilibre avec le peroxyde d'hydrogène non dissocié (Équation 3-1), il est possible d'en contrôler la formation en agissant sur le pH (Équation 3-5) et la température (Figure 3.8) [38].

Équation 3-5



L'ajout d'une source alcaline à une solution de peroxyde force l'équilibre vers la partie droite de l'Équation 3-1, ce qui produit l'anion  $\text{OOH}^-$ . En augmentant la température du système, on accélère le taux de formation de l'anion perhydroxyle. Il importe de noter que la formation de l'anion  $\text{OOH}^-$  à une trop grande vitesse n'est pas souhaitable. De fait, les anions formés pourraient réagir avec les molécules de peroxyde d'hydrogène non dissociées, ce qui entraînerait la décomposition des deux réactifs comme l'illustre l'Équation 3-6 [39].

Équation 3-6



L'équation illustre bien le fait que la décomposition maximale devrait avoir lieu à 50 % de la dissociation, ou encore lorsque le pH est égal au pK de la réaction de dissociation. À un pH de 10,5, moins de 10 % du peroxyde total se retrouve sous forme d'anion perhydroxyle  $\text{OOH}^-$ . Lorsque le pH atteint 12,5, le peroxyde est ionisé en anion perhydroxyle à 95 %. C'est pour cette raison (c'est-à-dire, pour contrôler la décomposition de l'anion perhydroxyle et du peroxyde non dissocié) qu'il est recommandé d'établir un pH inférieur à 11,5, généralement entre 10,8 et 11,2 pour le blanchiment de la pâte mécanique. Cette valeur du pH devrait être diminuée à haute température de blanchiment. Lors de la réaction de blanchiment, le pH diminue à cause des réactions d'oxydation de certains chromophores telles que la coniféraldéhyde qui produisent des acides carboxyliques [40].

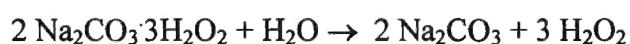
Dans le cas d'un blanchiment et cationisation dans une même étape, il est possible que la consommation de l'alcali par le peroxyde diminue de façon importante la réaction du CEPTMA avec la fibre. C'est pourquoi il est possible que l'on doive ajouter une quantité supplémentaire d'alcali lors de cette réaction afin de maintenir un pH adéquat pour la

cationisation. Cette augmentation d'alcali pourrait entraîner la décomposition du peroxyde, comme on a vu précédemment.

### 3.3.4 Utilisation du percarbonate de sodium

L'utilisation de percarbonate de sodium peut s'avérer une alternative intéressante afin de diminuer l'effet négatif de l'augmentation de pH sur la décomposition du peroxyde. Le percarbonate, après dissociation, nous donne le carbonate de sodium et le peroxyde selon l'équation suivante:

Équation 3-7



Le percarbonate de sodium produit l'alcalinité nécessaire au peroxyde pour le blanchiment [41]. Le carbonate produit par la réaction de dissociation de l'Équation 3-7 permet de fournir l'alcali nécessaire au peroxyde pour la formation de l'ion perhydroxyle tel que présenté à l'Équation 3-5. On devrait ainsi diminuer la compétition entre le CEPTMA et le peroxyde et de plus l'effet tampon du carbonate permettra une diminution plus lente du pH et ainsi favorisera la réaction de cationisation.

## Chapitre 4 - Méthodologies expérimentales

### 4.1 Réaction de greffage et de blanchiment

La pâte thermomécanique fut échantillonnée à l'usine Kruger de Trois-Rivières après la presse à double toile, avant l'étape de blanchiment au peroxyde. Cette pâte est constituée de deux essences de bois, soit 25% de sapin baumier (*Abies balsamea*) et 75% d'épinette noire (*Picea mariana*). La consistance de la pâte était d'environ 35-38% selon la prise d'échantillon.

#### 4.1.1 Méthode utilisant un mélangeur Hobart

De l'eau distillée est utilisée pour toutes les étapes de dilution pendant les procédures expérimentales. Dans tous les cas, 50 grammes de pâte sèche sont mélangés avec la quantité appropriée d'eau et de réactifs chimiques dans un mélangeur de laboratoire Hobart pour un temps de 15 minutes. La consistance finale est de 32%. Le mélange est ensuite placé dans un bain à température contrôlée pour un temps de rétention et une température définie par le plan d'expérience. La pâte est par la suite lavée avec 2000 mL d'eau distillée afin d'éliminer tout produit chimique résiduel.

#### 4.1.2 Plans d'expériences.

L'utilisation de plan d'expérience est nécessaire afin d'optimiser le procédé. L'utilisation de plan d'expérience de type composite centré à 2 et 3 variables, de design de mélange, de design mixte ainsi que D-optimal sont nécessaires afin d'optimiser les conditions de réactions. Les conditions des plans d'expériences seront définies au chapitre 5 lors de la présentation des résultats. L'analyse des résultats obtenus s'est faite par l'utilisation de logiciel spécialisé de statistique tel que Statgraphics 4.1 [42] et JMP 5.1 [43]. Le Tableau 4.1 résume les conditions des plans d'expérience utilisées dans ce projet. Il est bon de noter que plus de détails concernant chacun de ces plans seront donnés au Chapitre 5 - Résultats et Discussion. Les designs DOE-01, DOE-02, DOE 01-02, DOE-

04 et DOE-05 concerne la cationisation à moyenne consistance (11%) tandis que pour DOE-06, DOE-07, DOE 08 la cationisation a été effectuée à haute consistance (30%).

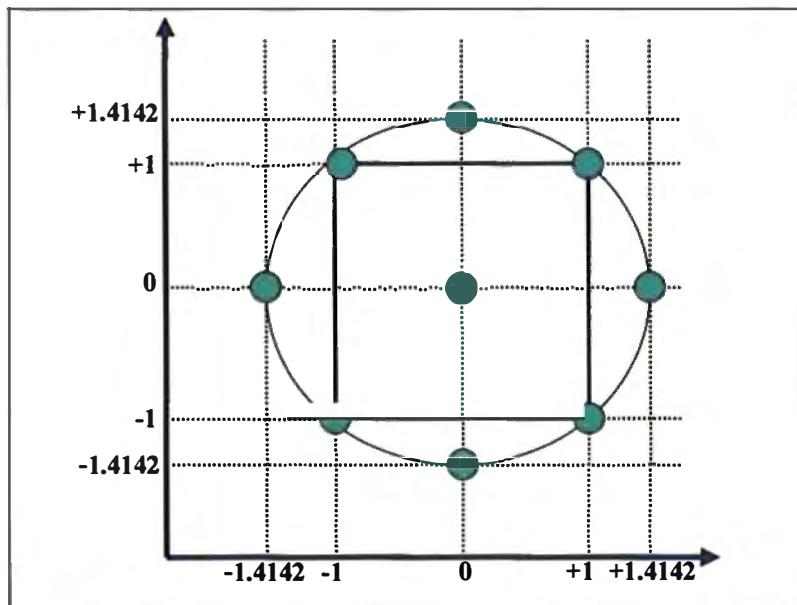
**Tableau 4.1 Résumé des plans d'expériences utilisés.**

|           | Variables   | Constante  | Objectifs   |
|-----------|---|--|---|
| DOE-01    | <b>Ratio alcali</b><br><b>Dosage de CEPTMA</b>  | Température  | <b>Optimisation du ratio alcali à consistance moyenne</b>               |
| DOE-02    |   | Temps  |   |
| DOE-01-02 |   | Consistance  |   |
| DOE-03    | <b>Dosage de CEPTMA</b><br>Temps<br>Température   | Consistance  | <b>Optimisation de la cinétique de réaction à consistance moyenne</b>   |
| DOE-04    | <b>Dosage de CEPTMA</b><br>Temps  | Consistance<br>Ratio alcali<br>Température   |   |
| DOE-05    | <b>Dosage de NaOH</b><br><b>Dosage de peroxyde d'hydrogène</b><br>Temps   | Consistance<br>Température<br><b>Dosage de CEPTMA</b><br><b>Dosage de silicate de sodium</b> | <b>Blanchiment et cationisation</b>                                     |
| DOE-06    | <b>Dosage de CEPTMA</b><br><b>Dosage de NaOH</b><br><b>Dosage de percarbonate</b><br><b>Dosage de carbonate de sodium</b> | Consistance<br>Température<br>Temps de réaction.   | <b>Optimisation du blanchiment et cationisation à haute consistance</b> |
| DOE-07    | <b>Design non statistique afin de comparer diverses conditions</b>  |  |   |
| DOE-08    | Dosage Polyacrylamide<br>Glaise (%)<br>PTM (%)<br>PTMBC (%)<br>Type de polymère   | Consistance du mélange<br>Température<br>Vitesse du DDJ                                      | <b>Effet de la PTMBC sur la rétention de fine et de glaise.</b>         |

#### **4.1.2.1 Plan d'expérience du type composite centré**

Un plan de type composite centré (CCD) à 2 ou 3 facteurs (Figure 2.2) a été utilisé pour les autres expériences nécessitant l'emploi d'un seul design expérimental. Un plan

expérimental CCD permet d'obtenir un plan d'expérience orthogonal en ajustant la distance axiale et il permet également d'obtenir un modèle mathématique de la surface ainsi étudiée afin d'optimiser le procédé.



**Figure 4.1 Plan d'expérience de type composite centré.**

#### 4.1.2.2 Algorithme D-Optimal

Lorsque le nombre élevé de variables et de niveaux génère trop d'essais en utilisant un design classique, l'algorithme D-Optimal est utilisé afin d'effectuer seulement les essais nécessaires afin d'obtenir une variance minimale de l'estimé des paramètres. Le plan d'expérience ainsi généré n'est pas orthogonal et comporte certaines corrélations entre l'estimé des effets. Il sera également toujours possible d'ajouter des essais en utilisant ce même algorithme de calcul afin d'améliorer le modèle de prédiction. On doit spécifier une matrice d'essai potentiel, un modèle ainsi qu'un nombre d'essais désiré. Le critère de sélection de la meilleure combinaison se fait par la maximisation du déterminant de la matrice suivante où la matrice  $X$  contient la combinaison d'essai potentiel :

$$\text{Équation 4-1} \quad |X'X|$$

Le déterminant de cette matrice est maximal lorsque les colonnes sont plus indépendantes entre elles.

#### **4.1.2.3 Design de mélange**

La dernière étape du projet consistait à fabriquer des feuilles contenant de la pâte thermomécanique blanchie, de la pâte thermomécanique cationisée et blanchie (PTMCB) et de la glaise et d'utiliser divers polymères de rétention à différents dosages. Pour pouvoir comparer les effets de la PTMCB et de la pâte Kraft blanchie sur les propriétés mécaniques et optiques du papier, des mélanges à 3 composantes ont été préparés. Pour ce faire, une matrice de points expérimentaux possibles fut montée à partir d'un design de mélange à trois composantes qui a été répété pour chacun des 10 polymères de rétention et chacun des trois dosages.

#### **4.1.2.4 Design mixte**

Il est également possible avec le logiciel JMP 5.1 [43] d'obtenir un design qui peut combiner un design de mélange, des variables continues et des variables catégoriques. Il s'agit de spécifier les variables et leurs rôles ainsi que les interactions désirées et le logiciel génère une matrice de tous les essais possibles pour ensuite appliquer l'algorithme D-optimal afin de minimiser le nombre d'expérience.

### **4.2 Paramètres mesurés**

Les différents paramètres mesurés sont l'azote total, la charge cationique de surface de la fibre, la demande cationique de la fibre, l'azote total en surface de la fibre ainsi que les propriétés de force de la pâte. De plus, une étude de rétention et de drainage de cette pâte est mise en œuvre.

## 4.2.1 Mesure du degré de cationisation

### 4.2.1.1 Mesure de l'azote total

Lors de la cationisation de la pâte, nous avons greffé une amine quaternaire. Cette méthode mesure l'azote total par combustion d'un échantillon de pâte. On mesure donc l'azote à la surface et à l'intérieur de la fibre. Le bois et par le fait même, la pâte thermomécanique contiennent déjà une certaine quantité d'azote principalement par la présence de protéine qu'il faudra déduire afin d'obtenir l'azote total ajouté par la réaction de cationisation.

Des pastilles de pâte sont formées à l'aide d'une presse. Les pastilles sont préalablement enveloppées dans un papier filtre pour faciliter le démarrage de la combustion. Ce papier filtre est testé par combustion afin de déterminer sa teneur en azote, ensuite on considérera que tous les filtres ont la même teneur en azote, ainsi les filtres seront pesés avant utilisation pour effectuer une correction et déterminer la véritable valeur en azote du filtre correspondant

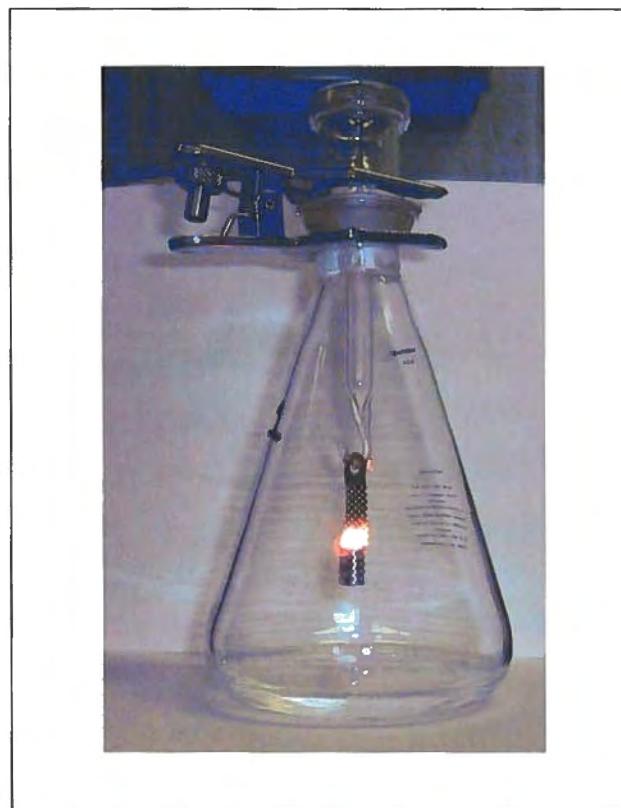
La combustion du filtre et de la pâte a été effectuée dans un montage tel que présenté à la Figure 4.2. Dans l'rlenmeyer, de l'eau déminéralisée est introduite pour absorber l'azote dégagé lors de la combustion, du peroxyde d'hydrogène pour s'assurer d'avoir une oxydation complète ainsi que de l'oxygène en excès pour faciliter la combustion.

Un panier en platine contient le filtre, le platine étant le catalyseur lors de la combustion. Après combustion complète et absorption du  $\text{NO}_3$  formé, on ajoute au mélange de l'acide sulfurique afin d'éliminer tout le peroxyde d'hydrogène, car ce dernier réagirait avec l'air pour également donner du  $\text{NO}_3$ .

Le  $\text{NO}_3$  est analysé par chromatographie ionique. Les résultats seront rapportés en mmole d'azote par kg de pâte.

L'azote total (N total) représente le contenu en azote de l'échantillon de pâte tandis que l'azote ajouté (N ajouté) représente l'azote total de l'échantillon auquel l'azote total de la

pâte avant réaction sera soustrait. On obtient ainsi la quantité d'azote ajouté par la réaction de cationisation.



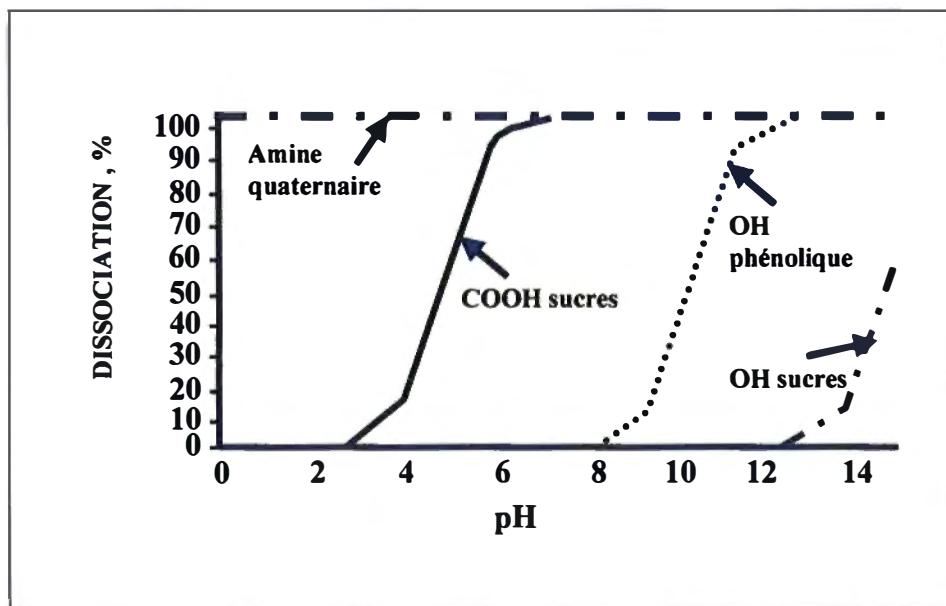
**Figure 4.2    Combustion catalytique O<sub>2</sub>/Pt.**

#### **4.2.1.2 Mesure de la charge cationique de surface (CCS)**

La charge cationique de la fibre est mesurée par titrage colloïdal. La pâte cationisée est diluée à une consistance d'environ 0,5% et le pH est ajusté à 2,5 afin d'éliminer la charge négative des acides carboxyliques qui commencent à se dissocier à un pH de 2,9. Selon les courbes de dissociation de la Figure 4.3, il nous reste uniquement les charges positives des groupements aminés quaternaires à la surface de la fibre.

On ajoute un excès de polymère anionique à la solution soit le sel de potassium de polyvinyle sulfinique acide (PVSK) et, après un temps de contact de quelques minutes, on titre l'excès de polymère avec un Mütek PCD-04 qui n'a pas réagi avec la fibre à l'aide

d'un polymère cationique le chlorure de poly diallyldiméthylammonium (polyDAD-MAC). Le point isoélectrique est déterminé avec un appareil Mütek PCD-04 tel que représenté à la Figure 4.4. La quantité de polymère ayant réagi avec la fibre détermine la charge cationique de la fibre en milliéquivalent par kilogramme de pâte.



**Figure 4.3** Taux de dissociation des groupements chimiques de la fibre.



**Figure 4.4** Analyseur de particule Mütek PCD-02.

#### 4.2.1.3 Mesure de la demande cationique de la surface (DCS)

Le but de cette mesure est de déterminer la quantité de polymère cationique que la pâte peut adsorber à un pH neutre. On ajoute graduellement à une quantité connue de pâte un polymère cationique soit le polyDADMAC. À chaque addition de polyDADMAC on mesure le potentiel Zeta de la fibre à l'aide de l'appareil Mütek PSZ-03 représenté à la

Figure 4.5. À l'aide de la courbe de titrage résultante on peut déterminer le dosage de polyDADMAC requis pour obtenir un potentiel Zeta de 0 millivolt. Les résultats sont exprimés en milliéquivalent par kg de pâte.



Figure 4.5 Analyseur potentiel  $\zeta$  Mütek PSZ-03.

#### **4.2.1.4 Mesure de l'azote total en surface par spectroscopie photoélectronique par rayon X.**

La spectroscopie photo électronique sera utilisée afin de mesurer les changements physiques en surface de la fibre. L'appareil utilisé est le modèle « AXIS Ultra » de « Kratos Analytical » muni d'une source aluminium monochromatique de 225W. La surface analysée est de  $2 \text{ mm}^2$  à 4 positions sur la feuille. Le temps d'émission est de 180 à 362 secondes avec un angle d'émission de  $90^\circ$ . L'analyse de déconvolution fut réalisée à l'aide du logiciel fourni avec l'appareil (SUN Sparc Station IPX computer (Vision 2)).

L'azote, l'oxygène et la déconvolution du pic du carbone permettront de mieux comprendre la chimie de surface impliquée lors de la cationisation de la fibre. L'analyse de l'azote permet de quantifier ce qui a été ajouté en surface de la feuille et de différencier l'azote provenant du bois de celle qui est greffée. L'analyse des pics d'oxygène et de carbone permet de calculer le ratio oxygène-carbone afin de comprendre ce qui arrive aux extractibles situés en surface de la fibre et leurs impacts sur la réaction.

#### **4.2.2 Mesure des forces physiques de la feuille de papier**

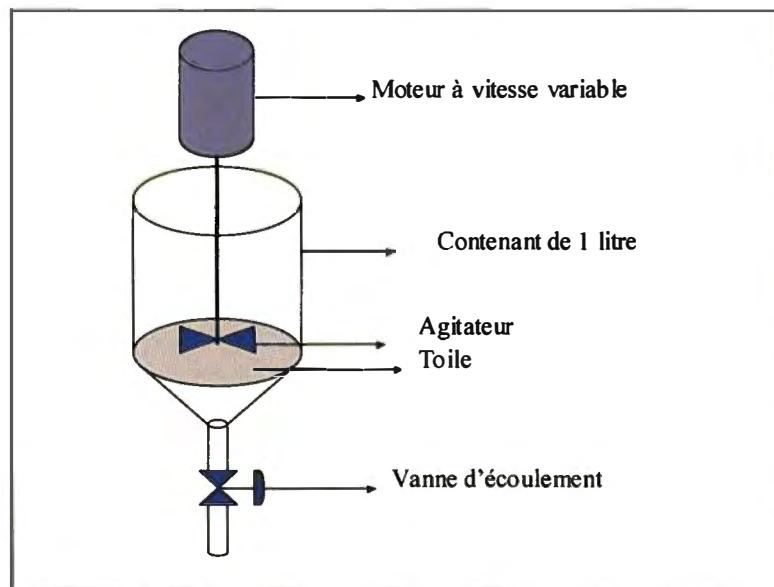
Les forces du papier sont mesurées selon les méthodes TAPPI. Les feuilles sont fabriquées sur une formette anglaise selon la méthode TAPPI T205 os-71. Elles ont été entreposées une nuit à température et humidité contrôlées (norme TAPPI T402 os-70). L'épaisseur (T411 os-76), la longueur de rupture (T494 os-70), l'indice de déchirure Elmendorf (T414 os-65), l'indice d'éclatement Mullen (T403 os-76) et le Scott Bond (norme TAPPI 403) ont été mesurés selon les normes TAPPI.

#### **4.2.3 Mesure des propriétés optiques de la feuille de papier**

La blancheur ISO est mesurée avec un appareil Technibrite selon la norme Tappi sur 5 feuilles de 1,2 g. Il en est de même pour l'opacité et les coordonnées de couleur CIE L\*, a\* et b\*.

### 4.3 Évaluation de la rétention de pigment et de fine.

Un appareil de drainage dynamique communément appelé Britt Jar [44] est utilisé afin d'évaluer l'adsorption de pigment et de fine par la pâte. Un Britt Jar est habituellement constitué d'un contenant rainuré de 1 litre muni d'une toile d'acier inoxydable et d'un agitateur à vitesse variable. Une vanne d'écoulement permet de recueillir un échantillon de ce que l'on considère comme étant équivalent à la fosse sous toile d'une machine à papier. Habituellement, 500 ml de pâte représentant la composition à la caisse d'arrivée sont placés dans le contenant dont l'agitateur fonctionne à une vitesse prédéterminée. L'échantillon recueilli par la vanne d'écoulement représente la fosse sous toile. À partir de l'équation 1-1 on peut ainsi évaluer la rétention. La Figure 4.6 nous montre un schéma de l'appareil.



**Figure 4.6 Appareil de drainage dynamique traditionnel**

Cet appareil est conçu pour l'étude de la rétention des fines et des pigments. Il permet de comparer divers agents de rétention dans différentes conditions d'agitation, de mélange de pâte, etc.

## Chapitre 5 - Résultats et Discussion

Des essais de cationisation de la fibre ont eu lieu à moyenne et haute consistance afin d'étudier la réaction à des consistances typiquement utilisées lors du blanchiment au peroxyde en milieu industriel. Les différents designs d'expérience (Design of experiment : DOE) sont décrits et les résultats obtenus décrits, analysés et discutés. L'impact de la cationisation sur les forces de la pâte ainsi que sur la force et la rétention lors de la fabrication du papier furent également étudié.

### 5.1 Cationisation à moyenne consistance

La consistance utilisée lors de cette série d'expériences est toujours 11%. Cette consistance est celle de l'alimentation de la tour de blanchiment au peroxyde de l'usine Kruger de Trois-Rivières. On veut ainsi évaluer le potentiel d'application de cette technologie de cationisation dans les conditions actuelles d'opérations de l'usine.

#### 5.1.1 Réaction de cationisation à moyenne consistance

La réaction telle que décrite au chapitre 3 à la section 3.3 consiste à l'addition de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium à la pâte à une température et pour un temps de rétention donné.

##### 5.1.1.1 DOE-01

Le DOE-01 a pour but d'optimiser la quantité d'alcali ajouté par rapport au CEPTMA. Le ratio alcali sera donc le nombre de moles d'alcali ajouté par mole de CEPTMA. Les niveaux de ratio alcali et de dosage de CEPTMA ont été fixés à des valeurs avoisinantes de celles déterminées par Schempp et coll. [4] pour la pâte au sulfite de résineux. Le temps de rétention et la température seront constants au niveau habituellement observé à la tour de blanchiment au peroxyde de l'usine de Trois-Rivières et respecte également les valeurs optimales observées par Schempp et coll. [4]. Il est bon de noter que cet

optimum peut s'avérer très différent pour une pâte thermomécanique de résineux, mais elles constituent quand même un bon point de départ. Il s'agit d'un DOE de type CCD orthogonal avec trois répétitions du point central comme on peut voir au Tableau 5.1.

**Tableau 5.1 Variables et niveau du DOE-01.**

| Niveau  | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Ratio alcali<br>mmole alcali /mmole CEPTMA |
|---|----------------------------|--|
| -1,14774  | 28,2                       | 2,85                                       |
| -1  | 40,0                       | 3,00                                       |
| 0   | 120,0                      | 4,00                                       |
| +1  | 200,0                      | 5,00                                       |
| +1,14774  | 211,8                      | 5,15                                       |
| Consistance 11%, température 75°C et temps de rétention 120 minutes |                            |  |

Un nombre total de 11 essais fut nécessaire pour compléter ce DOE. Les expériences ont été effectuées en ordre aléatoire en répartissant de la façon le plus uniforme possible les répétitions des points centraux comme en témoigne le Tableau 5.2 où les points centraux sont en bleu.

**Tableau 5.2 Essais du DOE-01.**

| No. essai | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Ratio alcali<br>mmole alcali /mmole CEPTMA |
|-----------|----------------------------|--|
| DOE-01-01 | 120                        | 4  |
| DOE-01-02 | 40                         | 3  |
| DOE-01-03 | 200                        | 5  |
| DOE-01-04 | 28,2                       | 4  |
| DOE-01-05 | 200                        | 3  |
| DOE-01-06 | 120                        | 4  |
| DOE-01-07 | 211,8                      | 4  |
| DOE-01-08 | 120                        | 2,86                                       |
| DOE-01-09 | 40                         | 5  |
| DOE-01-10 | 120                        | 5,15                                       |
| DOE-01-11 | 120                        | 4  |

Afin de déterminer le ratio alcali optimal les variables mesurées sont l'azote ajouté, la charge cationique de la surface (CCS) et la demande cationique de la surface (DCS). Les résultats obtenus lors des différents essais sont présentés dans le Tableau 5.3. Afin de calculer l'azote ajouté, on a dû soustraire la valeur de la pâte thermomécanique utilisée qui est de 30,36 mmole/kg.

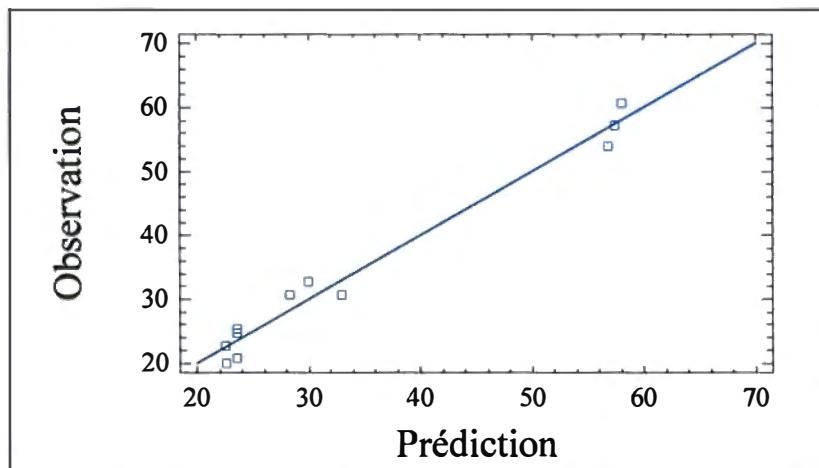
**Tableau 5.3 Résultats des tests chimiques DOE-01.**

| No. essai  | N ajouté<br>mmole/kg de pâte | CCS<br>mmole/kg de pâte | DCS<br>mmole/kg de pâte |
|------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| DOE-01-PTM | 0,00                         | 0,00                    | 39,05                   |
| DOE-01-01  | 25,29                        | 5,68                    | 22,85                   |
| DOE-01-02  | 22,62                        | 0,00                    | 20,07                   |
| DOE-01-03  | 57,22                        | 28,78                   | 12,73                   |
| DOE-01-04  | 20,02                        | 0,00                    | 19,01                   |
| DOE-01-05  | 53,95                        | 6,85                    | 21,91                   |
| DOE-01-06  | 31,69                        | 4,89                    | 22,47                   |
| DOE-01-07  | 60,64                        | 18,13                   | 15,20                   |
| DOE-01-08  | 30,68                        | 4,51                    | 28,02                   |
| DOE-01-09  | 32,73                        | 0,07                    | 18,13                   |
| DOE-01-10  | 30,64                        | 14,06                   | 19,24                   |
| DOE-01-11  | 24,64                        | 3,88                    | 24,00                   |

L'analyse de variance du Tableau 5.4 partitionne la variabilité de l'azote ajouté pour chacun des effets. Ce test évalue la signification statistique de chacun des effets en comparant leur carré moyen à un estimé de l'erreur expérimentale. Dans ce cas-ci, trois effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%.

Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  ajusté indi-

que que le modèle explique plus de 95% de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 5.1 des valeurs observées en fonction des valeurs prédictes démontrent bien l' excellente corrélation.



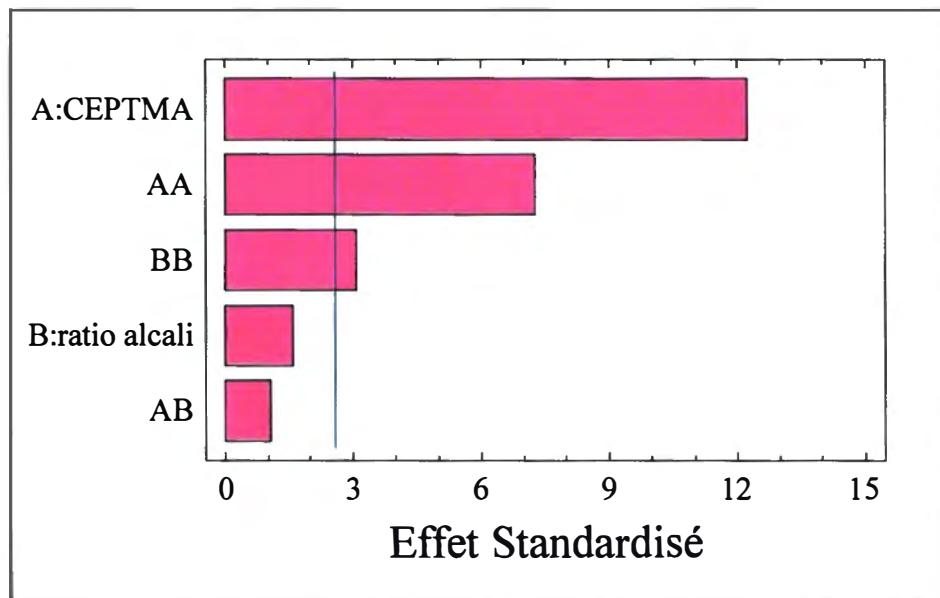
**Figure 5.1 Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour l'azote ajouté et le DOE-01.**

**Tableau 5.4 Analyse de variance de l'azote ajouté du DOE-01.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|---------|----------|
| A:CEPTMA                       | 1582,0            | 1                | 1582,0      | 148,72  | 0,0001   |
| B:ratio alcali                 | 25,3173           | 1                | 25,3173     | 2,47    | 0,1766   |
| AA                             | 560,294           | 1                | 560,294     | 52,67   | 0,1766   |
| AB                             | 11,6801           | 1                | 11,6801     | 1,1     | 0,0008   |
| BB                             | 99,4969           | 1                | 99,4969     | 9,35    | 0,0282   |
| Manque d'ajustement            | 40,7786           | 3                | 13,5929     | 2,19    | 0,3287   |
| Erreur pure                    | 12,4095           | 2                | 6,20477     |         |          |
| Total (corr.)                  | 2334,29           | 10               |             |         |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 97,7214 |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 95,4429 |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 2,49094 |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 1,95759 |          |

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 2,49094. L'erreur absolue moyenne de 1,95759 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est raisonnable compte tenu de la moyenne et de l'étendue des résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la figure 5.2 démontre que le dosage de CEPTMA et son terme quadratique ont l'effet le plus important suivi du terme quadratique du ratio alcali.

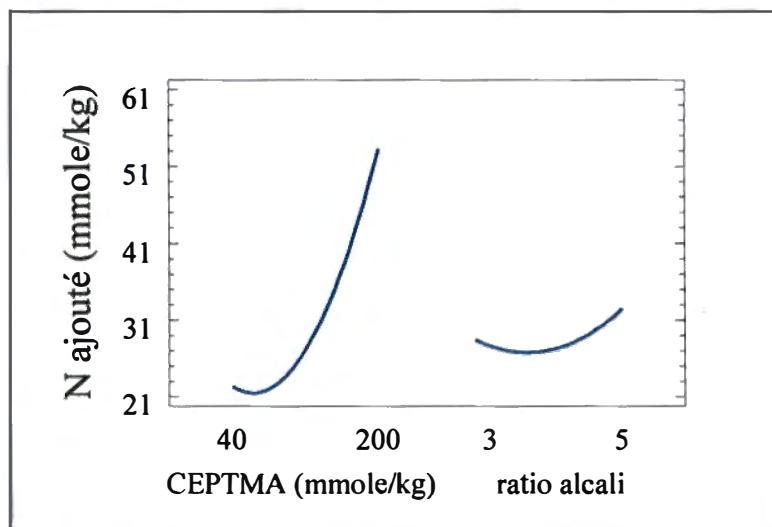


**Figure 5.2 Diagramme de Pareto standardisé pour l'azote ajouté du DOE-01.**

Un diagramme standardisé signifie que chacun des effets est divisé par son erreur standard pour ne pas surévaluer un terme dont l'erreur est très élevée. Une ligne verticale est située à 5% de la somme des effets afin de permettre d'établir plus facilement la signification des effets.

La Figure 5.3 démontre l'importance marquée du dosage de CEPTMA sur le greffage de la fibre sur l'ensemble de la fibre. L'effet du ratio alcali nous semble ici négligeable par rapport au dosage de CEPTMA.

La Figure 5.3 permet d'observer qu'il est possible d'obtenir des valeurs de l'azote ajouté allant jusqu'à 60 mmole/kg dans l'espace expérimental étudié et qu'il serait possible d'augmenter ce maximum en augmentant davantage le dosage de CEPTMA sans pour autant augmenter le ratio alcali.



**Figure 5.3 Effets principaux pour l'azote ajouté du DOE-01**

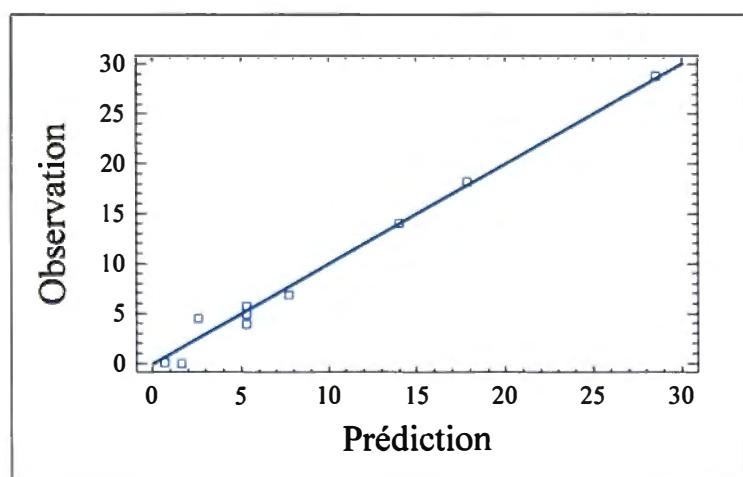
La charge cationique de surface permet de connaître la quantité de groupements cationiques fixé à la surface de la fibre tandis que l'azote ajouté indique la totalité des groupements que ce soit dans les pores ou à la surface. L'analyse de variance du Tableau 5.5 de la charge cationique de surface démontre que quatre effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%.

Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  ajusté indique que le modèle explique plus de 96% de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 5.4 des valeurs observées en fonction des valeurs prédictes démontrent bien l'excellente corrélation. L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,900879. L'erreur absolue moyenne de 0,87 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est raisonnable compte tenu de la moyenne

et de l'étendue des résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

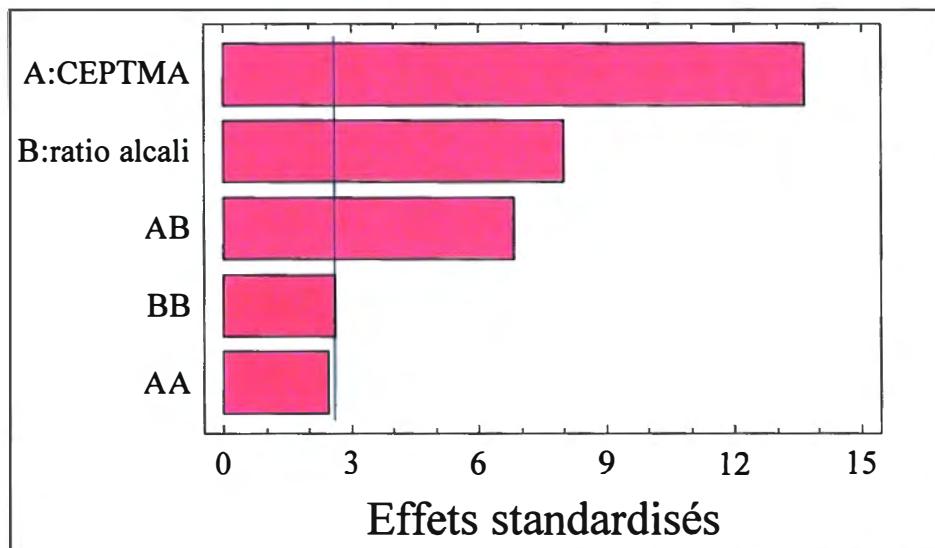
**Tableau 5.5 Analyse de variance de la charge cationique de surface du DOE-01.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F  | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|----------|
| A:CEPTMA                       | 478,946           | 1                | 478,946     | 185,61   | 0,0000   |
| B:ratio alcali                 | 163,343           | 1                | 163,343     | 63,30    | 0,0005   |
| AA                             | 15,04             | 1                | 15,04       | 5,83     | 0,0605   |
| AB                             | 119,456           | 1                | 119,456     | 46,29    | 0,0010   |
| BB                             | 17,1634           | 1                | 17,1634     | 6,65     | 0,0495   |
| Manque d'ajustement            | 11,2785           | 3                | 3,75949     | 4,63     | 0,1826   |
| Erreurs pure                   | 1,62317           | 2                | 0,811583    |          |          |
| Total (corr.)                  | 807,533           | 10               |             |          |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 98,4023  |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 96,8047  |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 0,900879 |          |
| Erreurs absolues moyennes      |                   |                  |             | 0,868994 |          |



**Figure 5.4 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la charge cationique de surface du DOE-01.**

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 5.5 permet de constater qu'également dans ce cas le dosage de CEPTMA est très important suivi du ratio alcali et de l'interaction.

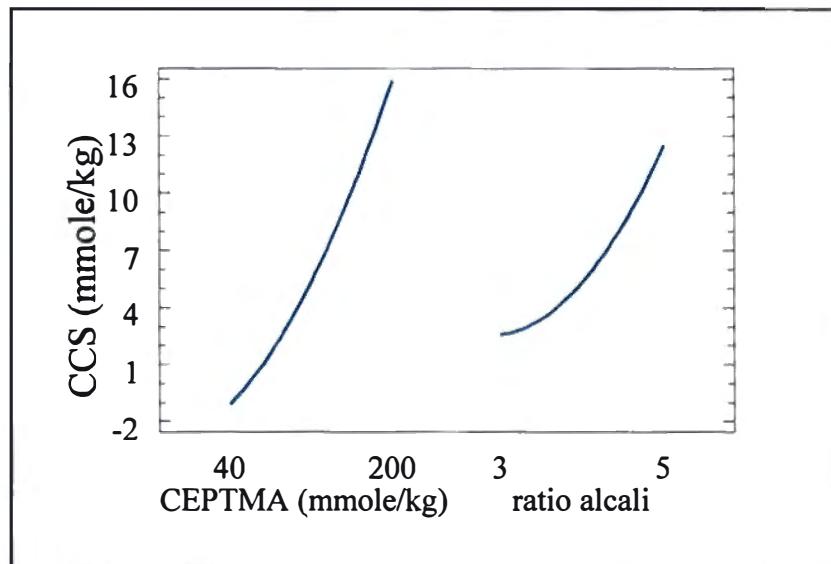


**Figure 5.5 Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-01.**

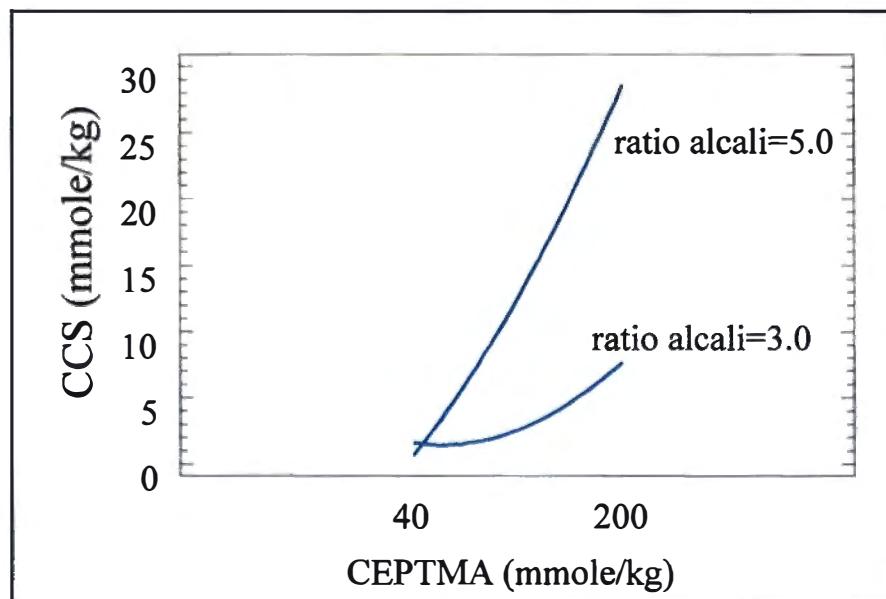
La Figure 5.6 démontre l'importance du dosage de CEPTMA et du ratio alcali sur le greffage de groupements cationiques à la surface de la fibre. L'effet du ratio alcali nous semble ici très important comparativement pour l'azote ajouté où il est négligeable par rapport au dosage de CEPTMA.

Le graphique de l'interaction CEPTMA avec le ratio alcali de la Figure 5.7 montre l'importance de cette interaction. À faible dosage l'effet du ratio alcali est nul dans l'espace expérimental du DOE-01, mais prend graduellement de l'importance en augmentant le dosage de CEPTMA. Au dosage maximum de CEPTMA l'effet du ratio alcali devient majeur puisque la charge cationique de surface passe de 5 mmole/kg à environ 30 mmole/kg, on a donc une concentration 6 fois plus élevée en groupements cationiques à la surface de la fibre.

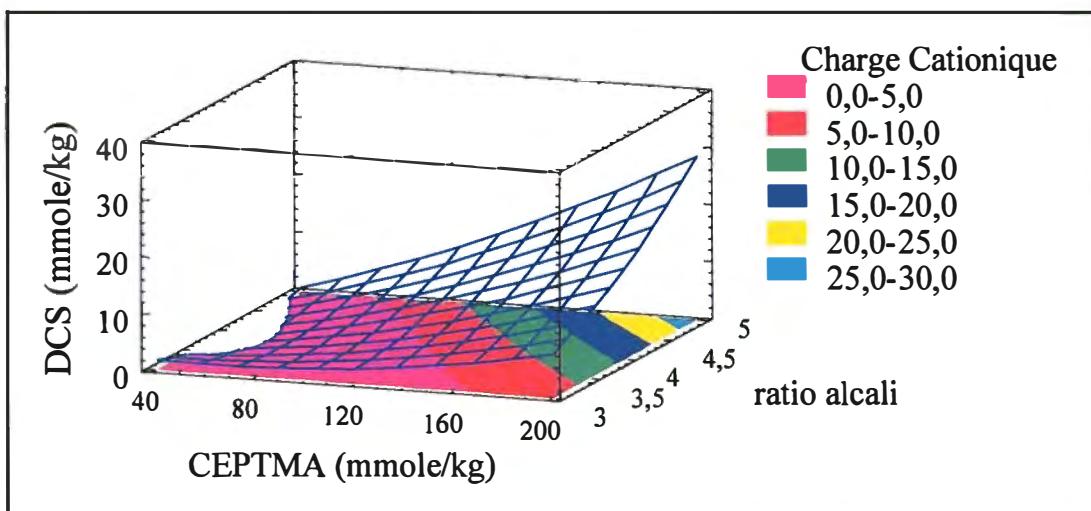
La Figure 5.8 permet d'observer qu'il est possible d'obtenir des valeurs de la charge cationique de surface pouvant atteindre 30 mmole/kg dans l'espace expérimental étudié et qu'il serait possible d'augmenter ce maximum en augmentant davantage le dosage de CEPTMA et le ratio alcali. On observe également l'influence du ratio alcali qui augmente lorsque l'on augmente le dosage de CEPTMA.



**Figure 5.6** Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-01



**Figure 5.7** Interaction pour la charge cationique de surface du DOE-01



**Figure 5.8 Réponse de surface pour la charge cationique de surface du DOE-01.**

Si on compare la Figure 5.3 et la Figure 5.8 on remarque qu'en augmentant le ratio alcali on obtient une réaction plus sélective à la surface plutôt que les pores intérieures de la fibre puisqu' au dosage de CEPTMA maximum l'azote ajouté reste à peu près constant et la charge cationique de surface augmente avec le ratio alcali.

Il est également intéressant de savoir si le traitement chimique amène un changement au niveau de la quantité de polymère cationique requise pour atteindre le point isoélectrique. L'augmentation de groupements cationiques devrait diminuer cette demande cationique de surface, mais des réactions secondaires avec l'alcali pourrait augmenter le nombre de groupements carboxyles et ainsi augmenter cette demande.

L'analyse de variance du Tableau 5.6 de la demande cationique de surface démontre que trois effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%.

Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  ajusté indique que le modèle explique plus de 87% de la variabilité de la réponse ce qui est très

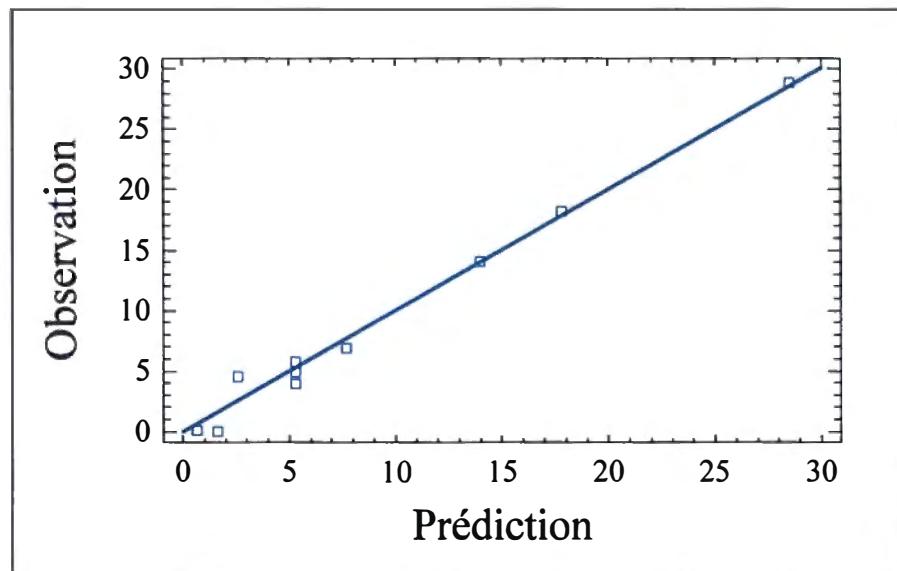
bien. La Figure 5.9 des valeurs observées en fonction des valeurs prédictes démontre bien que modèle est très acceptable.

**Tableau 5.6 Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-01.**

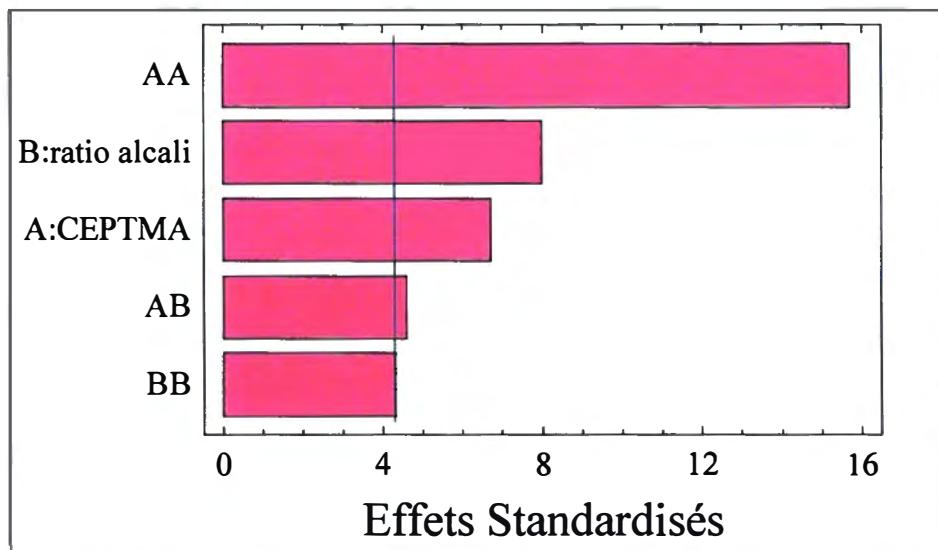
| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F  | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|----------|
| A:CEPTMA                       | 28,1704           | 1                | 28,1704     | 8,57     | 0,0327   |
| B:ratio alcali                 | 39,9279           | 1                | 39,9279     | 12,15    | 0,0175   |
| AA                             | 155,085           | 1                | 155,085     | 47,20    | 0,0010   |
| AB                             | 13,1386           | 1                | 13,1386     | 4,00     | 0,1020   |
| BB                             | 11,5979           | 1                | 11,5979     | 3,53     | 0,1191   |
| Manque d'ajustement            | 15,1663           | 3                | 5,05544     | 8,00     | 0,1131   |
| Erreure pure                   | 1,2635            | 2                | 0,63175     |          |          |
| Total (corr.)                  | 263,695           | 10               |             |          |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 93,7694  |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 87,5388  |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 0,794827 |          |
| Erreure absolue moyenne        |                   |                  |             | 1,07064  |          |

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,79. L'erreur absolue moyenne de 0,79 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est raisonnable compte tenu de la moyenne et de l'étendue des résultats. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 5.10 démontre que le terme quadratique du dosage de CEPTMA est le plus important suivi du ratio alcali et du dosage de CEPTMA. L'interaction est considérée comme négligeable malgré le fait que son effet standardisé est légèrement au-dessus de la ligne du 5%. Il est bon de noter que cette ligne n'est qu'indicative et que l'effet de l'interaction est vraiment beaucoup plus faible que les trois premiers facteurs.

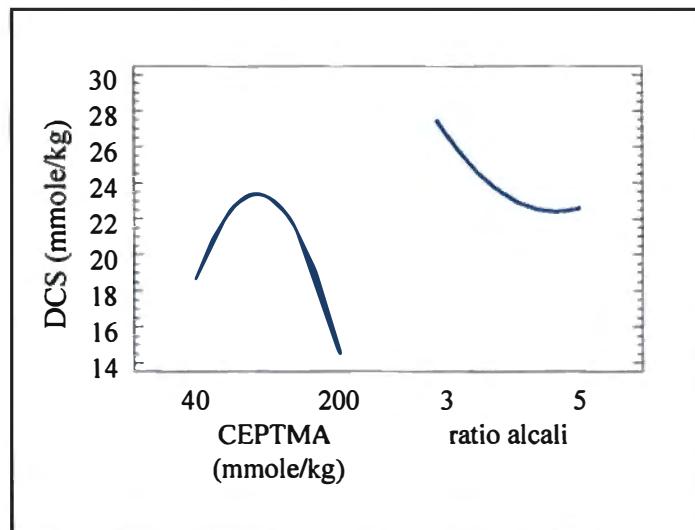


**Figure 5.9 Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour la demande cationique de surface du DOE-01.**



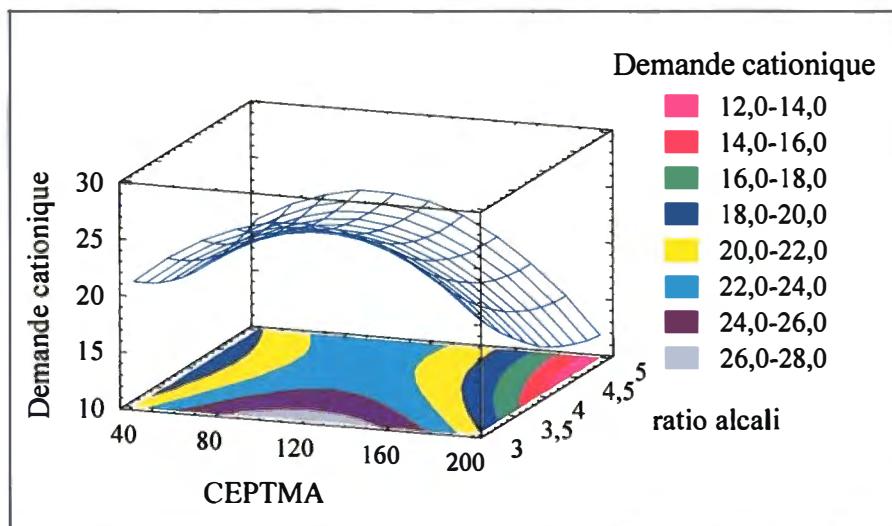
**Figure 5.10 Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-01.**

La demande cationique de surface atteint un maximum à un dosage aux environs de 120 mmole/kg (Figure 5.11), tandis que le ratio alcali diminue graduellement avec ce dernier.



**Figure 5.11 Effets principaux de la demande cationique de surface du DOE-01**

La réponse de surface de la Figure 5.12 démontre bien le caractère quadratique de la demande cationique en fonction du dosage de CEPTMA. La compétition entre la cationisation de la surface et l'apparition de groupements ionisables négatif causé par la présence d'alcali semble être responsable de ce comportement. Le ratio alcali diminue la demande cationique de surface en favorisant la réaction de cationisation comme on peut observer à la Figure 5.12. On en conclue donc qu'une augmentation de dosage de CEPTMA et de ratio alcali favorise la diminution de la demande cationique de surface.



**Figure 5.12 Réponse de surface pour la demande cationique du DOE-01.**

Il est intéressant d'observer que tout l'espace expérimental se situe bien au-dessous de la demande cationique de la pâte initiale qui est de 39,05 mmole/kg de pâte. Cette dernière observation signifie que la diminution de demande cationique est observée sur tout l'espace expérimental couvert par le DOE-01.

Les résultats obtenus avec le DOE-01 démontrent qu'une augmentation de dosage de CEPTMA et de ratio alcali favorise une augmentation de la cationisation de la fibre tout en diminuant sa demande cationique de surface. Il est possible d'obtenir, aux conditions maximales de dosage et de ratio alcali, une charge cationique de surface de l'ordre de 30 mmole/kg et de diminuer la demande cationique de surface de la pâte initiale de façon significative puisqu'elle passe de 39,05 mmole/kg à 12-14 mmole/kg suite au traitement.

### **5.1.1.2 DOE-02**

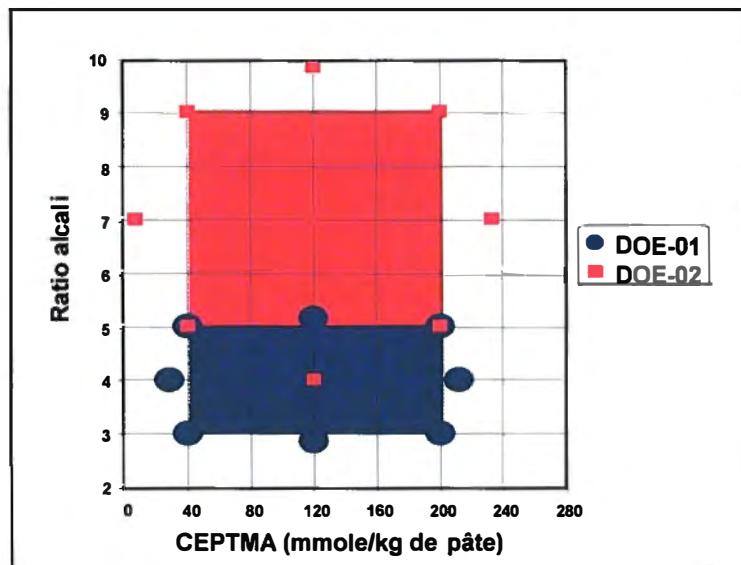
Suite aux résultats du DOE-01, un ratio alcali plus élevé sera mis à l'essai afin d'en déterminer l'optimum. Afin de minimiser le nombre d'essais, un design composite centré respectant l'isovariance par rotation est choisi avec les niveaux présentés au Tableau 5.7 afin de récupérer deux essais du DOE-01.

**Tableau 5.7 Variables et niveau du DOE-02.**

| Niveau  | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Ratio alcali<br>mmole alcali /mmole CEPTMA |
|---|----------------------------|--|
| -1,41421  | 7,0                        | 4,19                                       |
| -1  | 40,0                       | 5,00                                       |
| 0   | 120,0                      | 7,00                                       |
| +1  | 200,0                      | 9,00                                       |
| +1,41421  | 233,0                      | 9,86                                       |
| Consistance 11%, température 75°C et temps de rétention 120 minutes |                            |  |

De plus, nous obtenons ainsi un DOE-02 pouvant être superposé au DOE-01 au niveau du ratio alcali et donc les niveaux -1 et +1 sont les mêmes pour le dosage de CEPTMA

ce qui permettra subséquemment d'analyser les données comme si elles provenaient d'un unique espace expérimental. L'espace expérimental des DOE-01 et DOE-02 sont représentés à la Figure 5.13.



**Figure 5.13 Espace expérimental des DOE-01 et DOE-02.**

Les points expérimentaux ont été exécutés de manière aléatoire comme en témoigne-le Tableau 5.8.

**Tableau 5.8 Essais du DOE-02.**

| No. essai | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Ratio alcali<br>mmole alcali /mmole CEPTMA |
|-----------|----------------------------|--|
| DOE-02-01 | 120                        | 7  |
| DOE-02-02 | 40                         | 9  |
| DOE-02-03 | 200                        | 9  |
| DOE-02-04 | 120                        | 7  |
| DOE-02-05 | 120                        | 7  |
| DOE-02-06 | 7                          | 7  |
| DOE-02-07 | 233                        | 7  |
| DOE-02-08 | 120                        | 9,86                                       |
| DOE-02-09 | 120                        | 7  |

Afin de déterminer le ratio alcali optimal les variables mesurées sont l'azote ajouté, la charge cationique de la surface (CCS) et la demande cationique de la surface (DCS). Les résultats obtenus lors des différents essais sont présentés au Tableau 5.9.

**Tableau 5.9 Résultats des tests chimiques DOE-02.**

| No. essai | N ajouté<br>mou/kg de pâte | CCS<br>mmole/kg de pâte | DCS<br>mmole/kg de pâte |
|-----------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| DOE-02-01 | 37,37                      | 18,31                   | 14,77                   |
| DOE-02-02 | 40,24                      | 8,81                    | 16,56                   |
| DOE-02-03 | 39,54                      | 26,65                   | 19,21                   |
| DOE-02-04 | 42,70                      | 17,78                   | 16,34                   |
| DOE-02-05 | 40,57                      | 12,64                   | 16,72                   |
| DOE-02-06 | 28,20                      | 0,82                    | 11,59                   |
| DOE-02-07 | 44,79                      | 28,09                   | 14,58                   |
| DOE-02-08 | 40,64                      | 11,53                   | 21,14                   |
| DOE-02-09 | 44,64                      | 16,77                   | 16,97                   |

Afin de calculer l'azote ajouté, on a dû soustraire la valeur de la pâte thermomécanique utilisée qui est de 30,36 mmole/kg. Les résultats du DOE-01 et du DOE-02 furent combinés pour l'analyse ce qui nous donne le DOE-01-02.

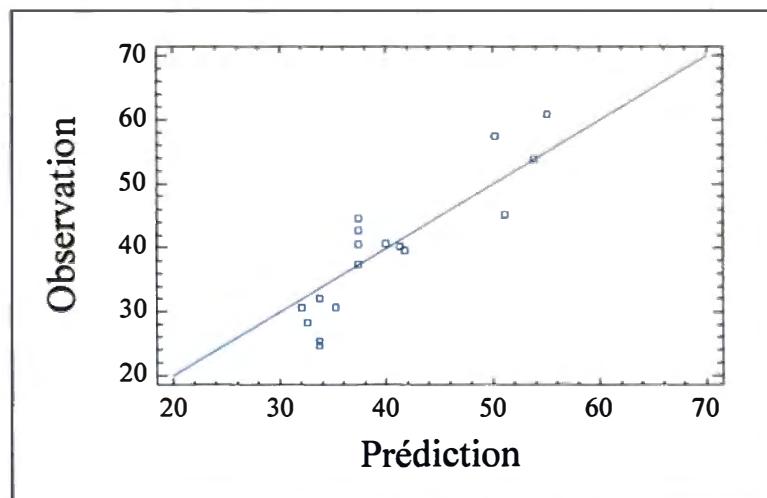
L'analyse de variance du DOE-01-02 pour l'azote ajouté présenté au Tableau 5.10 partitionne la variabilité de l'azote ajouté pour chacun des effets. Dans ce cas-ci, trois effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%.

Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  indique que le modèle explique plus de 80% de la variabilité de la réponse ce qui est acceptable puisque l'erreur sur les répétitions semble responsable de cette baisse de  $R^2$  puisque le

modèle est considéré comme adéquat. La Figure 5.14 des valeurs observées en fonction des valeurs prédictes démontrent bien cette dernière affirmation.

**Tableau 5.10 Analyse de variance de l'azote ajouté du DOE-01-02.**

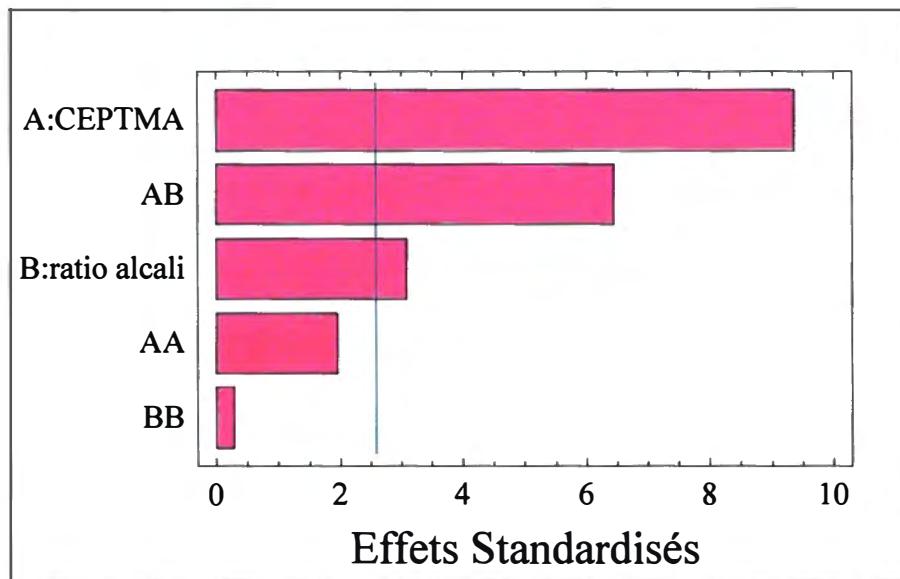
| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|---------|----------|
| A:CEPTMA                       | 1087,47           | 1                | 1087,47     | 87,26   | 0,0002   |
| B:ratio alcali                 | 117,669           | 1                | 117,669     | 9,44    | 0,0277   |
| AA                             | 46,8661           | 1                | 46,8661     | 3,76    | 0,1102   |
| AB                             | 514,531           | 1                | 514,531     | 41,29   | 0,0014   |
| BB                             | 0,926882          | 1                | 0,926882    | 0,07    | 0,7960   |
| Manque d'ajustement            | 411,08            | 8                | 51,385      | 4,12    | 0,0677   |
| Erreur pure                    | 62,3108           | 5                | 12,4622     |         |          |
| Total (corr.)                  | 2408,19           | 18               |             |         |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 80,3425 |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 72,7819 |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 3,53018 |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 4,07921 |          |



**Figure 5.14 Valeurs observées en fonction des valeurs prédictes pour l'azote ajouté du DOE-01-02.**

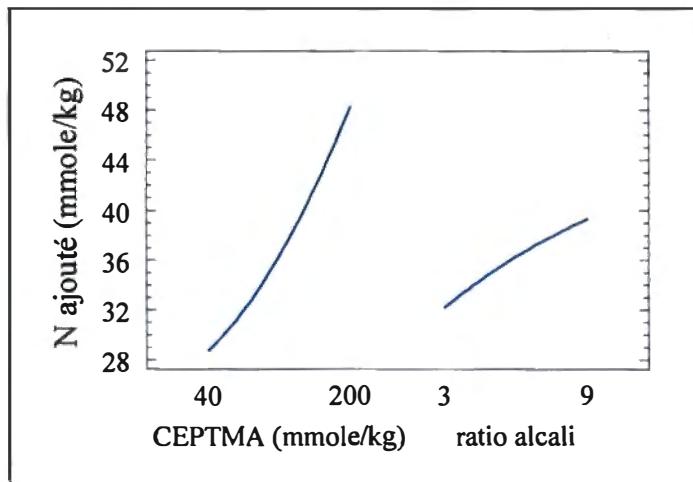
L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 3,53. L'erreur absolue moyenne de 4,08 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est plus élevée que celle du DOE-01 compte tenu de la moyenne et de l'étendue plus grande de l'espace expérimental on peut quand même considérer cette erreur comme acceptable. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 5.15 démontre que le dosage de CEPTMA et l'interaction ont l'effet le plus important suivi du ratio alcali. La plus grande étendue du ratio alcali semble avoir permis d'observer un plus grand effet de cette variable et de son interaction comparativement au DOE-01.

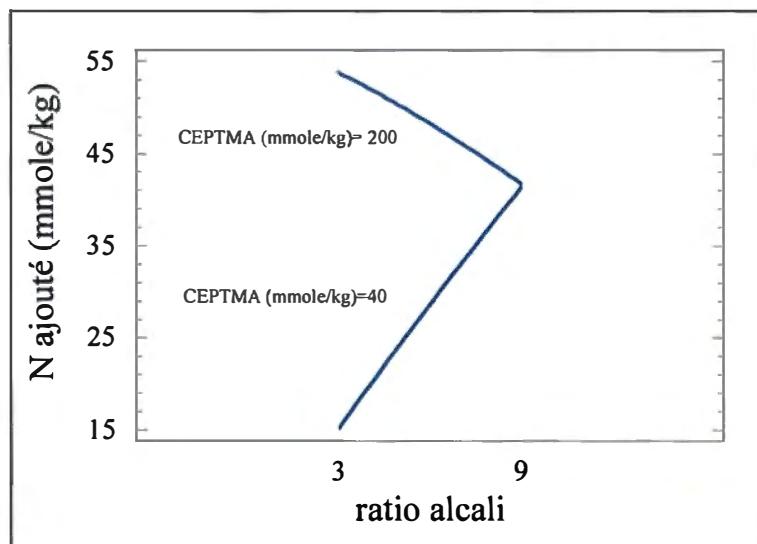


**Figure 5.15 Diagramme de Pareto standardisé pour l'azote ajouté du DOE-01-02.**

On voit à la Figure 5.16 que le dosage de CEPTMA à un effet qui est du double de celui du ratio alcali. Par contre, l'interaction entre le dosage de CEPTMA et le ratio alcali revêt une grande importance. À faible dosage de CEPTMA, le ratio alcali augmente considérablement l'azote ajouté tandis qu'à dosage élevé on observe une légère diminution (Figure 5.17). Il semble donc y avoir une valeur maximale au-delà de laquelle il est inutile d'augmenter davantage le ratio alcali.

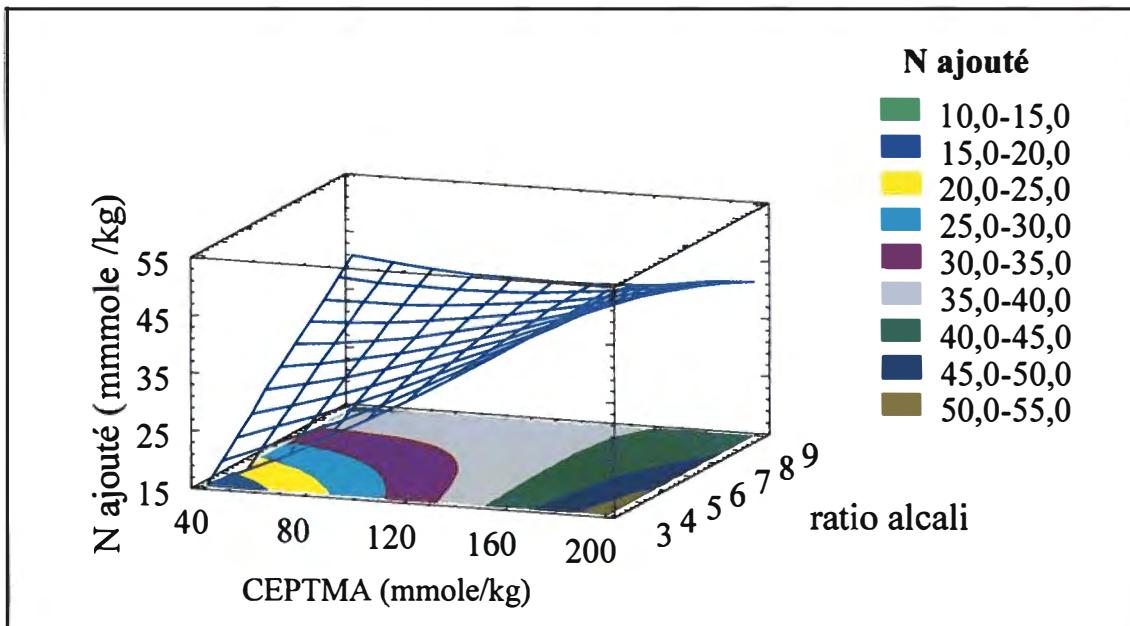


**Figure 5.16 Effets principaux pour l'azote ajouté du DOE-01-02**



**Figure 5.17 Diagramme d'interaction de l'azote ajouté du DOE-01-02**

Selon la Figure 5.18, il semble inutile d'augmenter le ratio alcali à des valeurs au-delà de 8, car ceci nuirait à la réaction à haut dosage sans toutefois augmenter de façon très significative l'azote ajouté à faible dosage de CEPTMA. Il semble donc que le gonflement des fibres par l'alcali favorise la fixation du CEPTMA en surface étant donné la plus grande surface spécifique disponible. De plus, l'alcali joue un rôle catalytique dans la réaction tel que démontré plus tôt à la section 3.3.1 du chapitre 3.



**Figure 5.18 Réponse de surface pour l'azote ajouté du DOE-01-02.**

L’analyse de variance du DOE-01-02 pour la charge cationique de surface présentée au Tableau 5.11 partitionne la variabilité de la charge cationique de surface pour chacun des effets. Dans ce cas-ci, trois effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l’effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%.

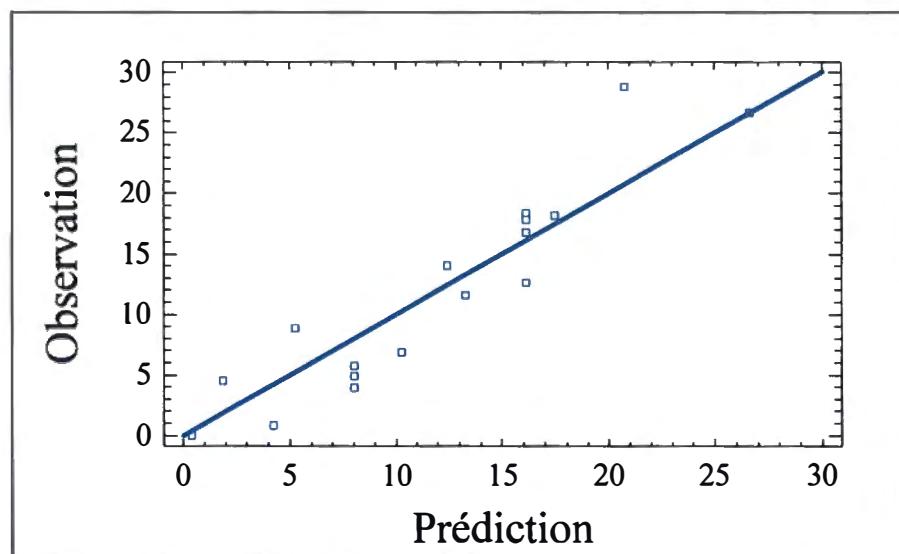
Le manque d’ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu’un modèle plus complexe n’est pas nécessaire. Le  $R^2$  indique que le modèle explique plus de 88% de la variabilité de la réponse ce qui est fort acceptable.

La Figure 5.19 qui représente les valeurs observées en fonction des valeurs prédictes démontrent bien la validité du modèle.

L’erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 2,07. L’erreur absolue moyenne de 2,58 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est plus élevée que celle du DOE-01 compte tenu de la moyenne et de l’étendue plus grande de l’espace expérimental on peut quand même considérer cette erreur comme acceptable. On obtient donc un modèle d’ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

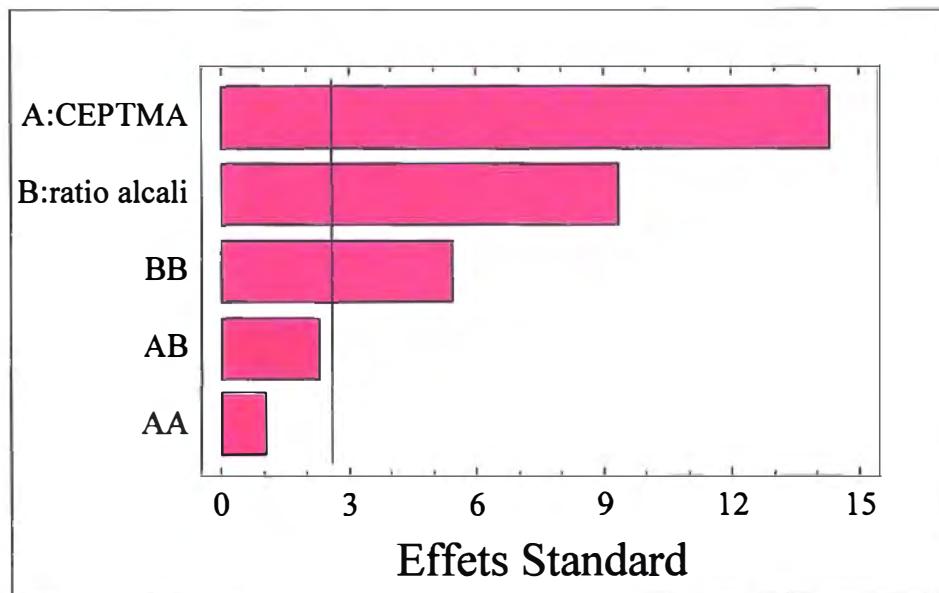
**Tableau 5.11 Analyse de variance de la charge de surface du DOE-01-02.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|---------|----------|
| A:CEPTMA                       | 873,303           | 1                | 873,303     | 203,80  | 0,0000   |
| B:ratio alcali                 | 371,802           | 1                | 371,802     | 86,76   | 0,0002   |
| AA                             | 4,42342           | 1                | 4,42342     | 1,03    | 0,3562   |
| AB                             | 21,7941           | 1                | 21,7941     | 5,09    | 0,0738   |
| BB                             | 125,117           | 1                | 125,117     | 29,20   | 0,0029   |
| Manque d'ajustement            | 162,689           | 8                | 51,385      | 4,75    | 0,0515   |
| Erreur pure                    | 21,426            | 5                | 4,2852      |         |          |
| Total (corr.)                  | 1555,93           | 18               |             |         |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 88,1669 |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 83,6157 |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 2,07007 |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 2,58253 |          |

**Figure 5.19 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la charge cationique de surface du DOE-01-02.**

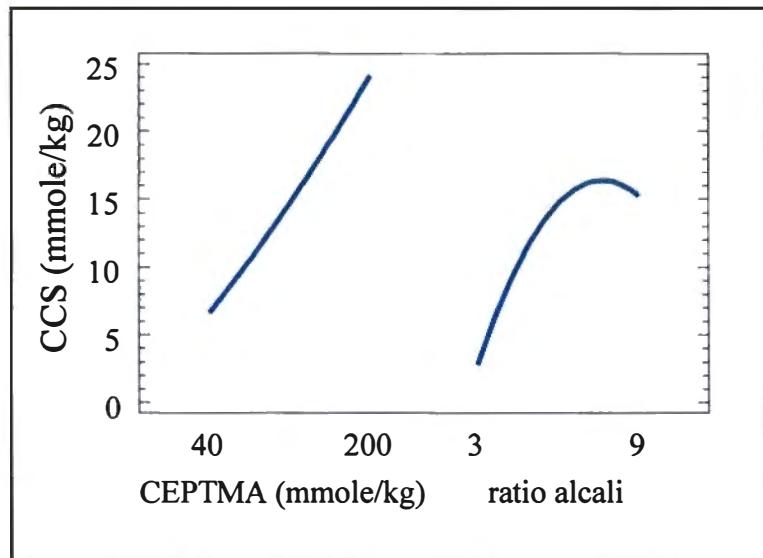
Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 5.20 démontre que le dosage de CEPTMA, le ratio alcali et le terme quadratique ont l'effet le plus important. La plus grande étendue du ratio alcali semble avoir permis d'observer un plus grand effet de cette variable et de son interaction comparativement au DOE-01. L'interaction n'a pas été retenue. La charge cationique de surface augmente avec le dosage de CHPTMA, mais ce qui intéresse est la présence d'une valeur optimale pour le ratio alcali étant donné son caractère quadratique.

L'effet du ratio alcali est presque aussi important que celui du dosage de CHPTMA contrairement au DOE-01 où le dosage de CHPTMA est beaucoup plus élevé que celui du ratio alcali (Figure 5.21). L'extension du ratio alcali vers des valeurs plus élevées permet de mettre en évidence l'effet de ce dernier.

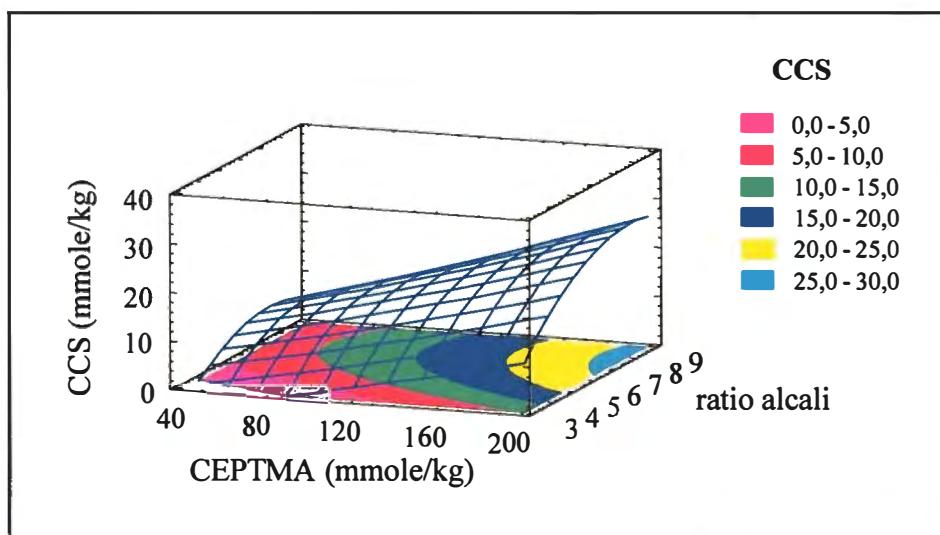


**Figure 5.20 Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-01-02.**

La Figure 5.22 démontre que nous avons un optimum pour un ratio alcali de 8,0 et qu'au-delà de ce ratio, il n'y a aucune amélioration du greffage de groupement cationique en surface de la fibre.



**Figure 5.21 Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-01-02**



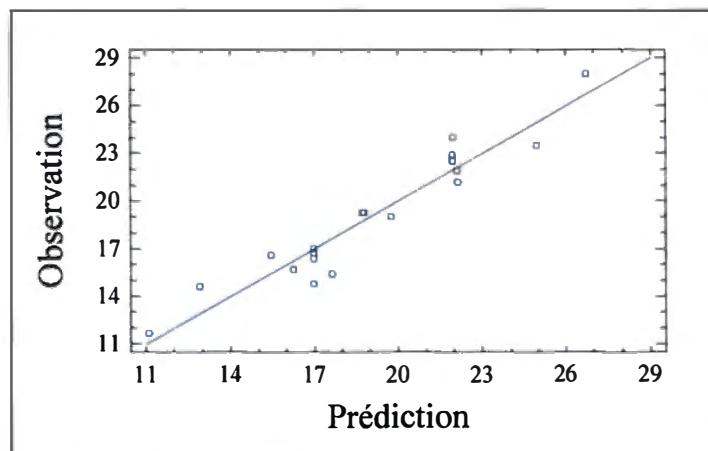
**Figure 5.22 Réponse de surface pour la charge cationique du DOE-01-02.**

L'analyse de variance du DOE-01-02 pour la demande cationique de surface présentée au Tableau 5.12 indique, dans ce cas-ci, quatre effets ont une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%. Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  indique que le modèle explique plus de 91% de la variabilité de la réponse ce qui est fort acceptable.

**Tableau 5.12 Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-01-02.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F  | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|----------|
| A:CEPTMA                       | 0,155188          | 1                | 0,155188    | 0,19     | 0,6850   |
| B:ratio alcali                 | 99,3968           | 1                | 99,3968     | 118,54   | 0,0001   |
| AA                             | 57,415            | 1                | 57,415      | 68,47    | 0,0004   |
| AB                             | 13,4193           | 1                | 13,4193     | 16,00    | 0,0103   |
| BB                             | 110,733           | 1                | 110,733     | 132,06   | 0,0001   |
| Manque d'ajustement            | 21,8619           | 8                | 2,73274     | 3,26     | 0,1044   |
| Erreur pure                    | 4,19261           | 5                | 0,838522    |          |          |
| Total (corr.)                  | 305,548           | 18               |             |          |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 91,4729  |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 88,1932  |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 0,960766 |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 2,09205  |          |

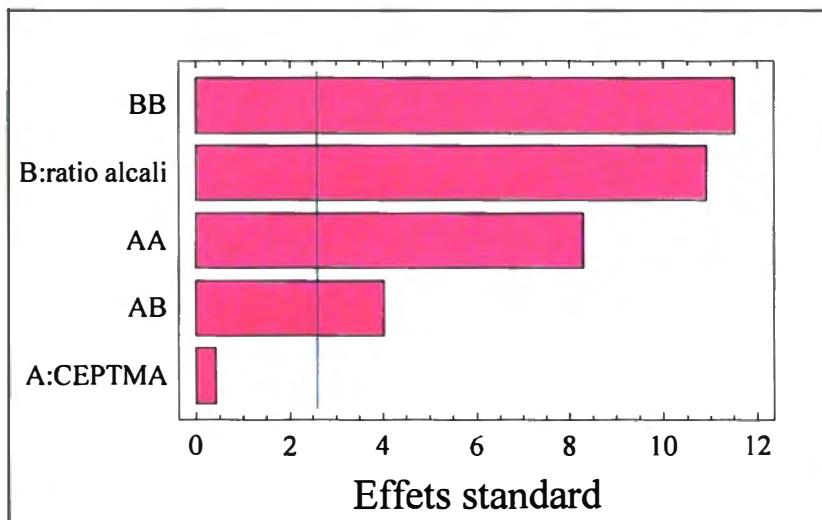
La Figure 5.23 des valeurs observées en fonction des valeurs prédites démontrent bien la validité du modèle.



**Figure 5.23 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la demande cationique de surface du DOE-01-02.**

L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,92. L'erreur absolue moyenne de 2,09 est la valeur moyenne des résiduels. Cette dernière est plus élevée que celle du DOE-01 compte tenu de la moyenne et de l'étendue plus grande de l'espace expérimental on peut quand même considérer cette erreur comme acceptable. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

Le diagramme de Pareto standardisé de la Figure 5.24 démontre que le terme quadratique et non-quadratique du ratio alcali ainsi que le terme quadratique du dosage de CEPTMA sont les plus importants suivit de l'interaction.

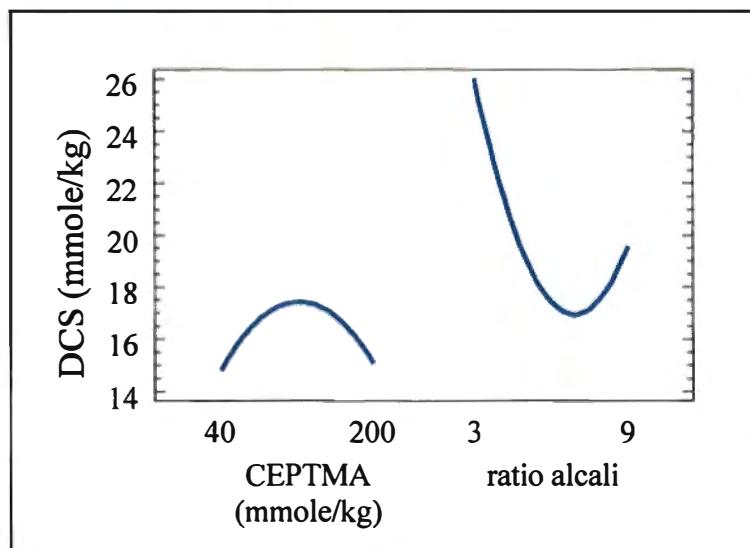


**Figure 5.24 Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-01-02.**

La relation étant très quadratique signifie qu'il y aura des minimums et maximums qui seront observés. C'est ce qui est observé à la Figure 5.25, nous avons effectivement un maximum pour le dosage de CEPTMA et un minimum pour le ratio alcali. L'alcali favorise la formation de groupements chimiques qui provoque une augmentation de la demande cationique par hydrolyse et formation de groupements carboxyliques. Par contre, l'alcali permet également d'améliorer l'efficacité du greffage de CEPTMA ce qui

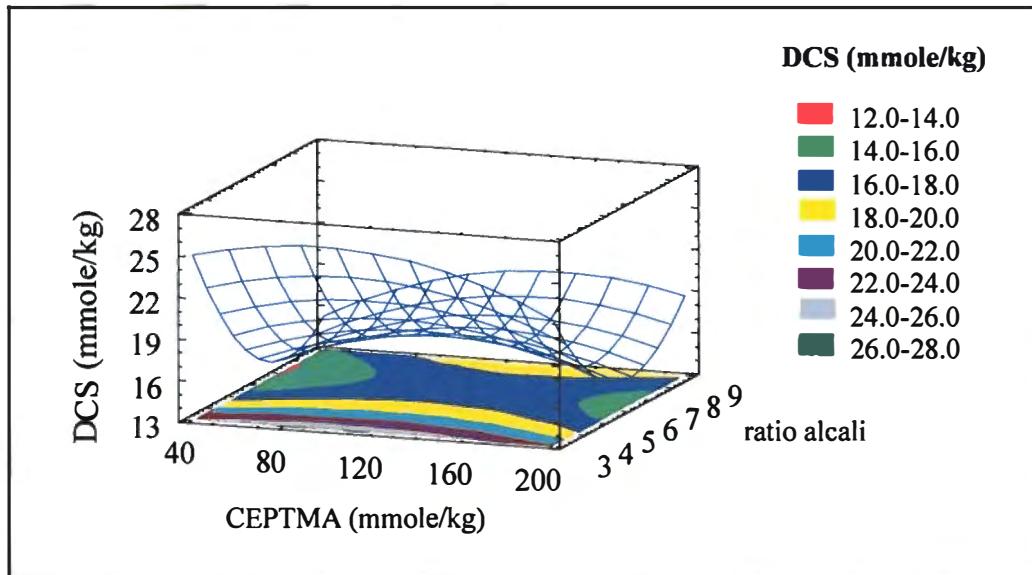
contribue à diminuer la demande cationique de surface. Ces deux effets qui sont en compétition entraînent donc la présence de maximum à un dosage de CEPTMA en dessous duquel il est insuffisant pour obtenir une charge cationique de surface importante et où l'effet négatif du milieu alcalin domine. Au-delà de ce maximum, l'augmentation de la charge cationique de surface par greffage permet de dominer l'effet néfaste de l'alcali ajouté. Il semble également qu'un ratio alcali optimal situé au minimum de la Figure 5.25 permet de minimiser la demande cationique de surface. Un surplus entraîne donc une plus grande formation de groupements chimiques néfaste à la demande cationique de surface et un ratio insuffisant empêche d'obtenir une réaction de greffage optimal.

L'effet du ratio alcali est beaucoup plus important en ce qui concerne la demande cationique de surface que celui du dosage de CEPTMA.



**Figure 5.25 Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-01-02.**

La Figure 5.26 démontre que nous avons un optimum pour un ratio alcali de 7,5 où la demande cationique de surface est à son minimum.



**Figure 5.26 Réponse de surface pour la demande cationique du DOE-01-02.**

L'optimisation de chacune des variables nous permet de conclure que nous avons un ratio alcali optimum aux environs de 8. L'azote ajouté est supérieur à une valeur de ratio de 8 et il est observé qu'il est inutile d'aller au-delà de ce ratio pour des dosages de CEPTMA élevé. La charge cationique de surface de surface est maximale à un ratio de 8 et la demande cationique de surface est minimale à un ratio de 7,5. Un ratio alcali de 8 sera donc considéré comme optimal pour la cationisation à moyenne consistance et sera utilisé pour les prochains DOE.

### 5.1.1.3 DOE-03

Le DOE-03 vise à étudier l'effet combiné du dosage de CEPTMA du temps et de la température sur la réaction de greffage ainsi que sur la formation de groupements anioniques à la surface de la fibre. Le ratio alcali restera constant au niveau optimal de 8 et le dosage de CEPTMA pourra atteindre des niveaux plus élevés afin d'augmenter la charge cationique de surface telle que déterminée au DOE-01-02. Un design mixte a été généré à l'aide du logiciel JMP [43] et d'un algorithme D-optimal. Il s'agit d'un design ayant 5 niveaux pour le dosage de CEPTMA, 7 niveaux pour le temps de réaction

combiné à trois niveaux de température. Les variables étudiées sont la charge cationique de surface et la demande cationique de surface afin d'optimiser la réaction. Les 16 essais résultants de cette analyse incluant 4 répétitions du point central sont présentés au Tableau 5.13.

**Tableau 5.13 Essais du DOE-03.**

| No. essai                         | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Temps<br>minute | Température<br>°C |
|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
| DOE-03-01                         | 320                        | 135             | 75                |
| DOE-03-02                         | 400                        | 135             | 75                |
| DOE-03-03                         | 240                        | 135             | 75                |
| DOE-03-04                         | 360                        | 240             | 75                |
| DOE-03-05                         | 280                        | 30              | 75                |
| DOE-03-06                         | 360                        | 30              | 75                |
| DOE-03-07                         | 280                        | 240             | 75                |
| DOE-03-08                         | 360                        | 170             | 65                |
| DOE-03-09                         | 280                        | 100             | 85                |
| DOE-03-10                         | 360                        | 100             | 85                |
| DOE-03-11                         | 320                        | 205             | 85                |
| DOE-03-12                         | 280                        | 170             | 65                |
| DOE-03-13                         | 320                        | 65              | 65                |
| DOE-03-14                         | 320                        | 135             | 75                |
| DOE-03-15                         | 320                        | 135             | 75                |
| DOE-03-16                         | 320                        | 135             | 75                |
| Consistance 11%, Ratio alcali 8,0 |                            |                 |                   |

Les variables étudiées sont la charge cationique de surface et la demande cationique de surface afin d'optimiser les conditions de réactions en terme de greffage de groupements cationiques et formation de sites anioniques. Le Tableau 5.14 résume les résultats obtenus pour chacun des essais et également pour la pâte thermomécanique initiale. Le test concernant l'azote total ajouté n'a pas été exécuté pour ce design étant donné que

l'objectif est plutôt d'optimiser le greffage en surface plutôt que le greffage total qui inclut les réactions à l'intérieur des pores de la fibre. Ces derniers groupements ne pourront contribuer à la force du papier ou la rétention au bout humide de la machine à papier.

On remarque que pour tout l'espace expérimental la demande cationique de surface a diminué de 40 à 60% comparativement à la pâte initiale malgré un traitement alcalin sévère. La charge cationique de surface a atteint des niveaux allant jusqu'à 34 mmole/kg ce qui est une amélioration par rapport au DOE-02 où l'on atteint un maximum de 28 mmole/kg.

**Tableau 5.14 Résultats des tests chimiques du DOE-03**

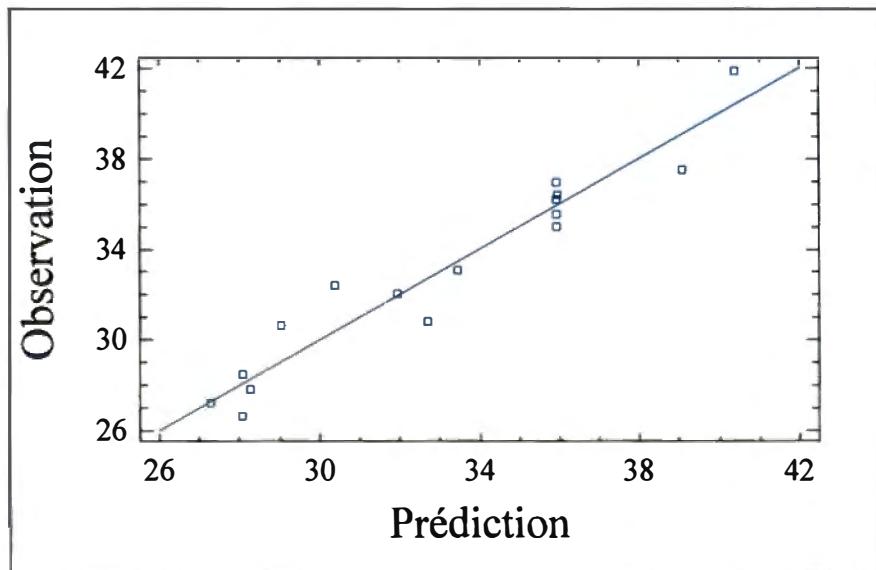
| No. essai  | CCS<br>mmole/kg de pâte | DCS<br>mmole/kg de pâte |
|------------|-------------------------|-------------------------|
| DOE-03-PTM | 0                       | 33                      |
| DOE-03-01  | 36,17                   | 15,00                   |
| DOE-03-02  | 41,87                   | 17,11                   |
| DOE-03-03  | 26,57                   | 20,95                   |
| DOE-03-04  | 32,01                   | 11,51                   |
| DOE-03-05  | 27,21                   | 18,40                   |
| DOE-03-06  | 36,40                   | 13,91                   |
| DOE-03-07  | 27,81                   | 14,73                   |
| DOE-03-08  | 37,50                   | 15,47                   |
| DOE-03-09  | 30,62                   | 16,73                   |
| DOE-03-10  | 30,75                   | 14,54                   |
| DOE-03-11  | 28,46                   | 17,99                   |
| DOE-03-12  | 32,37                   | 18,84                   |
| DOE-03-13  | 33,06                   | 18,30                   |
| DOE-03-14  | 36,95                   | 13,50                   |
| DOE-03-15  | 35,52                   | 14,56                   |
| DOE-03-16  | 35.00                   | 16.20                   |

Le Tableau 5.15 démontre qu'il y a 5 effets ayant une valeur-p plus petite que 0,05 indiquant ainsi que l'effet est significatif pour un intervalle de confiance de 95%. Le manque d'ajustement du modèle est négligeable puisque sa valeur-p est supérieure à 0,05 ce qui signifie qu'un modèle plus complexe n'est pas nécessaire. Le  $R^2$  ajusté indique que le modèle explique plus de 92% de la variabilité de la réponse ce qui est excellent. La Figure 5.27 des valeurs observées en fonction des valeurs prédictives démontrent bien l'excellente corrélation du modèle. L'erreur standard des estimées montre que la déviation standard des résiduels est 0,84. L'erreur absolue moyenne de 0,91 est la valeur moyenne des résiduels. On obtient donc un modèle d'ordre 2 permettant de distinguer les effets et les interactions avec une certaine précision.

**Tableau 5.15 Analyse de variance de la charge cationique de surface du DOE-03.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F  | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|----------|
| A:CEPTMA                       | 151,591           | 1                | 151,591     | 213,01   | 0,0007   |
| B:Temps                        | 3,02615           | 1                | 3,02615     | 4,25     | 0,1312   |
| C : Température                | 28,6124           | 1                | 28,6124     | 40,2     | 0,0079   |
| AA                             | 3,80504           | 1                | 3,80504     | 5,35     | 0,1038   |
| AB                             | 6,21745           | 1                | 6,21745     | 8,74     | 0,0597   |
| AC                             | 10,0027           | 1                | 10,0027     | 14,06    | 0,0331   |
| BB                             | 50,7313           | 1                | 50,7313     | 71,29    | 0,0035   |
| BC                             | 1,03762           | 1                | 1,03762     | 1,46     | 0,3138   |
| CC                             | 20,6292           | 1                | 20,6292     | 28,99    | 0,0126   |
| Manque d'ajustement            | 17,8538           | 3                | 5,95127     | 8,36     | 0,0573   |
| Erreur pure                    | 2,135             | 3                | 0,711666    |          |          |
| Total (corr.)                  | 281,003           | 15               |             |          |          |
| $R^2$ (%)                      |                   |                  |             | 92,8866  |          |
| $R^2$ ajusté (%)               |                   |                  |             | 82,2166  |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 0,843603 |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 0,906993 |          |

L'erreur est beaucoup plus élevée pour le DOE-01-02 qui a une erreur absolue moyenne de l'ordre de 2,58 comparativement à 0,91 pour le DOE-03. Il semble que les variables temps et température génèrent moins d'erreurs que le ratio alcali. De plus, le DOE-03 fut exécuté en une seule partie ce qui peut diminuer l'erreur expérimentale.



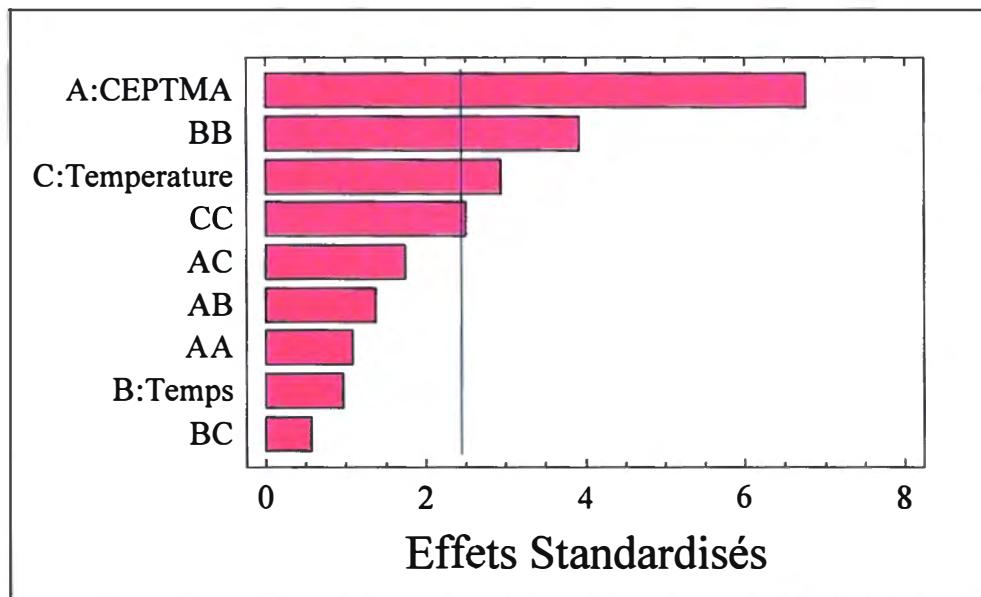
**Figure 5.27 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la charge cationique de surface du DOE-03.**

Le diagramme de Pareto de la Figure 5.28 démontre que la charge cationique de surface dépend principalement du dosage de CEPTMA suivi du terme quadratique du temps de réaction, de la température et de son terme quadratique. Aucune interaction n'est significative.

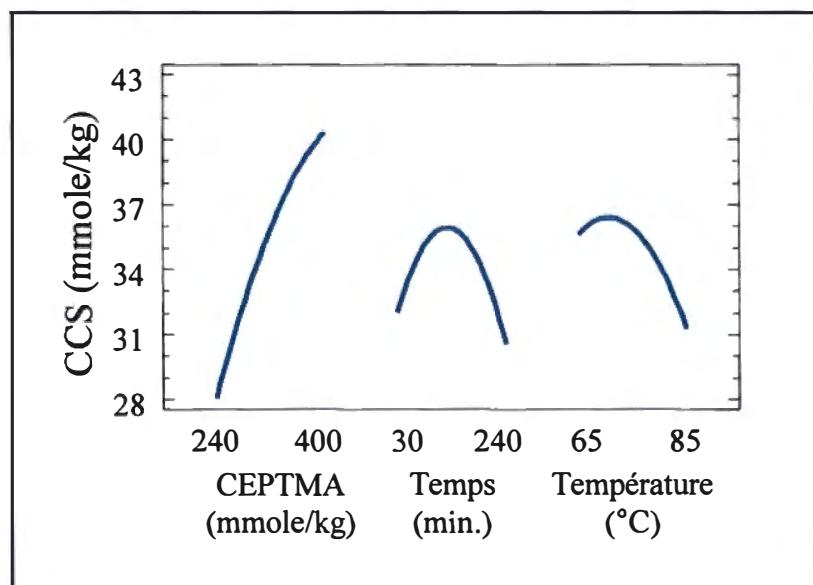
Il sera donc possible d'obtenir un temps de réaction optimum et une température optimale comme le démontre la Figure 5.29. Le dosage de CEPTMA a l'influence la plus marquée sur la réaction pour environ le double de l'effet comparativement aux deux autres facteurs. On remarque également qu'une augmentation de température au-delà de 75 °C a un impact négatif sur la réaction.

La Figure 5.30 permet de constater que la réaction est plus performance pour une température inférieure à 75 °C peu importe le temps de réaction et le dosage de

CEPTMA. Pour un certain dosage de CEPTMA, il existe toujours une température optimale et un temps de réaction optimal.



**Figure 5.28 Diagramme de Pareto standardisé pour la charge cationique de surface du DOE-03.**



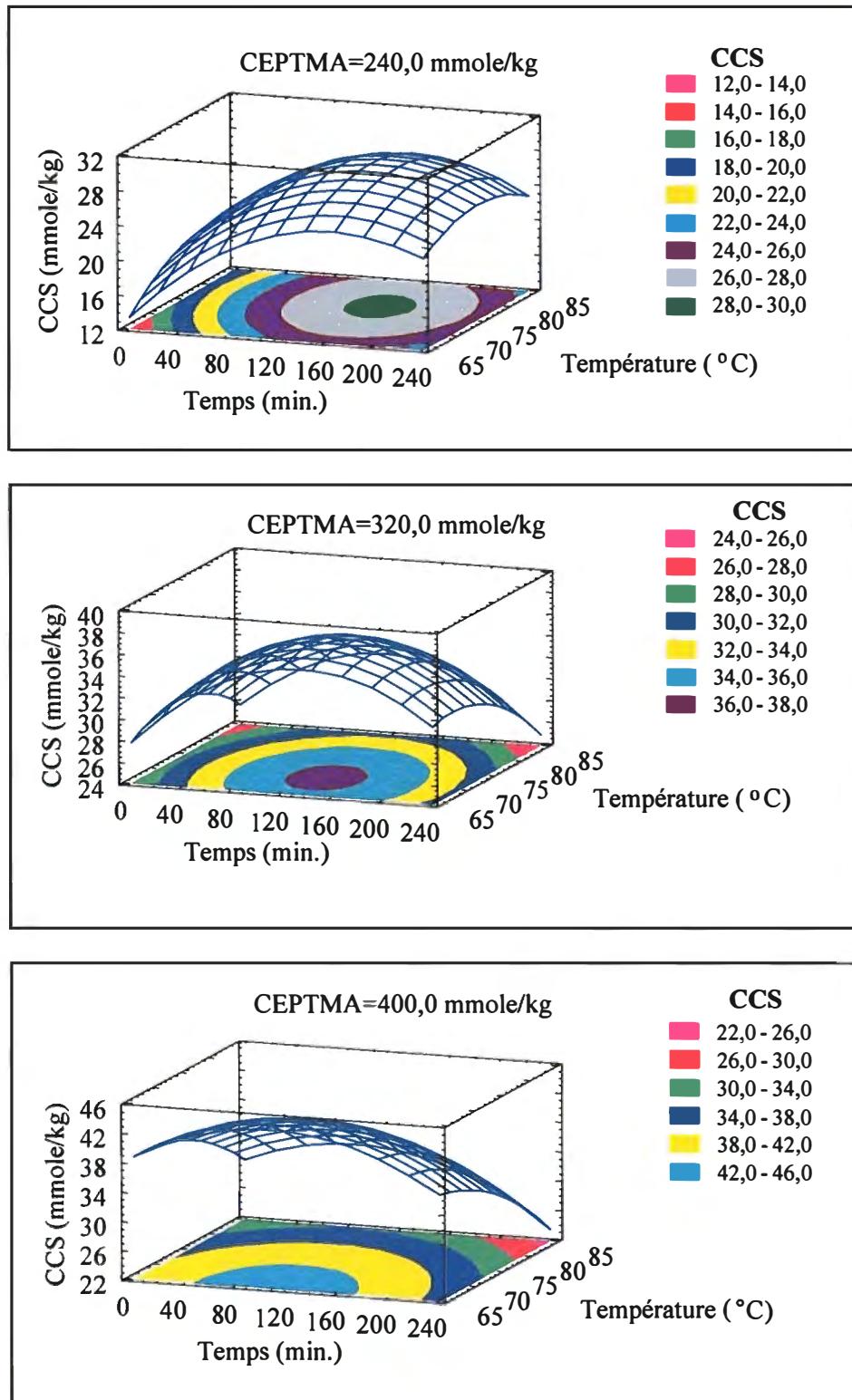
**Figure 5.29 Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-03.**

La Figure 5.31 démontre que l'augmentation du dosage de CEPTMA entraîne une diminution du temps de réaction optimum et de la température optimale. Il semble donc qu'une augmentation de température ne permet pas nécessairement d'obtenir une réaction de greffage plus rapide en surface. Cette augmentation de température pourrait favoriser la formation de chlorure de 2,3-dihydroxypropyl-triméthyl d'ammonium qui ne peut réagir daucune façon avec le matériel cellulosique tel que décrit à la Figure 3.6 ou bien encore favoriser la pénétration des réactifs dans les pores de la fibre. Un temps de réaction trop court ne permet pas d'obtenir une réaction optimale en surface. Par contre, la diminution de la charge cationique de surface pour un temps de réaction trop long pourrait sexpliquer par une hydrolyse en milieu alcalin des polyoses préalablement greffé cationiquement ou par la redéposition de substances dissoutes en surface de la fibre venant ainsi masquer la charge cationique. L'espace expérimental a permis d'obtenir une charge cationique de surface se situant entre 12 et 42 mmole/kg.

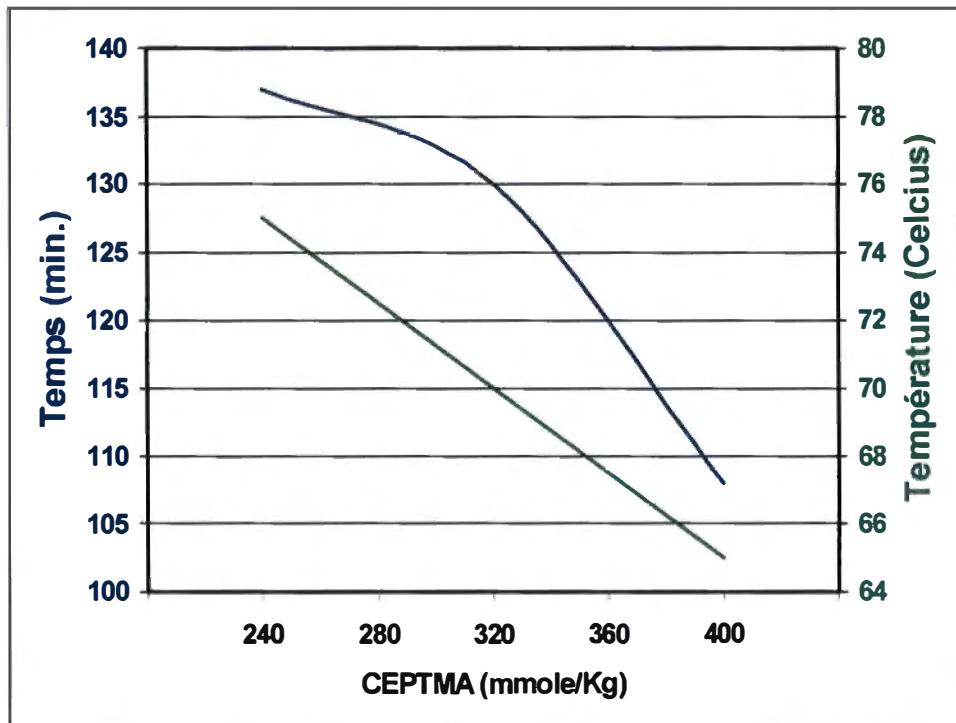
Afin d'optimiser la charge cationique de surface, un dosage maximal est nécessaire avec un temps de réaction de 102 minutes et une température de 67 °C. Nous pouvons donc être à même de constater que les conditions utilisées jusqu'à maintenant, une température de 75 °C et un temps de réaction de 2 heures demandent un certain rajustement.

En ce qui concerne la demande cationique de surface, l'analyse de variance du Tableau 5.16 démontre que seulement le dosage de CEPTMA et son terme quadratique sont significatifs puisqu'ils sont les seuls facteurs ayant une valeur-p supérieure à 0,05. La température et le temps de réaction ont donc une influence négligeable sur la demande cationique de surface contrairement à la charge cationique de surface.

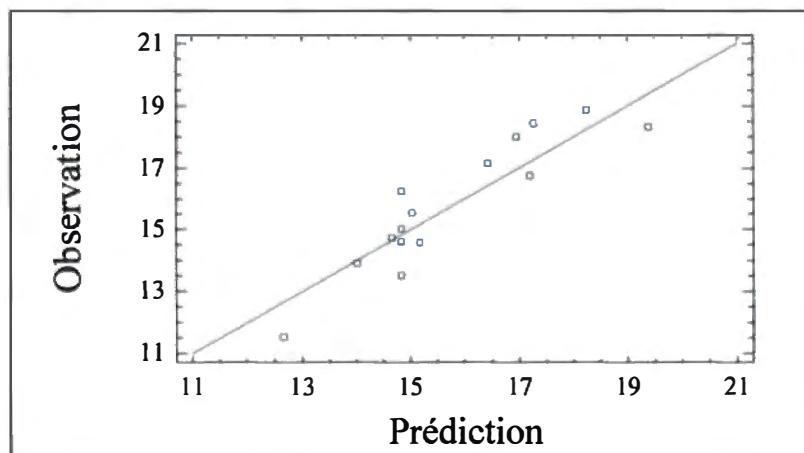
Avec une valeur-p supérieure à 0,05, le manque dajustement n'est pas significatif, le modèle est donc adéquat pour décrire le système. Le R<sup>2</sup> démontre que nous pouvons expliquer environ 87% de la variation avec le modèle ce qui est plus faible que pour la charge cationique de surface, mais quand même acceptable. La Figure 5.32 démontre bien que le modèle soit adéquat étant donné que les points sont bien répartis et suffisamment rapprochés de la droite idéale placée en diagonale.



**Figure 5.30 Réponse de surface pour la charge cationique de surface du DOE-03.**



**Figure 5.31 Température et temps de réaction optimal en fonction du dosage de CEPTMA.**



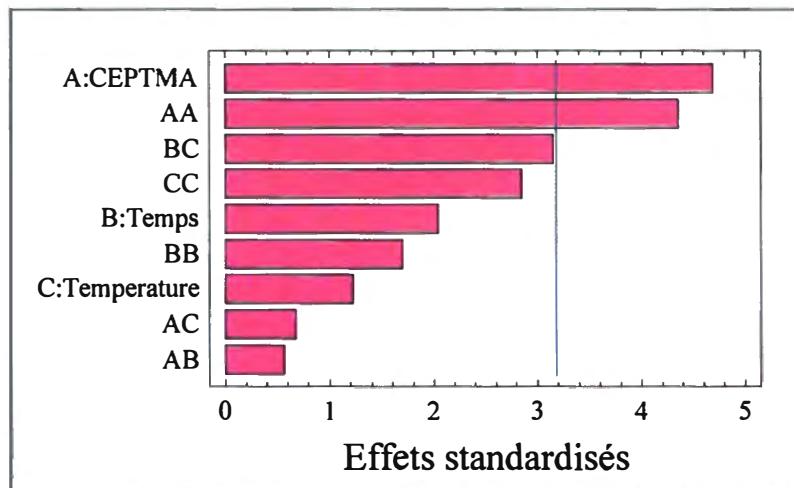
**Figure 5.32 Valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la demande cationique de surface du DOE-03.**

Le diagramme de Pareto de la Figure 5.33 apporte les mêmes conclusions que les valeurs-p du Tableau 5.16. On peut effectivement conclure que seulement le dosage de CEPTMA a une influence significative sur la demande cationique de surface. Le terme

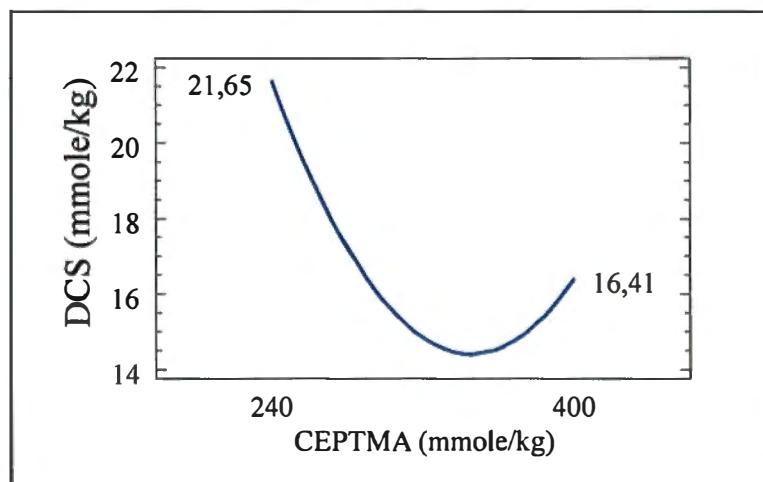
quadratique du dosage de CEPTMA permet d'obtenir un dosage optimal qui permet de minimiser la demande cationique de surface comme le démontre la Figure 5.34. Un dosage d'environ 345 mmole/kg permettrait d'obtenir une demande cationique de surface minimale. Le comportement quadratique observé peut s'expliquer par le ratio alcali qui est constant ce qui signifie que l'alcali augmente linéairement avec le dosage de CEPTMA, l'augmentation de l'alcali engendré par un dosage au-delà de 345 mmole/kg de CEPTMA provoque l'apparition de groupements anioniques à un taux supérieur à celui du greffage cationique.

**Tableau 5.16 Analyse de variance de la demande cationique de surface du DOE-03.**

| Source                         | Somme des carrées | Degré de liberté | Carré moyen | Ratio-F  | Valeur-p |
|--------------------------------|-------------------|------------------|-------------|----------|----------|
| A:CEPTMA                       | 27,4314           | 1                | 27,4314     | 21,96    | 0,0184   |
| B:Temps                        | 5,19425           | 1                | 5,19425     | 4,16     | 0,1341   |
| C : Température                | 1,87042           | 1                | 1,87042     | 1,5      | 0,3084   |
| AA                             | 23,6883           | 1                | 23,6883     | 18,97    | 0,0224   |
| AB                             | 0,403225          | 1                | 0,403225    | 0,32     | 0,6096   |
| AC                             | 0,578402          | 1                | 0,578402    | 0,46     | 0,5450   |
| BB                             | 3,59343           | 1                | 3,59343     | 2,88     | 0,1884   |
| BC                             | 12,397            | 1                | 12,397      | 9,93     | 0,0512   |
| CC                             | 10,153            | 1                | 10,153      | 8,13     | 0,0650   |
| Manque d'ajustement            | 7,03582           | 3                | 2,34527     | 1,88     | 0,3089   |
| Erreur pure                    | 3,7467            | 3                | 1,2489      |          |          |
| Total (corr.)                  | 87,0712           | 15               |             |          |          |
| R <sup>2</sup> (%)             |                   |                  |             | 87,6164  |          |
| R <sup>2</sup> ajusté (%)      |                   |                  |             | 69,0411  |          |
| Déviation standard des estimés |                   |                  |             | 1,11754  |          |
| Erreur absolue moyenne         |                   |                  |             | 0,906993 |          |



**Figure 5.33** Diagramme de Pareto standardisé pour la demande cationique de surface du DOE-03.



**Figure 5.34** Diagramme de l'effet du dosage de CEPTMA sur la demande cationique de surface pour le DOE-03.

L'optimisation simultanée de la charge cationique de surface et de la demande cationique de surface peut être fait en utilisant le dosage de CEPTMA qui permet de minimiser la demande cationique de surface soit 345 mmole/kg de pâte et d'utiliser la température et le temps de réaction qui résulte en une charge cationique de surface maximale pour ce dosage selon la Figure 5.31 qui serait dans ce cas une température de 69°C et un temps de 124 minutes. Nous obtiendrons ainsi une charge cationique de

surface de 38,8 mmole/kg et une demande cationique de surface de 15,5 mmole/kg. Il est bon de noter que la demande cationique de surface diminue de façon importante comparativement à la pâte thermomécanique initiale qui a une demande cationique de surface de 33 mmole/kg ce qui signifie que l'effet du greffage domine sur l'apparition de groupements anioniques résultant du traitement alcalin.

### **5.1.2 Influence sur les propriétés optiques et physiques**

Les DOE-01-02 et DOE-03 peuvent également permettre de connaître l'effet des différentes variables sur les propriétés de force ainsi que sur la blancheur. Il est donc possible de vérifier si les conditions qui favorisent le greffage ont un effet favorable au niveau des forces de la feuille de papier. L'optimisation de ces propriétés entraînera également l'élaboration de nouveaux plans d'expériences.

#### **5.1.2.1 DOE-01-02**

Les propriétés de force et optique du plan d'expériences DOE-01-02 telle que décrit au Tableau 5.2 et au Tableau 5.8 furent évaluées. Les résultats obtenus sont décrits au Tableau 5.17. L'analyse de ces données permet de connaître l'effet du dosage de CEPTMA et du ratio alcali dans le domaine expérimental tel que décrit au Tableau 5.1 et au Tableau 5.7 sur les propriétés de force ainsi que sur la blancheur. Le greffage de groupements cationiques à la surface de la fibre permet d'améliorer les forces de liaison interfibres tel que discuté à la section 2.4. Par contre, la blancheur a fortement diminué par les réactions de noircissement en milieu alcalin comme l'on a pu voir à la section 3.3.2. Toutes les propriétés décrites au Tableau 5.17 ont obtenu une excellente corrélation entre les valeurs observées et prédictes comme en témoigne les  $R^2$  obtenus qui se situe entre 88 et 95%.

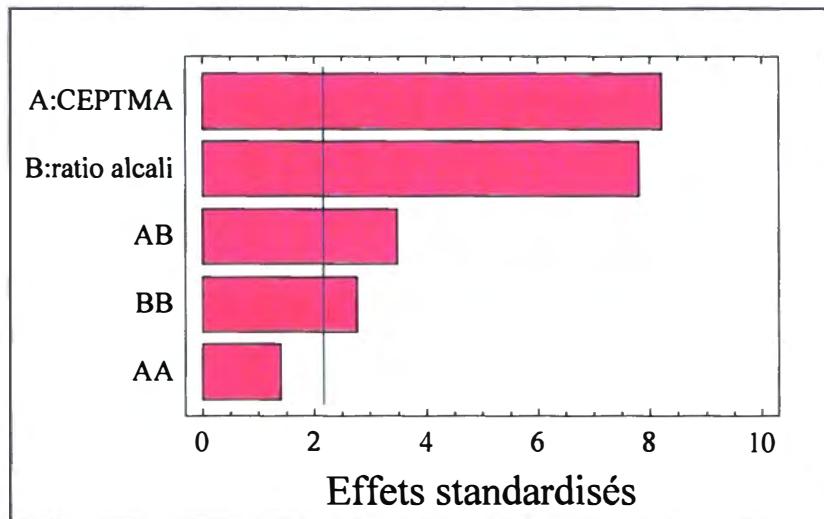
Le bouffant devrait diminuer lorsque l'on augmente les forces de liaison interfibres. Les fibres deviennent plus rapprochées diminuant ainsi l'épaisseur de la feuille et

augmentant la densité. Ces liaisons interfibres sont améliorées sous l'action du greffage cationique ainsi que par le traitement alcalin qui rend les fibres plus souples et favorise l'écrasement de la fibre. On remarque donc à la Figure 5.35 que le dosage de CEPTMA a l'effet le plus important sur le bouffant suivi du ratio alcali, de l'interaction et du terme quadratique du ratio alcali. Selon la Figure 5.36, une augmentation de dosage de CEPTMA ainsi que du ratio alcali diminue le bouffant.

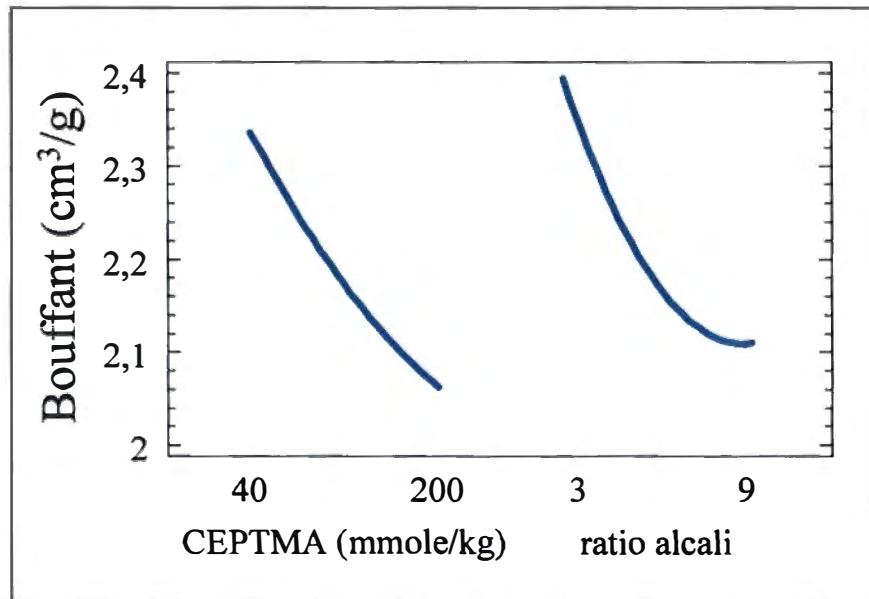
**Tableau 5.17 Propriétés physiques et optiques pour le DOE-01-02.**

| No. essai      | Bouffant<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Scott Bond<br>(kJ/m <sup>2</sup> ) | Éclatement<br>(kPa m <sup>2</sup> /g) | Longueur de<br>rupture<br>(m) | Déchirure<br>(mN m <sup>2</sup> /g) | Blancheur<br>(%ISO) |
|----------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| DOE-01-PTM     | <b>2,46</b>                      | <b>188</b>                         | <b>2,03</b>                           | <b>3945</b>                   | <b>7,29</b>                         | <b>57,7</b>         |
| DOE-01-01      | <b>2,08</b>                      | <b>222</b>                         | <b>2,37</b>                           | <b>4672</b>                   | <b>6,92</b>                         | <b>42,5</b>         |
| DOE-01-02      | <b>2,41</b>                      | <b>178</b>                         | <b>2,24</b>                           | <b>4597</b>                   | <b>7,35</b>                         | <b>52,7</b>         |
| DOE-01-03      | <b>2,00</b>                      | <b>302</b>                         | <b>2,61</b>                           | <b>5256</b>                   | <b>6,68</b>                         | <b>34,4</b>         |
| DOE-01-04      | <b>2,09</b>                      | <b>224</b>                         | <b>2,39</b>                           | <b>4716</b>                   | <b>6,93</b>                         | <b>41,2</b>         |
| DOE-01-05      | <b>2,11</b>                      | <b>225</b>                         | <b>2,29</b>                           | <b>4759</b>                   | <b>6,99</b>                         | <b>41,6</b>         |
| DOE-01-06      | <b>2,43</b>                      | <b>184</b>                         | <b>2,24</b>                           | <b>4609</b>                   | <b>7,26</b>                         | <b>56,3</b>         |
| DOE-01-07      | <b>1,95</b>                      | <b>296</b>                         | <b>2,63</b>                           | <b>5219</b>                   | <b>6,65</b>                         | <b>35,0</b>         |
| DOE-01-08      | <b>2,05</b>                      | <b>273</b>                         | <b>2,49</b>                           | <b>5335</b>                   | <b>6,78</b>                         | <b>38,5</b>         |
| DOE-01-09      | <b>2,14</b>                      | <b>231</b>                         | <b>2,34</b>                           | <b>4774</b>                   | <b>7,07</b>                         | <b>43,7</b>         |
| DOE-01-10      | <b>2,28</b>                      | <b>180</b>                         | <b>2,08</b>                           | <b>4163</b>                   | <b>7,34</b>                         | <b>52,5</b>         |
| DOE-01-11      | <b>2,43</b>                      | <b>180</b>                         | <b>2,24</b>                           | <b>4089</b>                   | <b>7,73</b>                         | <b>55,9</b>         |
| DOE-02-01      | <b>2,10</b>                      | <b>230</b>                         | <b>2,34</b>                           | <b>4569</b>                   | <b>6,89</b>                         | <b>39,5</b>         |
| DOE-02-02      | <b>2,41</b>                      | <b>172</b>                         | <b>2,27</b>                           | <b>4267</b>                   | <b>7,5</b>                          | <b>55,3</b>         |
| DOE-02-03      | <b>2,36</b>                      | <b>185</b>                         | <b>2,11</b>                           | <b>4238</b>                   | <b>7,33</b>                         | <b>51,4</b>         |
| DOE-02-04      | <b>2,39</b>                      | <b>166</b>                         | <b>2,03</b>                           | <b>4138</b>                   | <b>7,45</b>                         | <b>52,3</b>         |
| DOE-02-05      | <b>2,22</b>                      | <b>206</b>                         | <b>2,3</b>                            | <b>4441</b>                   | <b>7,1</b>                          | <b>43,4</b>         |
| DOE-02-06      | <b>2,41</b>                      | <b>164</b>                         | <b>1,93</b>                           | <b>4057</b>                   | <b>7,5</b>                          | <b>53,8</b>         |
| DOE-02-07      | <b>2,26</b>                      | <b>191</b>                         | <b>2,17</b>                           | <b>4194</b>                   | <b>7,3</b>                          | <b>48,5</b>         |
| DOE-02-08      | <b>2,38</b>                      | <b>181</b>                         | <b>1,98</b>                           | <b>4100</b>                   | <b>7,47</b>                         | <b>51,9</b>         |
| DOE-02-09      | <b>2,08</b>                      | <b>222</b>                         | <b>2,37</b>                           | <b>4672</b>                   | <b>6,92</b>                         | <b>42,5</b>         |
| R <sup>2</sup> | <b>91,5</b>                      | <b>96,1</b>                        | <b>88,3</b>                           | <b>94,2</b>                   | <b>92,9</b>                         | <b>94,1</b>         |

La Figure 5.37 nous montre l'effet de l'interaction, un effet plus marqué du ratio alcali est observé pour des dosages élevés de CEPTMA. Dans l'espace expérimental du DOE-01-02, un dosage de CEPTMA et un ratio alcali maximal minimise le bouffant ce qui signifie que les liaisons interfibres sont à leur maximum.

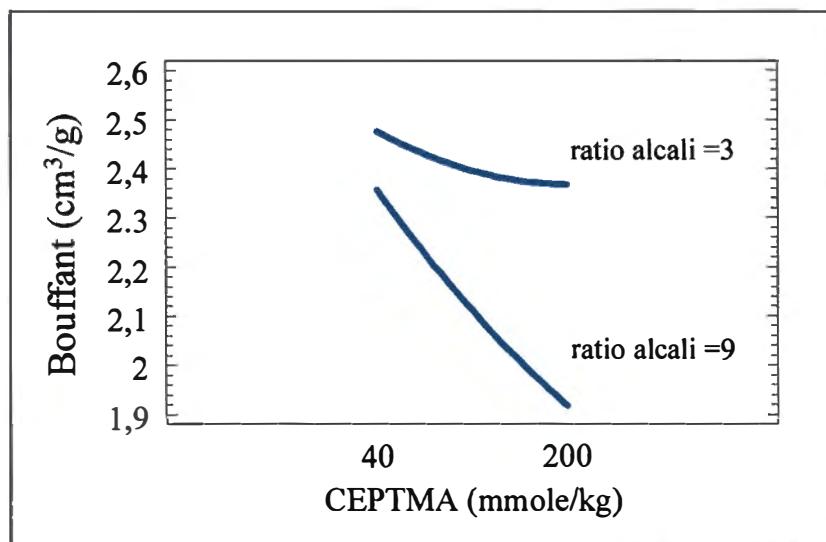


**Figure 5.35** Diagramme de Pareto standardisé pour le bouffant du DOE-01-02.

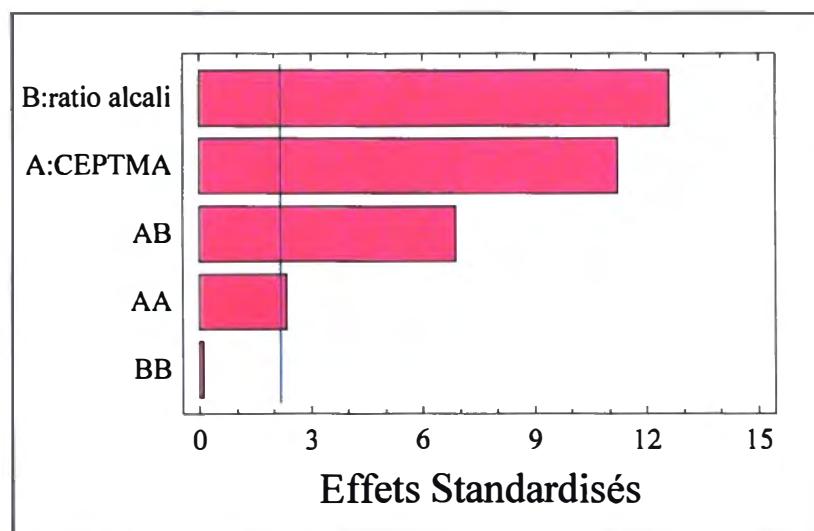


**Figure 5.36** Effets principaux pour le bouffant du DOE-01-02.

Le Scott Bond représente la force requise en direction Z pour provoquer la délamination du papier. Cette propriété est directement relié aux forces de liaison interfibres. On remarque que le ratio alcali a l'effet le plus important sur le Scott Bond suivit du dosage de CEPTMA, de l'interaction et du terme quadratique du ratio alcali. Le diagramme de Pareto de la Figure 5.38 illustre bien ces effets.

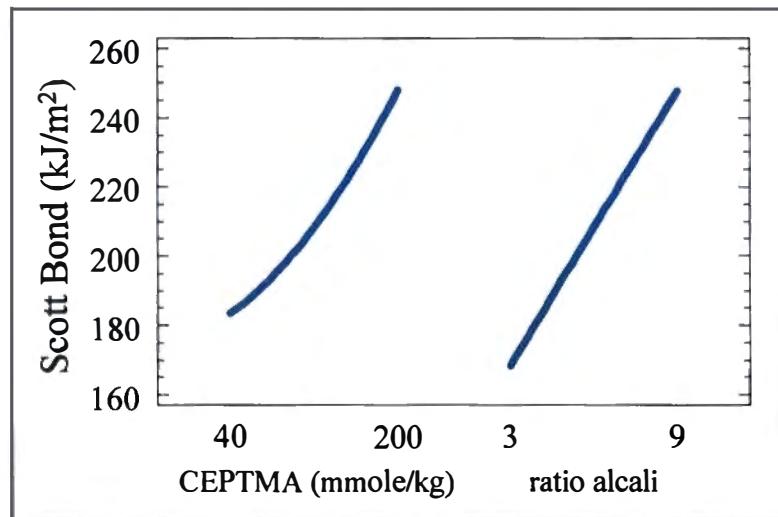


**Figure 5.37** Interaction pour le bouffant du DOE-01-02.



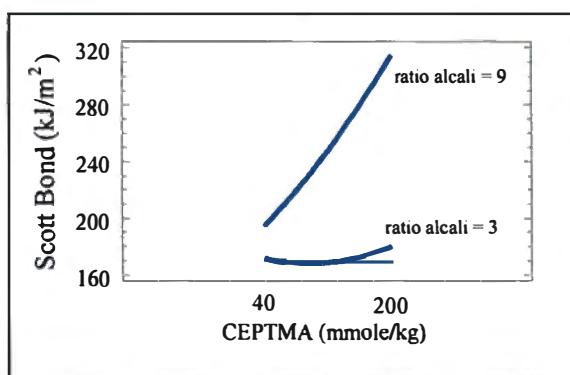
**Figure 5.38** Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-01-02.

Le Scott Bond augmente avec le dosage de CEPTMA et le ratio alcali ce qui démontre également une augmentation des liaisons interfibres. Les résultats restent donc cohérents avec ceux observés pour le bouffant comme on peut voir à la Figure 5.39.



**Figure 5.39** Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-01-02.

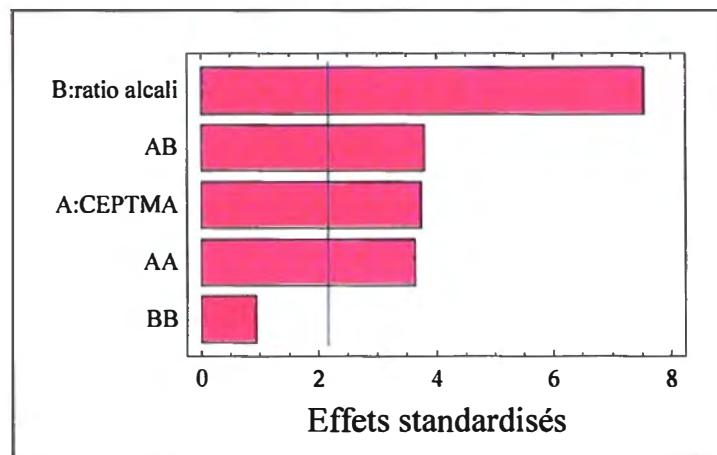
L'effet est presque nul à faible niveau de ratio alcali mais cependant très marqué pour un ratio élevé comme le démontre la figure 5.40. Une certaine quantité d'alcali est donc nécessaire afin d'activer la réaction de greffage.



**Figure 5.40** Interaction pour le Scott Bond du DOE-01-02.

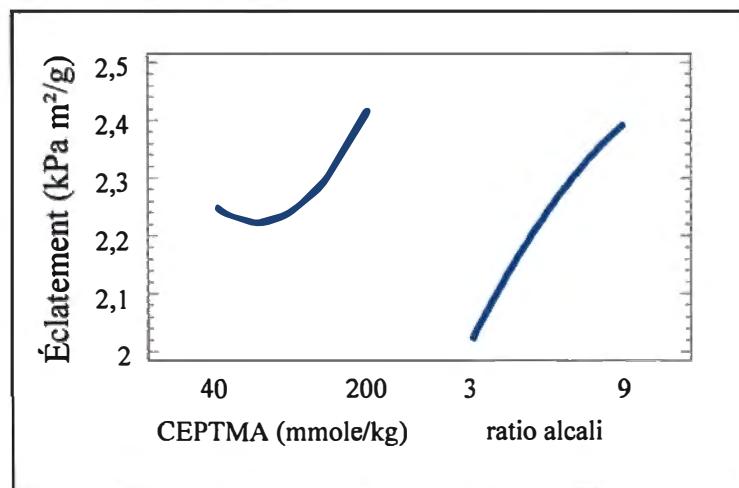
L'augmentation du dosage de CEPTMA ainsi que du ratio alcali augmente les liaisons interfibres et par le fait même le Scott Bond.

L'éclatement, qui dépend partiellement de la force de liaison interfibre, affiche un comportement similaire au Scott Bond. Les mêmes facteurs sont significatifs à un degré similaire, l'ordre est légèrement différent, mais ceci revêt peu d'importance étant donné que les effets standardisés sont presque les mêmes pour le dosage de CEPTMA, l'interaction et le terme quadratique du ratio alcali. La Figure 5.41 illustre bien ces dernières observations.



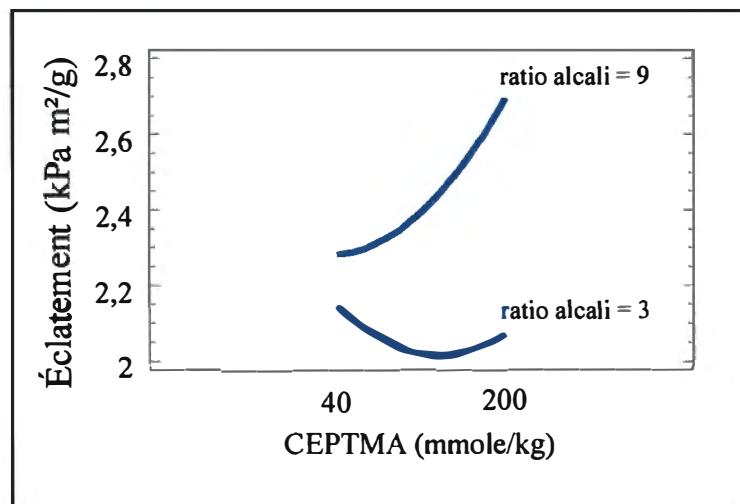
**Figure 5.41 Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-01-02.**

On observe sur la Figure 5.42 que le ratio alcali a un effet plus important que le dosage de CEPTMA en ce qui concerne l'éclatement. Il semble que le greffage de groupement cationique a un effet moins important comparativement au Scott Bond.



**Figure 5.42 Effets principaux pour l'éclatement du DOE-01-02.**

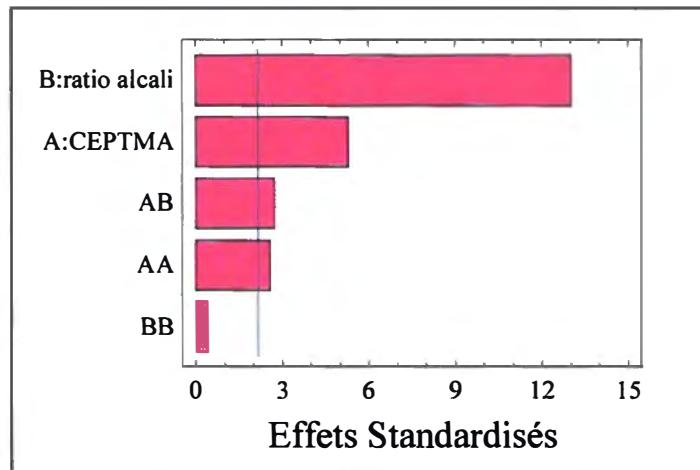
L'interaction est similaire aux observations précédentes pour le Scott Bond et le bouffant, on observe un effet significatif du ratio alcali seulement lorsque le dosage du CEPTMA est important comme en témoigne la Figure 5.43. Un ratio alcali et un dosage de CEPTMA élevé favorisent un indice d'éclatement élevé.



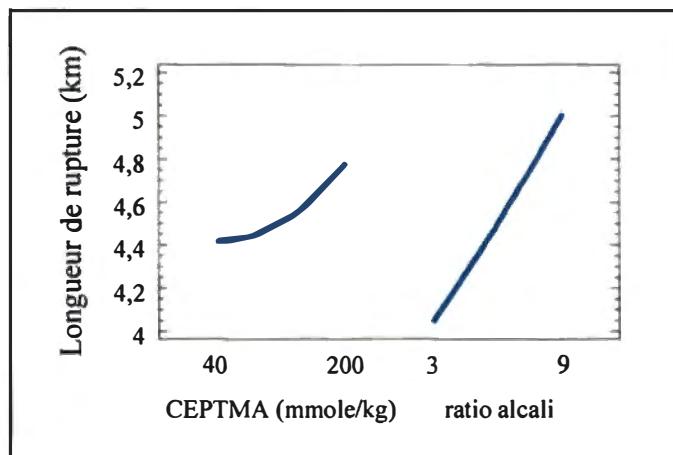
**Figure 5.43 Interaction pour l'éclatement du DOE-01-02.**

La longueur de rupture est également influencée par le développement de la force de liaison interfibre. Les facteurs importants, selon le diagramme de Pareto de la Figure 5.44, sont le ratio alcali suivi du dosage de CEPTMA, de l'interaction et du terme quadratique du dosage de CEPTMA. Le graphique des effets principaux de la Figure 5.45 démontre que les deux facteurs ont un effet positif sur la longueur de rupture et que tout comme l'indice d'éclatement, l'effet est le double pour le ratio alcali. L'interaction, tel qu'illustré à la Figure 5.46, démontre qu'un certain ratio alcali est nécessaire afin d'obtenir une amélioration de la longueur de rupture. À un ratio minimal, le dosage de CEPTMA n'a aucune influence sur la longueur de rupture tandis qu'au niveau maximum le dosage de CEPTMA favorise une meilleure propriété.

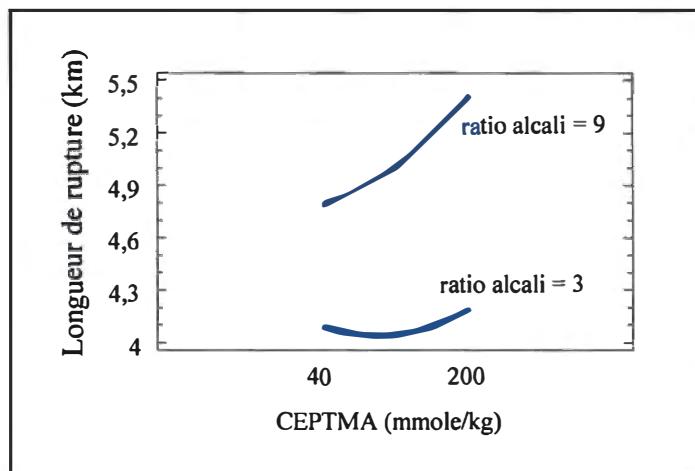
Tout comme l'éclatement et le Scott Bond, un ratio alcali et un dosage de CEPTMA maximal favorisent la longueur de rupture.



**Figure 5.44** Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture du DOE-01-02.

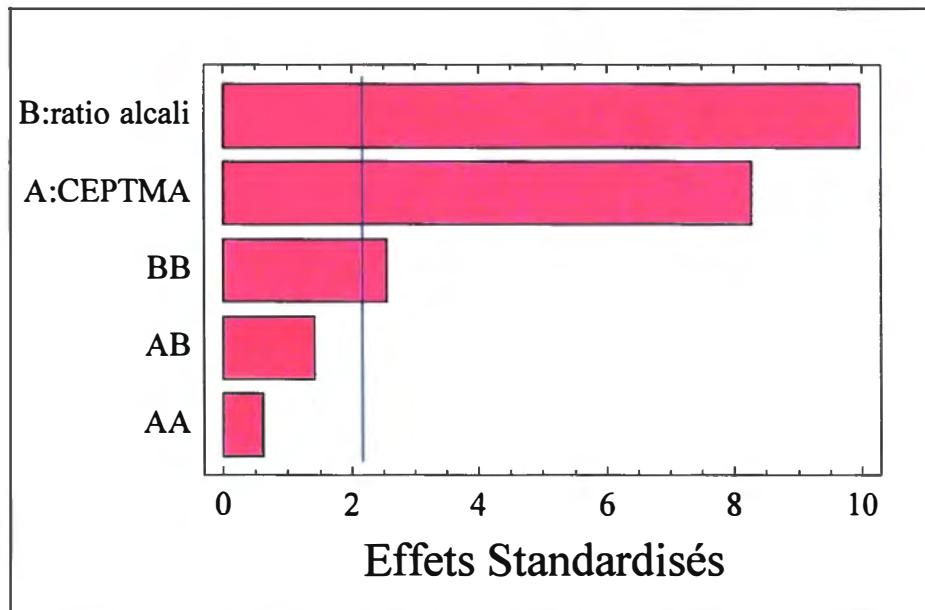


**Figure 5.45** Effets principaux pour la longueur de rupture du DOE-01-02.



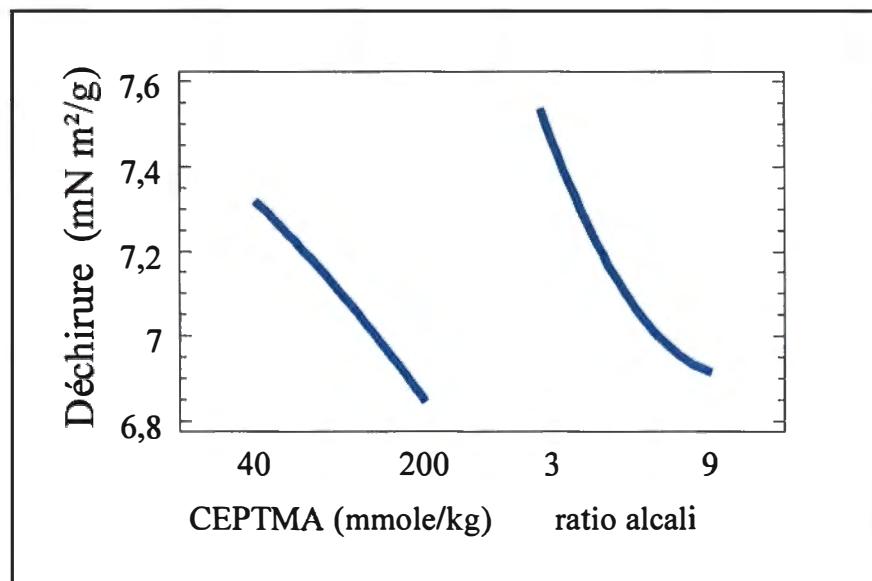
**Figure 5.46** Interaction pour la longueur de rupture du DOE-01-02.

L'indice de déchirure est principalement influencé par le ratio alcali et le dosage de CEPTMA. Le ratio alcali adopte un comportement légèrement quadratique comme en témoigne le diagramme de Pareto de la Figure 5.47.



**Figure 5.47 Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-01-02.**

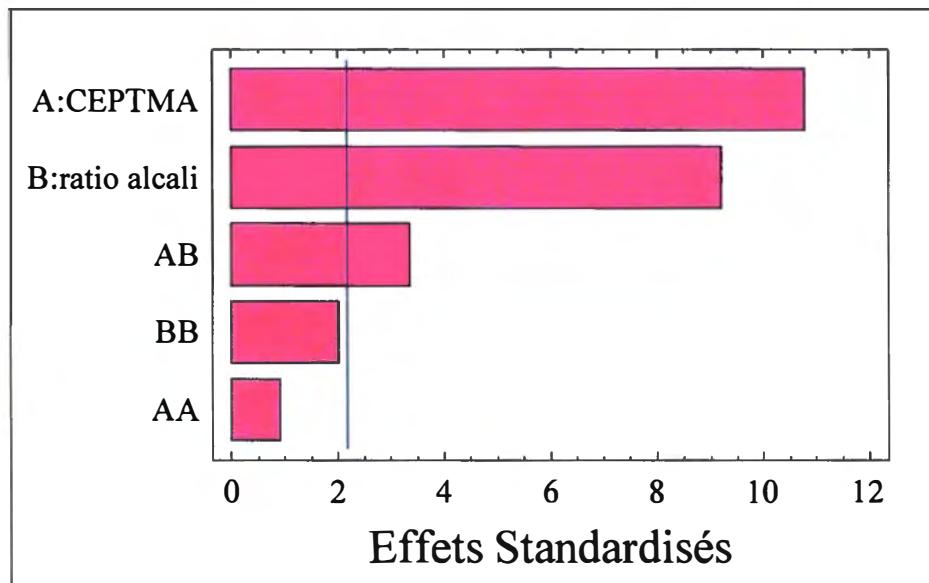
Une augmentation de dosage de CEPTMA ou de ratio alcali réduit significativement la déchirure comme le démontre la Figure 5.48.



**Figure 5.48 Effets principaux pour la Déchirure du DOE-01-02.**

L'indice de déchirure est diminué par l'augmentation de la force de liaison interfibre, tel que discuté à la section 2.4. Contrairement à la force d'éclatement, de Scott Bond et de rupture la résistance à la déchirure est maximale pour des dosages minimums.

Le dosage de CEPTMA et le ratio alcali sont les facteurs les plus influents pour la blancheur, suivi de l'interaction, comme on peut voir à la Figure 5.49.



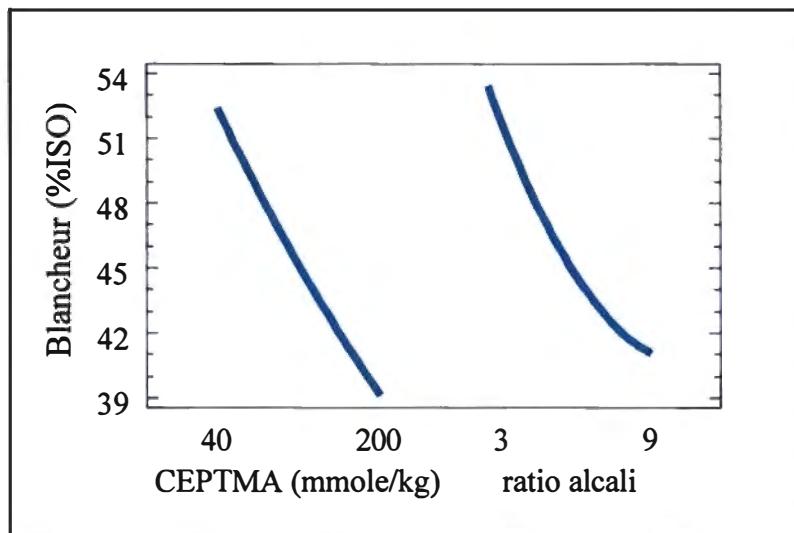
**Figure 5.49** Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-01-02.

Pour la blancheur, nous rencontrons des phénomènes de noircissement alcalin tel que décrit à la section 3.3.2. Une augmentation de ratio alcali ou de dosage de CEPTMA provoque une augmentation de l'alcali appliqué à la pâte ce qui a pour résultat de diminuer de façon importante la blancheur, comme en témoigne la

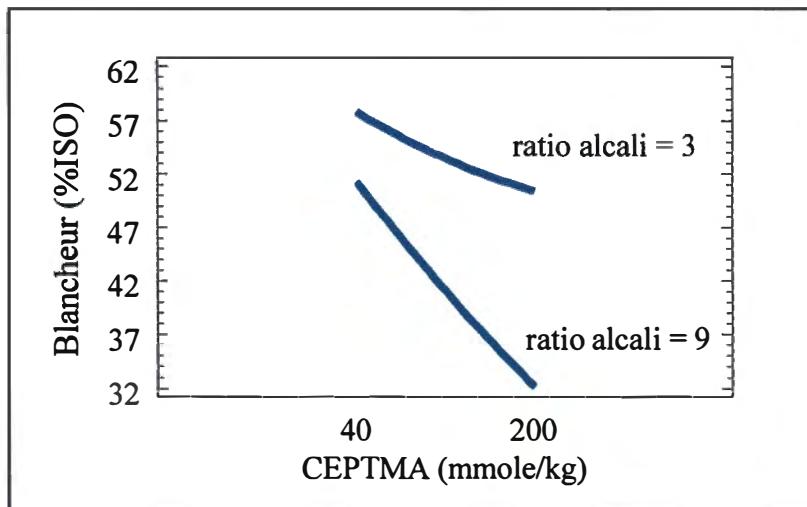
Figure 5.50. On observe également, à la Figure 5.51, que l'effet du ratio alcali est encore plus marqué pour un dosage de CEPTMA plus élevé.

En résumé, un dosage de CEPTMA et un ratio alcali maximal permettent d'obtenir l'éclatement, la rupture et le Scott Bond maximal et un dosage et un ratio minimal permettent d'obtenir une meilleure déchirure ainsi qu'une blancheur plus élevée. Nous

sommes donc confrontés à une situation de compromis afin d'obtenir des propriétés optimales.



**Figure 5.50** Effets principaux pour la Blancheur du DOE-01-02.



**Figure 5.51** Interaction pour la blancheur du DOE-01-02.

Le Tableau 5.18 compare les propriétés de la pâte thermomécanique avec celle produite par trois différents types d'optimisation. Pour une première optimisation, la charge cationique de surface est maximisée et la demande cationique de surface est minimisée. La deuxième consiste en une maximisation de l'éclatement, du Scott Bond et de la longueur de rupture et la troisième est une maximisation de la blancheur et de la

déchirure. On remarque que l'optimisation des propriétés chimiques de surface nous donne des résultats équivalents à la deuxième optimisation qui consiste à optimiser les forces. Dans les deux cas, on observe une charge cationique de surface presque équivalente et une réduction de plus de 50% de la demande cationique de surface. Il y a donc peu de différence au niveau de la chimie de la réaction pour une augmentation du ratio alcali de 1 point. Le bouffant diminue d'environ 20% et la déchirure de 9% ce qui confirme dans les deux cas l'augmentation des forces de liaison interfibre qui provoque un écrasement du matelas fibreux tout en réduisant la mobilité des fibres. Le Scott Bond, l'éclatement et la longueur se voient augmenter respectivement de plus de 50%, 29% et 30% également par l'augmentation des liaisons interfibres. Par contre, la blancheur a diminué de plus 40% dans les deux cas, cette dernière passe de 57,7 à environ 33. Lorsque l'on essaie de préserver la blancheur et la déchirure, on n'améliore aucune autre propriété sauf une réduction de la demande cationique de surface de l'ordre de 36%.

**Tableau 5.18 Conditions optimales pour le DOE-01-02.**

|                                  | PTM  | Optimum<br>CCS<br>DCS | Optimum<br>Éclatement<br>Scott Bond<br>Rupture | Optimum<br>Blancheur<br>Déchirure |
|----------------------------------|------|-----------------------|--|-----------------------------------|
| <b>Conditions</b>                |      |                       |  |                                   |
| CEPTMA (mmole/kg)                | 0    | 200                   | 200  | 40                                |
| Ratio alcali                     | 0    | 8                     | 9  | 3                                 |
| <b>Propriétés</b>                |      |                       |  |                                   |
| CCS (mmole/kg)                   | 0    | 27                    | 26,6   | 0                                 |
| DCS (mmole/kg)                   | 39,1 | 16,3                  | -58%   | 24,9                              |
| Bouffant (cm <sup>3</sup> /g)    | 2,46 | 1,95                  | -21%   | 2,47                              |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )  | 188  | 293                   | 56%  | 171                               |
| Éclatement kPa m <sup>2</sup> /g | 2,03 | 2,61                  | 29%  | 6%                                |
| Longueur de rupture (m)          | 3945 | 5201                  | 32%  | 4090                              |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g) | 7,29 | 6,65                  | -9%  | 7,7                               |
| Blancheur (% ISO)                | 57,7 | 33,9                  | -41%   | 57,8                              |

Les résultats du Tableau 5.18 démontrent que l'optimisation des propriétés de force se fait toujours au détriment de la blancheur pour l'espace expérimental étudié.

### 5.1.2.2 DOE-03

Le DOE-03 permettra de connaître l'effet combiné du dosage de CEPTMA, de la température et du temps de réaction sur la force et la blancheur de la pâte. Le Tableau 5.19 montre les résultats de force et de blancheur obtenue pour les conditions du Tableau 5.13. On remarque que les valeurs de  $R^2$  sont moins élevées que celles du DOE-01-02, et même la longueur de rupture affiche une valeur qui n'est pas acceptable.

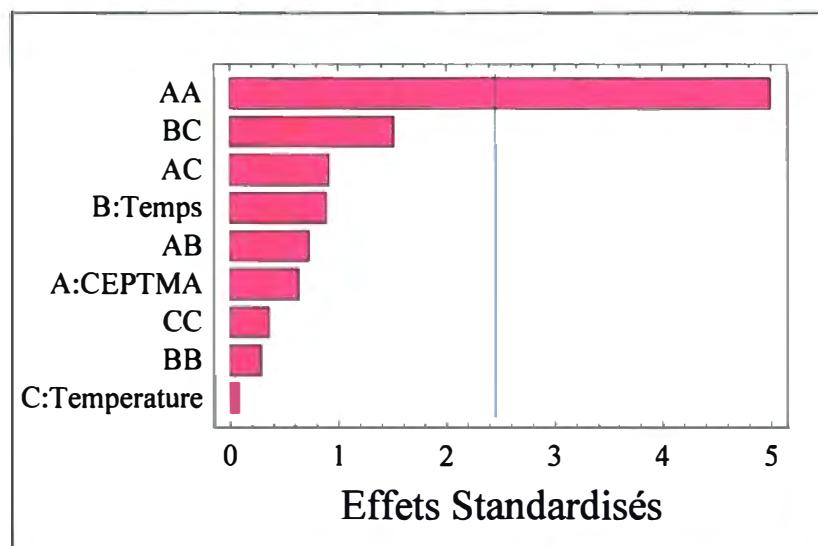
**Tableau 5.19 Propriétés physiques et optiques pour le DOE-03.**

| No. essai  | Bouffant<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Scott Bond<br>(kJ/m <sup>2</sup> ) | Éclatement<br>(kPa m <sup>2</sup> /g) | Longueur de<br>rupture<br>(m) | Déchirure<br>(mN m <sup>2</sup> /g) | Blancheur<br>(%ISO) |
|------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| DOE-03-PTM | <b>2,36</b>                      | <b>146</b>                         | <b>2,00</b>                           | <b>3907</b>                   | <b>7,23</b>                         | <b>56,06</b>        |
| DOE-03-01  | <b>1,99</b>                      | <b>213</b>                         | <b>2,58</b>                           | <b>5575</b>                   | <b>6,54</b>                         | <b>33,59</b>        |
| DOE-03-02  | <b>2,19</b>                      | <b>191</b>                         | <b>2,42</b>                           | <b>4845</b>                   | <b>6,64</b>                         | <b>34,02</b>        |
| DOE-03-03  | <b>2,27</b>                      | <b>181</b>                         | <b>2,33</b>                           | <b>4959</b>                   | <b>6,89</b>                         | <b>35,55</b>        |
| DOE-03-04  | <b>2,13</b>                      | <b>206</b>                         | <b>2,46</b>                           | <b>5076</b>                   | <b>6,69</b>                         | <b>32,74</b>        |
| DOE-03-05  | <b>2,03</b>                      | <b>220</b>                         | <b>2,82</b>                           | <b>5754</b>                   | <b>7,12</b>                         | <b>40,28</b>        |
| DOE-03-06  | <b>2,06</b>                      | <b>206</b>                         | <b>2,72</b>                           | <b>5469</b>                   | <b>6,77</b>                         | <b>40</b>           |
| DOE-03-07  | <b>2,02</b>                      | <b>207</b>                         | <b>2,53</b>                           | <b>5274</b>                   | <b>6,53</b>                         | <b>32,23</b>        |
| DOE-03-08  | <b>1,98</b>                      | <b>229</b>                         | <b>2,66</b>                           | <b>5560</b>                   | <b>6,31</b>                         | <b>35,51</b>        |
| DOE-03-09  | <b>2,01</b>                      | <b>215</b>                         | <b>2,59</b>                           | <b>5223</b>                   | <b>6,53</b>                         | <b>33,2</b>         |
| DOE-03-10  | <b>1,99</b>                      | <b>207</b>                         | <b>2,65</b>                           | <b>5582</b>                   | <b>6,39</b>                         | <b>32,58</b>        |
| DOE-03-11  | <b>2,06</b>                      | <b>218</b>                         | <b>2,37</b>                           | <b>5098</b>                   | <b>6,04</b>                         | <b>30,98</b>        |
| DOE-03-12  | <b>2,08</b>                      | <b>198</b>                         | <b>2,39</b>                           | <b>5055</b>                   | <b>6,73</b>                         | <b>37,24</b>        |
| DOE-03-13  | <b>2,01</b>                      | <b>218</b>                         | <b>2,63</b>                           | <b>5321</b>                   | <b>6,09</b>                         | <b>40,24</b>        |
| DOE-03-14  | <b>2,06</b>                      | <b>213</b>                         | <b>2,54</b>                           | <b>5098</b>                   | <b>6,41</b>                         | <b>33,72</b>        |
| DOE-03-15  | <b>1,95</b>                      | <b>234</b>                         | <b>2,63</b>                           | <b>5057</b>                   | <b>6,61</b>                         | <b>34,44</b>        |
| DOE-03-16  | <b>1,96</b>                      | <b>225</b>                         | <b>2,59</b>                           | <b>5381</b>                   | <b>6,62</b>                         | <b>34,47</b>        |
| $R^2$      | <b>83,2</b>                      | <b>81,5</b>                        | <b>86,4</b>                           | <b>58,0</b>                   | <b>93,0</b>                         | <b>98,1</b>         |

L'intervalle des valeurs de la longueur de rupture est beaucoup moins étendu pour le DOE-03 comparativement au DOE-01-02 ce qui pourrait rendre difficile l'analyse des effets qui se perdent dans l'erreur expérimentale on peut quand même considérer que la valeur moyenne de la longueur de rupture sur cet espace expérimental qui est de 5270 m est largement supérieure à notre pâte thermomécanique de référence qui a une longueur de rupture de 3907 m.

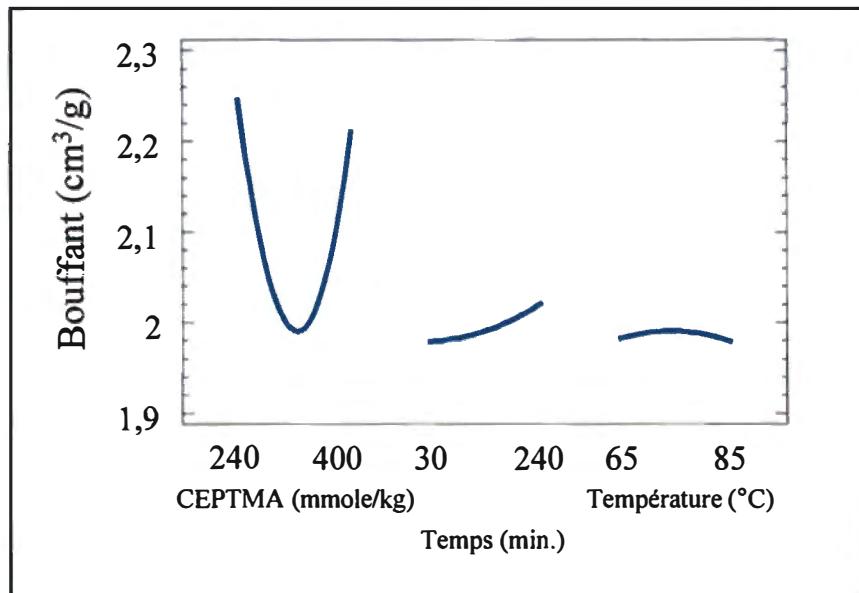
Les forces de liaison interfibre sont à leur maximum lorsque le bouffant est à son minimum. Selon le diagramme de Pareto de la Figure 5.22, le temps et la température de réaction n'ont aucune influence sur le bouffant. Le seul terme significatif est le terme quadratique du dosage de CEPTMA.

La Figure 5.53 démontre qu'effectivement le temps et la température sont négligeables et que la relation quadratique du dosage de CEPTMA nous donne un minimum. Nous obtenons ainsi une condition qui maximise les forces de liaison interfibre pour un dosage de 320 mmole/kg de pâte. En ce qui concerne le bouffant, il est donc inutile d'augmenter le dosage au-delà de ce point

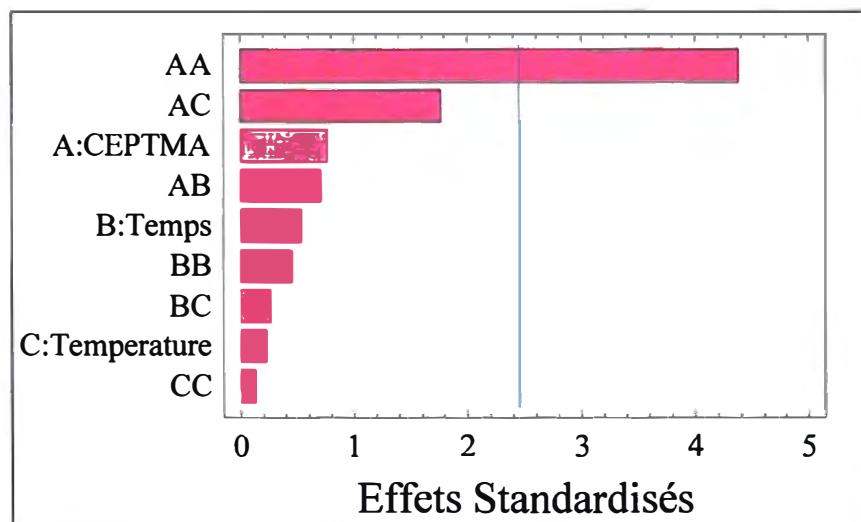


**Figure 5.52 Diagramme de Pareto pour le bouffant du DOE-03.**

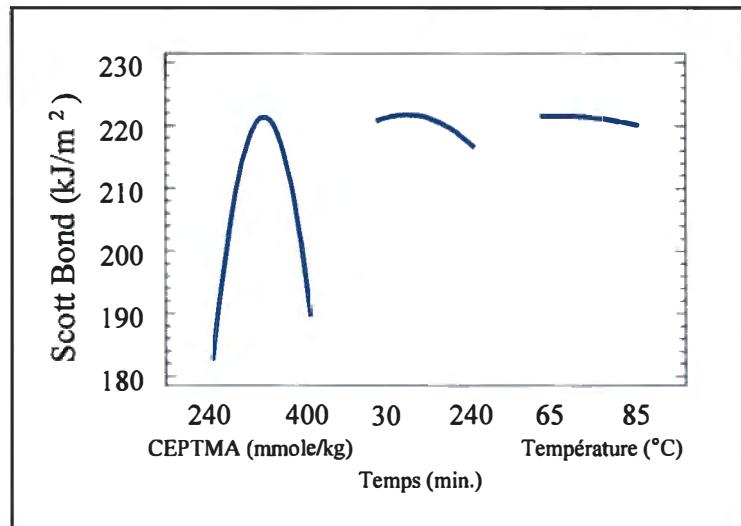
Le Scott Bond qui est également un indice important de la liaison interfibre nous montre une relation similaire au bouffant. Le terme quadratique de CEPTMA est le plus important comme on peut l'observer à la Figure 5.54. Le diagramme des effets principaux de la Figure 5.55 montre la présence d'un maximum pour le Scott Bond à 347 mmole/kg de pâte. À ce point nous avons donc une liaison interfibre maximale.



**Figure 5.53 Effets principaux pour le bouffant du DOE-03.**

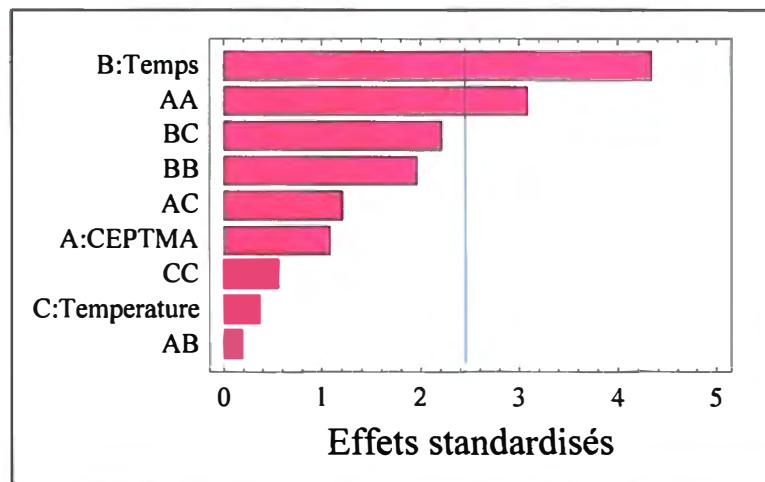


**Figure 5.54 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-03.**



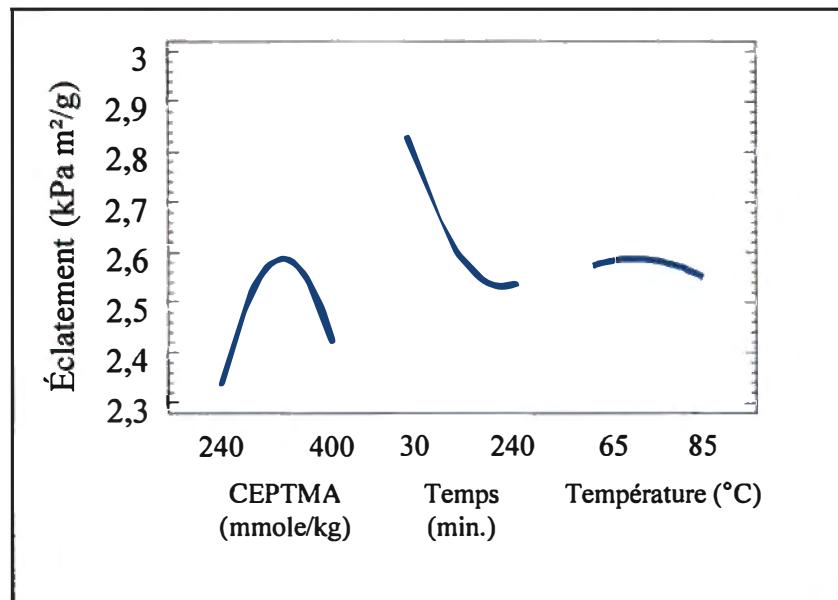
**Figure 5.55 Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-03.**

L'éclatement, contrairement au bouffant et au Scott Bond, est influencé d'abord par le temps de réaction. Le deuxième facteur le plus important est le terme quadratique du dosage du CEPTMA. La température de réaction ainsi que les interactions n'ont aucune importance comme on peut le constater à la Figure 5.56.



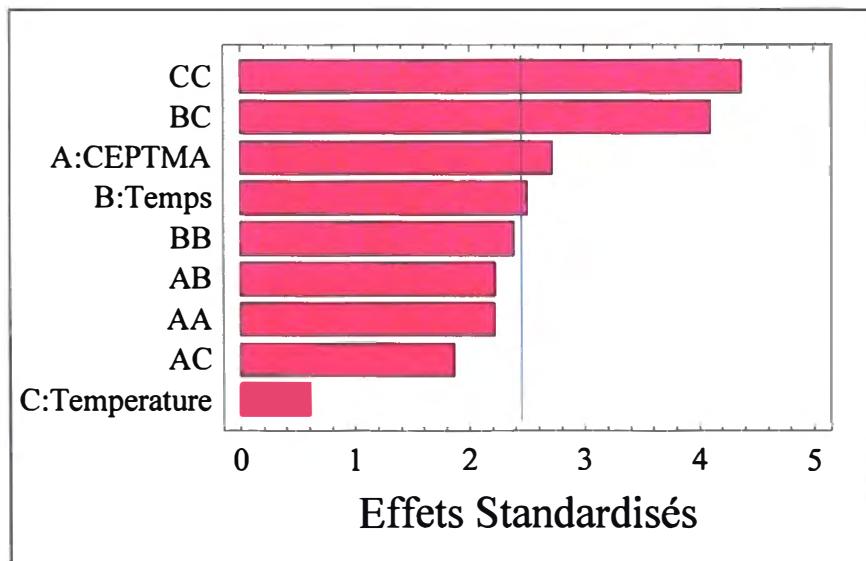
**Figure 5.56 Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-03.**

On remarque, à la Figure 5.57 que le temps de réaction diminue de façon appréciable l'éclatement. On observe toujours un dosage de CEPTMA permettant d'obtenir un maximum tout comme le bouffant et le Scott Bond. L'optimum se situe à 306 mmole/kg de pâte.



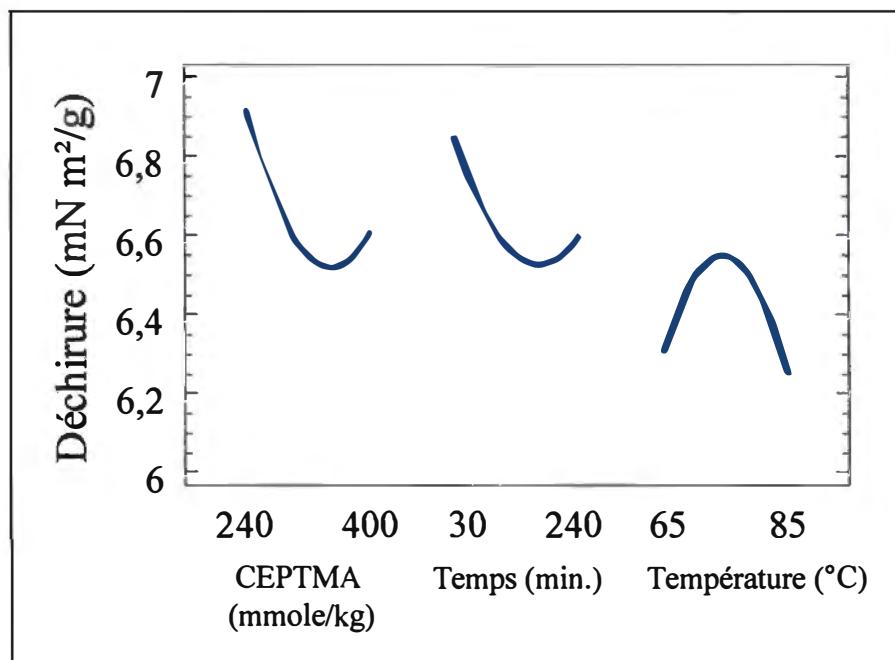
**Figure 5.57 Effets principaux pour l'éclatement du DOE-03.**

Au niveau de la déchirure, la situation diffère comparativement à la propriété précédente. Selon le diagramme de Pareto de la Figure 5.58 tous les facteurs et interactions sont significatifs à l'exception de la température de réaction où le terme quadratique domine.



**Figure 5.58 Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-03.**

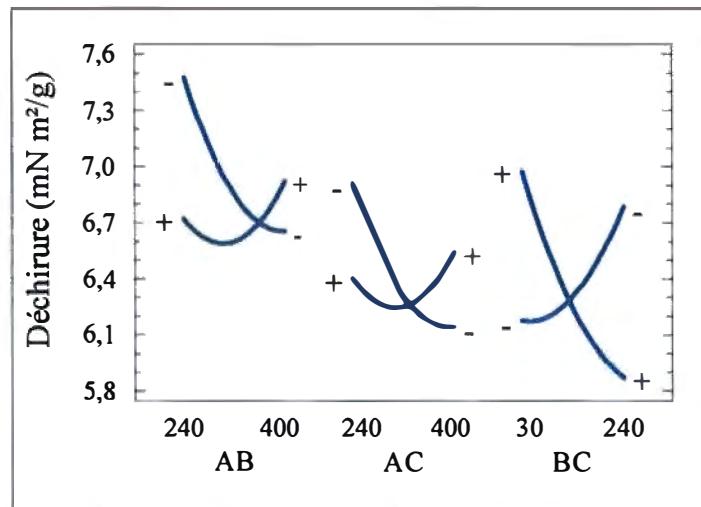
Le diagramme des effets principaux de la Figure 5.59 nous montre qu'un dosage de CEPTMA et un temps minimum de réaction donnent de meilleurs résultats et que nous avons une température optimale de 78 °C.



**Figure 5.59** Effets principaux pour la déchirure du DOE-03.

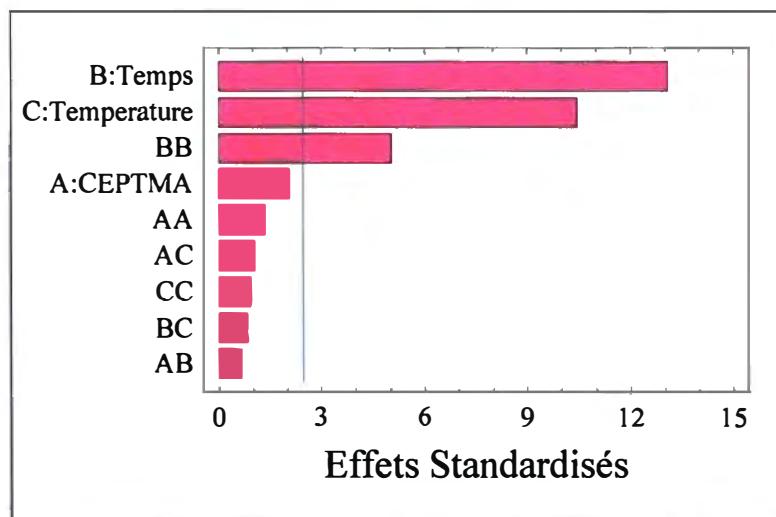
Les interactions impliquant le dosage de CEPTMA ont toutes le même comportement, c'est-à-dire une inversion de l'effet lorsque l'on augmente le temps ou la température. Un faible dosage favorise un temps ou une température minimale et un dosage élevé favorisent un temps ou une température maximale. Pour l'interaction temps et température, une température élevée est favorable pour un temps de réaction court et un temps élevé est préférable pour une basse température. La Figure 5.60 nous permet de visualiser ces interactions.

Tout comme le DOE-01-02, le dosage de CEPTMA doit être à son minimum pour obtenir une déchirure maximale. Le temps doit être minimal, contrairement à l'éclatement, et nous observons une température optimale à 78 °C. La température a un effet significatif pour la déchirure tandis qu'elle est négligeable pour le bouffant, l'éclatement et le Scott Bond.



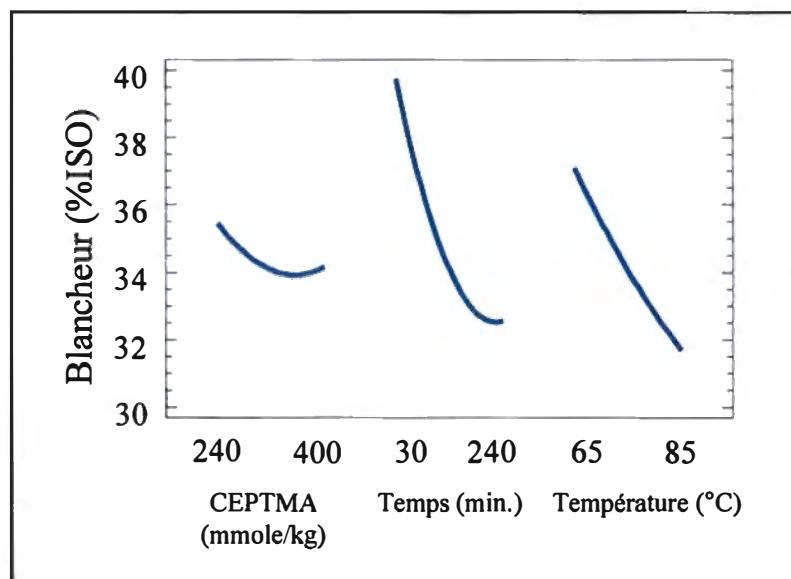
**Figure 5.60 Interaction pour la déchirure du DOE-03.**

En ce qui concerne la blancheur, le diagramme de Pareto de la Figure 5.61 montre que le temps, son terme quadratique et la température ont un effet significatif. Le dosage de CEPTMA n'a pas d'influence sur la blancheur. Il est bon de noter également qu'aucune des interactions n'est à considérer. L'alcali, même à un dosage de CEPTMA peu élevé, semble donc suffisant pour provoquer le noircissement alcalin de la fibre et est augmenté par le temps et la température comme on peut voir à la Figure 5.62.



**Figure 5.61 Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-03.**

Indépendamment du dosage de CEPTMA, pour obtenir une blancheur maximale le temps et la température de réaction doivent être au minimum.



**Figure 5.62 Effets principaux pour la blancheur du DOE-03.**

L'optimisation des différentes propriétés donnera lieu à des compromis importants étant donné que les conditions optimales différentes selon les propriétés étudiées. Dans un premier temps, la charge cationique de surface et la demande cationique de surface ont été optimisées. Une deuxième optimisation combinait l'éclatement, la déchirure et la blancheur. Cette combinaison est possible puisque le temps optimal est le même dans les trois cas et que le dosage de CEPTMA influence seulement les propriétés de force et la température seulement la blancheur. Une dernière optimisation consiste à maximiser la déchirure. Les résultats prédicts par les modèles de régression linéaire apparaissent au Tableau 5.20.

On remarque qu'un temps de réaction plus long favorise la charge cationique de surface et la diminution de demande cationique de surface, mais qu'un temps plus court favorise particulièrement la blancheur, le Scott Bond et l'éclatement. Un temps court et une température élevée augmente la déchirure. Cette température plus élevée vient, par contre, réduire le Scott Bond.

**Tableau 5.20 Conditions optimales pour le DOE-03.**

|                                  | PTM  | Optimum<br>CCS<br>DCS |      | Optimum<br>Éclatement<br>Scott Bond<br>Rupture |      | Optimum<br>Blancheur<br>Déchirure |      |
|----------------------------------|------|-----------------------|------|--|------|-----------------------------------|------|
| <b>Conditions</b>                |      |                       |      |  |      |                                   |      |
| CEPTMA (mmole/kg)                | 0    | 345                   |      | 296  |      | 240                               |      |
| Ratio alcali                     | 0    | 8                     |      | 8  |      | 8                                 |      |
| Temps (minutes)                  | 0    | 124                   |      | 30   |      | 30                                |      |
| Température (°C)                 | 0    | 69                    |      | 65   |      | 78                                |      |
| <b>Propriétés</b>                |      |                       |      |  |      |                                   |      |
| CCS (mmole/kg)                   | 0    | 38,8                  |      | 27,1   |      | 22,1                              |      |
| DCS (mmole/kg)                   | 33   | 15,5                  | -53% | 21,7   | -34% | 20,8                              | -37% |
| Bouffant (cm <sup>3</sup> /g)    | 2,36 | 2,00                  | -15% | 2,1  | -11% | 2,23                              | -6%  |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )  | 145  | 222                   | 53%  | 211  | 46%  | 194                               | 34%  |
| Éclatement kPa m <sup>2</sup> /g | 2,0  | 2,65                  | 33%  | 2,6  | 30%  | 2,62                              | 31%  |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g) | 7,23 | 6,37                  | -12% | 6,38   | -12% | 7,5                               | 4%   |
| Blancheur (% ISO)                | 56,0 | 35,9                  | -36% | 43,8   | -22% | 40,4                              | -28% |

L'optimisation de la charge cationique de surface et de la demande cationique de surface permet d'obtenir une charge cationique de surface plus élevée comparativement aux deux autres optimisations et une réduction de la demande cationique de surface de 53% comparativement à environ 35% dans les deux autres cas. Le bouffant est réduit respectivement de 15%, 11% et 6% pour les trois optimisations étudiées ce qui coïncide avec la diminution de charge cationique de surface. On peut en conclure que le renforcement des liens interfibres est proportionnel à la charge cationique de surface. Le Scott Bond renforce cette hypothèse en étant directement proportionnel à la charge cationique de surface.

L'éclatement est amélioré de façon similaire dans les trois cas soit d'environ 30%. L'augmentation des liens interfibres amène une diminution de la déchirure de l'ordre de

12% pour les deux premières optimisations. Par contre, il est intéressant de constater que les conditions permettant de préserver la déchirure ont permis une augmentation de l'éclatement équivalente aux deux autres optimisations, dans ce cas-ci le Scott bond augmente de 34% comparativement à des augmentations de l'ordre de 50% dans les deux autres cas ce qui laisse croire que les liens interfibres sont moins renforcés. On voit très bien qu'un court temps de rétention nous permet d'obtenir une diminution moins dramatique de la blancheur. Une blancheur de 43,8 peut être atteinte avec un temps de réaction de 30 minutes.

Les résultats du Tableau 5.20 laissent croire qu'il serait intéressant de mieux étudier la zone située à des temps de réaction très courts afin d'obtenir une blancheur plus élevée tout en augmentant les propriétés de force.

### **5.1.2.3 DOE-04.**

Comme suite au DOE-03, l'étude d'un espace expérimental à des temps de réaction plus courts permettrait d'obtenir une blancheur plus élevée tout en améliorant les propriétés de force. Les variables étudiées seront le dosage de CEPTMA et le temps de réaction. Le ratio alcali restera constant à 8 et la température à 75 °C. Afin de minimiser le nombre d'essais, un design composite centré respectant l'isovariance par rotation ayant une distance axiale de 1,41421 est choisi avec les niveaux présentés au Tableau 5.21.

**Tableau 5.21 Variables et niveau du DOE-04.**

| Niveau  | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Temps<br>minutes |
|---|----------------------------|------------------|
| -1,41421  | 206                        | 19,6             |
| -1  | 240,0                      | 30               |
| 0   | 320,0                      | 55               |
| +1  | 400,0                      | 80               |
| +1,41421  | 432,0                      | 90,4             |
| Consistance 11%, température 75°C et ratio alcali 8,0 |                            |                  |

Les points expérimentaux ont été exécutés de manière aléatoire et avec 4 répétitions du point central tel que présenté dans le Tableau 5.22.

**Tableau 5.22 Essais du DOE-04.**

| No. essai | CEPTMA<br>mmole/kg de pâte | Temps<br>minute |
|-----------|----------------------------|-----------------|
| DOE-04-01 | 240                        | 30              |
| DOE-04-02 | 320                        | 55              |
| DOE-04-03 | 432                        | 55              |
| DOE-04-04 | 320                        | 55              |
| DOE-04-05 | 320                        | 55              |
| DOE-04-06 | 320                        | 90,4            |
| DOE-04-07 | 206                        | 55              |
| DOE-04-08 | 240                        | 80              |
| DOE-04-09 | 400                        | 80              |
| DOE-04-10 | 320                        | 19,6            |
| DOE-04-11 | 320                        | 55              |
| DOE-04-12 | 400                        | 30              |

Les propriétés de force, la blancheur ainsi que la charge cationique de surface et la demande cationique de surface ont été évaluées pour chacun des essais du Tableau 5.22. On remarque que les coefficients  $R^2$  obtenus sont relativement peu élevés à l'exception de la charge cationique de surface, la demande cationique de surface et la blancheur dont le niveau s'avère acceptable.

Pour ce qui est du bouffant de l'éclatement et de la déchirure, un coefficient de variation relativement bas est observé ce qui veut dire que nous avons peu de variation autour de la moyenne. Le coefficient de variation (COV) est calculé en divisant par la moyenne l'écart entre le minimum et le maximum. Le peu de variations de cette réponse dans l'espace expérimental signifie que les variables étudiées n'ont pas d'influence sur cette

propriété ce qui explique le faible  $R^2$  pour ces trois propriétés. Par contre, nous pouvons estimer que la valeur moyenne de chacune de ces propriétés représente bien le domaine expérimental.

En ce qui concerne le Scott Bond, on observe un faible  $R^2$  qui est de façon importante causée par un manque d'ajustement du modèle linéaire avec interaction d'ordre 2. Le COV est élevé, il n'est donc pas un obstacle à la modélisation des données.

Par contre, étant donné que l'ensemble des données se situe entre 214 et 290 kJ/m<sup>2</sup> comparativement à une valeur de 146 kJ/m<sup>2</sup> pour la pâte thermomécanique de référence, nous pouvons considérer que l'espace expérimental du DOE-04 permet d'obtenir des valeurs de Scott Bond entre 214 et 290 kJ/m<sup>2</sup>.

Les résultats du Tableau 5.23 permettent également de constater que le coefficient  $R^2$  de la longueur de rupture est relativement bas et que ceci est également causé par un manque d'ajustement du modèle.

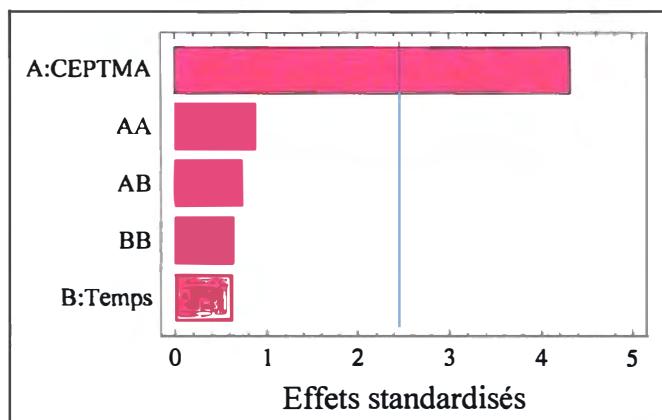
Par contre, également dans ce cas-ci, on peut considérer que l'espace expérimental à une valeur qui se situe entre 5011 et 5961 m ce qui est largement supérieur à la valeur de 3907 m observé pour la pâte thermomécanique de référence.

Il n'est donc pas possible d'analyser l'effet des 2 variables du DOE-04 sur le Scott Bond, la longueur de rupture, l'éclatement, le bouffant et la déchirure. Heureusement, les résultats permettent d'étudier les effets pour la charge cationique de surface, la demande cationique de surface et la blancheur qui est la propriété qui nous intéresse le plus dans ce cas-ci.

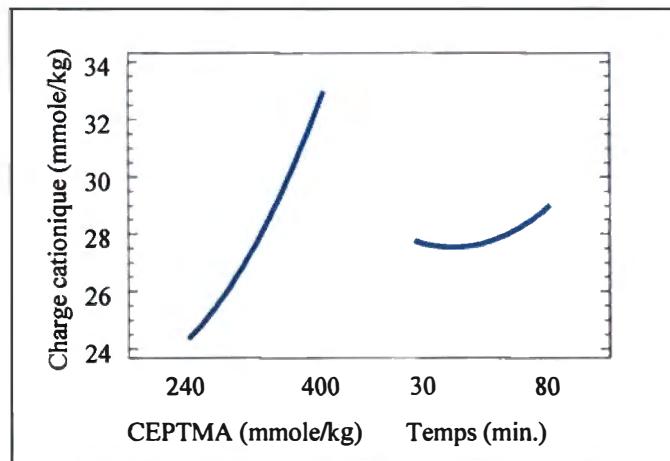
Le diagramme de Pareto de la Figure 5.63 montre qu'à de court temps de réaction seulement le dosage de CEPTMA influence le niveau de charge cationique de surface. Le temps de réaction et les interactions sont négligeables.

**Tableau 5.23 Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE-04.**

| No. essai                   | CCS<br>(mmole/kg) | DCS<br>(mmole/kg) | Bouffant<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Scott Bond<br>(KJ/m <sup>2</sup> ) | Éclatement<br>(KPa m <sup>2</sup> /g) | Longueur de<br>rupture<br>(m) | Déchirure<br>(mN m <sup>2</sup> /g) | Blancheur<br>(%ISO) |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| DOE-04-PTM                  | 0                 | 33                | 2,36                             | 146                                | 2,00                                  | 3907                          | 7,23                                | 56,1                |
| DOE-04-01                   | 27,1              | 13,4              | 1,9                              | 237                                | 2,73                                  | 5396                          | 6,26                                | 39,7                |
| DOE-04-02                   | 28,1              | 9,9               | 2,05                             | 227                                | 2,7                                   | 5184                          | 6,85                                | 35,9                |
| DOE-04-03                   | 35,2              | 16,1              | 2                                | 219                                | 2,65                                  | 5341                          | 6,51                                | 35,7                |
| DOE-04-04                   | 27,6              | 11,5              | 1,91                             | 229                                | 2,58                                  | 5154                          | 6,19                                | 36,2                |
| DOE-04-05                   | 27,1              | 9,3               | 1,93                             | 235                                | 2,41                                  | 5056                          | 6,38                                | 35,9                |
| DOE-04-06                   | 28,5              | 13,0              | 2,01                             | 214                                | 2,35                                  | 5011                          | 6,82                                | 34,8                |
| DOE-04-07                   | 19,8              | 15,4              | 2                                | 229                                | 2,66                                  | 5346                          | 7                                   | 38,4                |
| DOE-04-08                   | 29,5              | 14,8              | 1,86                             | 235                                | 2,68                                  | 5328                          | 6,07                                | 35,0                |
| DOE-04-09                   | 33,7              | 9,5               | 1,84                             | 290                                | 2,84                                  | 5961                          | 6,37                                | 33,0                |
| DOE-04-10                   | 25,5              | 11,4              | 1,94                             | 237                                | 2,88                                  | 5625                          | 6,68                                | 41,9                |
| DOE-04-11                   | 27,8              | 9,2               | 1,95                             | 229                                | 2,6                                   | 5181                          | 6,48                                | 37,2                |
| DOE-04-12                   | 35,4              | 10,3              | 1,84                             | 284                                | 2,87                                  | 5667                          | 6,15                                | 36,4                |
| R <sup>2</sup>              | 77,3              | 77,5              | 10,9                             | 25,6                               | 49,0                                  | 53,8                          | 8,2                                 | 87,7                |
| Manque<br>d'ajustement      | Non               | Non               | Non                              | Oui                                | Non                                   | Oui                           | Non                                 | Non                 |
| Minimum                     | 19,8              | 9,2               | 1,84                             | 214                                | 2,35                                  | 5011                          | 6,07                                | 33,0                |
| Maximum                     | 35,4              | 16,1              | 2,05                             | 290                                | 2,88                                  | 5961                          | 7                                   | 41,9                |
| Écart                       | 15,6              | 6,9               | 0,21                             | 76                                 | 0,53                                  | 950                           | 0,93                                | 8,97                |
| Moyenne                     | 28,8              | 12                | 1,94                             | 239                                | 2,66                                  | 5354                          | 6,48                                | 36,7                |
| Coefficient de<br>variation | 54%               | 58%               | 11%                              | 32%                                | 20%                                   | 18%                           | 14%                                 | 24%                 |

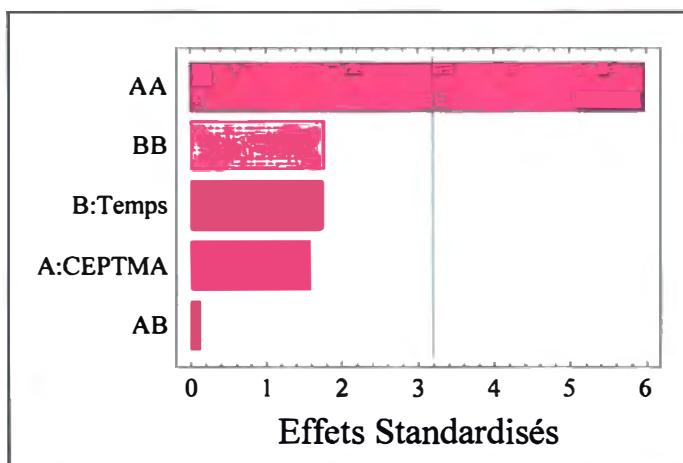
**Figure 5.63 Diagramme de Pareto pour la charge de surface du DOE-04.**

Le diagramme des effets principaux de la Figure 5.64 démontre clairement l'effet dominant du dosage de CEPTMA sur la charge cationique de surface. On remarque également que l'on atteint des valeurs qui se comparent à celle obtenue au DOE-03 avec de plus long temps de réaction.



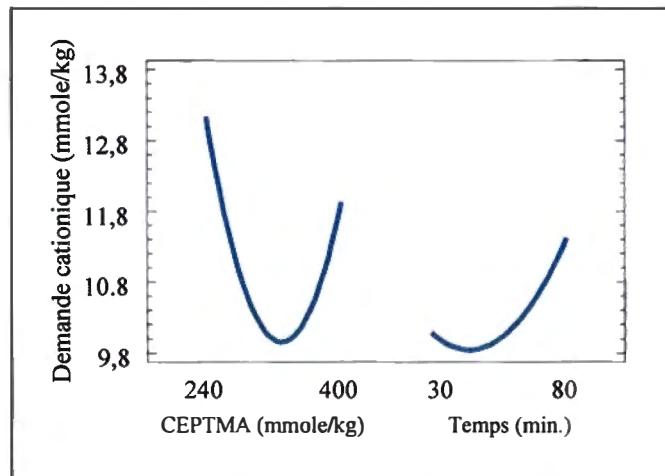
**Figure 5.64 Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-04.**

La demande cationique de surface dépend exclusivement du terme quadratique du dosage de CEPTMA (Figure 5.65). Le temps de réaction n'a aucun effet dans l'espace expérimental du DOE-04. Les résultats sont très semblables à ceux du DOE-03 présenté à la section 5.1.1.3 même pour de plus longs temps de réaction.



**Figure 5.65 Diagramme de Pareto pour la demande cationique de surface du DOE-04.**

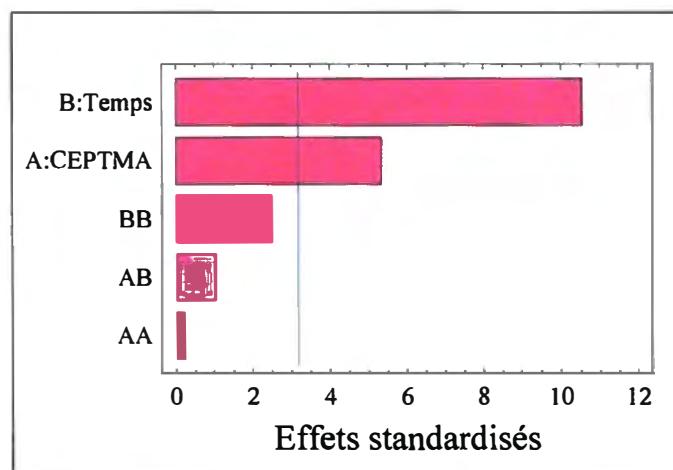
Le diagramme des effets principaux pour la demande cationique de surface de la Figure 5.66 nous montre qu'il existe un dosage de CEPTMA où la demande cationique de surface est à son minimum.



**Figure 5.66 Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-04.**

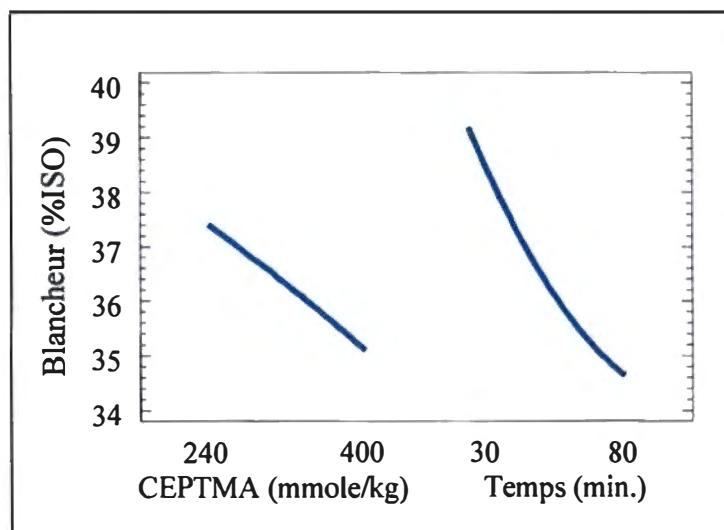
Ce minimum se situe plus précisément à 330 mmole/kg de CEPTMA. Pour la charge cationique de surface et la demande cationique de surface, il semble que des dosages élevés de CEPTMA soient favorables.

La situation est différente pour la blancheur. Le temps de réaction et le dosage de CEPTMA sont tous deux significatifs comme le démontre la Figure 5.67.



**Figure 5.67 Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-04.**

Le diagramme des effets de la Figure 5.68 nous montre que la blancheur augmente si l'on maintient le temps de réaction et le dosage de CEPTMA à son minimum.



**Figure 5.68 Effets principaux pour la blancheur du DOE-04.**

Nous obtenons donc une situation de compromis entre la blancheur et les propriétés chimiques comme on peut le constater au Tableau 5.24.

**Tableau 5.24 Conditions optimales pour le DOE-04.**

|                                  | PTM  | Optimum CCS<br>DCS | Optimum Blancheur |
|----------------------------------|------|--------------------|-------------------|
| <b>Conditions</b>                |      |                    |                   |
| CEPTMA (mmole/kg)                | 0    | 432                | 206               |
| Ratio alcali                     | 0    | 8                  | 8                 |
| Temps (minutes)                  | 0    | -                  | 19,6              |
| Température (°C)                 | 0    | 75                 | 75                |
| <b>Propriétés</b>                |      |                    |                   |
| CCS (mmole/kg)                   | 0    | 34,4               | 22,0              |
| DCS (mmole/kg)                   | 33   | 12,9               | 16,7              |
| Bouffant (cm <sup>3</sup> /g)    | 2,36 | 1,94               |                   |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )  | 145  | 214 - 290          |                   |
| Éclatement kPa m <sup>2</sup> /g | 2,0  | 2,65               |                   |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g) | 7,23 | 6,37               |                   |
| Blancheur (% ISO)                | 56,0 | 35,9               | 42,9              |

Nous obtenons, pour les deux optimisations, une amélioration marquée des propriétés de force à l'exception d'une diminution de la déchirure. Comme prévu, les conditions optimales pour les propriétés chimiques sont les pires pour la blancheur. Il sera donc difficile d'obtenir un compromis acceptable.

De plus, la blancheur de 42,9 %ISO obtenue est quand même trop basse pour l'utilisation de cette pâte directement dans la composition du papier pour impression et son blanchiment peut s'avérer coûteux et difficile. Il sera donc nécessaire de blanchir la pâte simultanément pendant la réaction de greffage cationique.

### 5.1.3 Cationisation et blanchiment

Le DOE-05 a pour but d'étudier les effets et interactions d'un blanchiment oxydant en milieu alcalin utilisant le peroxyde d'hydrogène et la réaction de greffage cationique. Les variables sont le dosage d'hydroxyde de sodium, le temps de réaction et le dosage de peroxyde de sodium. La consistance, la température, le dosage de CEPTMA et le dosage de silicate de sodium furent gardés constant au niveau tel que décrit au Tableau 5.25. Un design d'expérience de type design composite centré respectant l'isovariance par rotation ayant une distance axiale de 1,41421 est choisi avec les niveaux présentés au Tableau 5.25. Le but de ce design est d'obtenir un niveau de greffage élevé tout en préservant la blancheur d'origine de la pâte thermomécanique.

**Tableau 5.25 Variables et niveau du DOE-05.**

| Niveau   | NaOH<br>mmole/kg de pâte | Temps<br>minutes | Peroxyde d'Hydrogène<br>% |
|----------|--------------------------|------------------|---------------------------|
| -1,41421 | 2494                     | 10               | 0,40                      |
| -1       | 2750                     | 30               | 1,25                      |
| 0        | 3125                     | 60               | 2,50                      |
| +1       | 3500                     | 90               | 3,75                      |
| +1,41421 | 3756                     | 110              | 4,60                      |

Consistance 11%, température 75°C, CEPTMA 380 mmole/kg et silicate de sodium 3.0%.

Les essais ont été exécutés de façon aléatoire en incluant 4 répétitions du point central. En tout, 18 essais furent nécessaires. Les conditions des 18 essais sont présentées au Tableau 5.26.

**Tableau 5.26 Essais du DOE-05.**

| No. Essai | NaOH<br>mole/kg de pâte | Temps<br>minute | Peroxyde<br>d'hydrogène<br>% |
|-----------|-------------------------|-----------------|------------------------------|
| DOE-05-01 | 3500                    | 90              | 1,25                         |
| DOE-05-02 | 3125                    | 60              | 0,40                         |
| DOE-05-03 | 2750                    | 30              | 3,75                         |
| DOE-05-04 | 3500                    | 30              | 3,75                         |
| DOE-05-05 | 3125                    | 10              | 2,50                         |
| DOE-05-06 | 3125                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-07 | 3500                    | 90              | 2,75                         |
| DOE-05-08 | 3125                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-09 | 3125                    | 60              | 4,60                         |
| DOE-05-10 | 2750                    | 30              | 1,25                         |
| DOE-05-11 | 2494                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-12 | 3125                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-13 | 2750                    | 90              | 3,75                         |
| DOE-05-14 | 2750                    | 90              | 1,25                         |
| DOE-05-15 | 3756                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-16 | 3125                    | 110             | 2,50                         |
| DOE-05-17 | 3125                    | 60              | 2,50                         |
| DOE-05-18 | 3500                    | 30              | 1,25                         |

Les réponses étudiées sont la charge cationique de surface, la blancheur, le bouffant, le Scott Bond, l'éclatement et la déchirure. L'optimisation portera surtout sur la blancheur

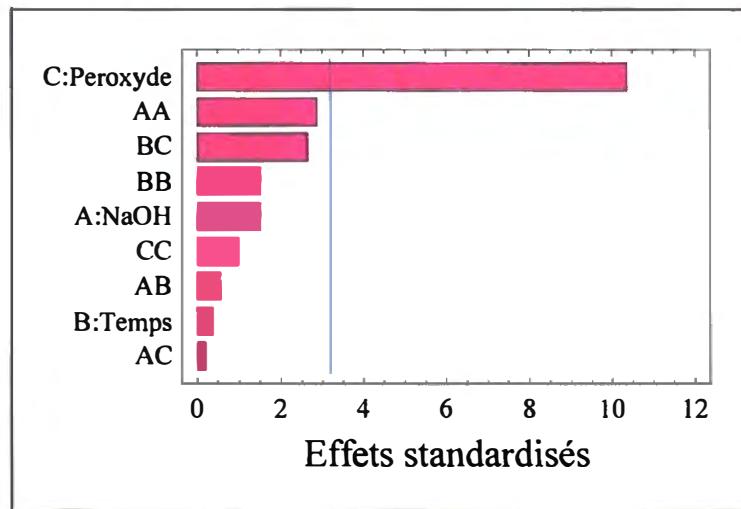
et la charge cationique de surface. Le Tableau 5.27 nous montre les résultats des essais du DOE-05 ces résultats permettront l'analyse par régression linéaire multiple. Les coefficients de R<sup>2</sup> démontrent que les modèles permettent de bien expliquer le comportement des variables étudiées.

**Tableau 5.27 Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE -05.**

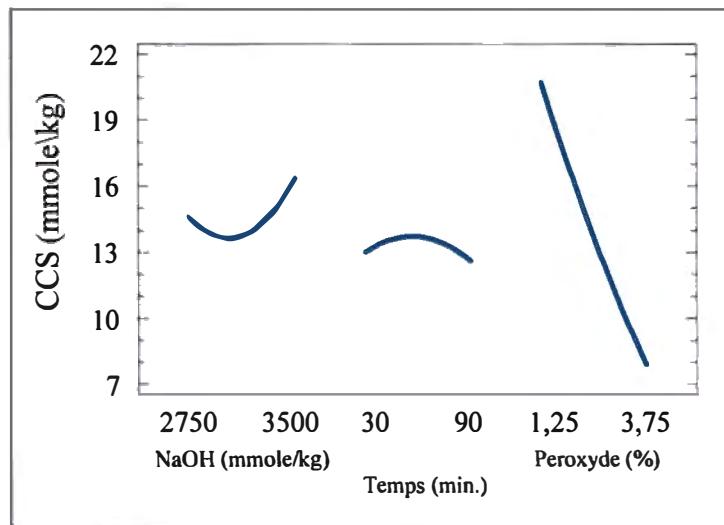
| No. essai      | CCS<br>(mmole/kg) | Scott Bond<br>(kJ/m <sup>2</sup> ) | Éclatement<br>(kPa m <sup>2</sup> /g) | Déchirure<br>(mN m <sup>2</sup> /g) | Blancheur<br>(% ISO) |
|----------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| DOE-05-PTM     | 0                 | 227                                | 2,85                                  | 7,44                                | 56,0                 |
| DOE-05-01      | 23,02             | 376                                | 3,57                                  | 6,29                                | 48,3                 |
| DOE-05-02      | 26,39             | 284                                | 3,27                                  | 6,68                                | 40,3                 |
| DOE-05-03      | 11,43             | 349                                | 3,65                                  | 5,92                                | 58,5                 |
| DOE-05-04      | 9,69              | 406                                | 3,89                                  | 5,35                                | 56,2                 |
| DOE-05-05      | 10,88             | 359                                | 3,68                                  | 5,49                                | 58,5                 |
| DOE-05-06      | 16,30             | 375                                | 3,78                                  | 5,44                                | 51,9                 |
| DOE-05-07      | 9,62              | 406                                | 3,70                                  | 5,48                                | 52,0                 |
| DOE-05-08      | 11,59             | 355                                | 3,68                                  | 5,72                                | 52,0                 |
| DOE-05-09      | 6,27              | 345                                | 3,83                                  | 6,08                                | 58,2                 |
| DOE-05-10      | 19,34             | 315                                | 3,36                                  | 6,40                                | 51,6                 |
| DOE-05-11      | 16,85             | 370                                | 3,74                                  | 6,10                                | 52,5                 |
| DOE-05-12      | 15,00             | 385                                | 3,76                                  | 5,71                                | 52,9                 |
| DOE-05-13      | 2,51              | 349                                | 3,84                                  | 5,84                                | 55,7                 |
| DOE-05-14      | 22,01             | 319                                | 3,42                                  | 6,21                                | 45,8                 |
| DOE-05-15      | 23,68             | 411                                | 3,66                                  | 5,41                                | 51,9                 |
| DOE-05-16      | 14,71             | 351                                | 3,71                                  | 5,72                                | 50,5                 |
| DOE-05-17      | 12,75             | 364                                | 3,66                                  | 5,78                                | 54,3                 |
| DOE-05-18      | 19,72             | 368                                | 3,57                                  | 5,58                                | 47,4                 |
| R <sup>2</sup> | 88,9              | 91,7                               | 90,0                                  | 94,3                                | 94,8                 |

La charge cationique de surface est moins élevée que celles obtenues pour les DOE-03 et DOE-04. À un dosage de CEPTMA constant, on observe que le seul facteur ayant une influence significative sur la charge cationique de surface est le dosage de peroxyde comme le démontre le diagramme de Pareto de la Figure 5.69. Ce facteur se démarque de façon très importante sur tous les autres facteurs et interactions.

Le dosage de peroxyde diminue de façon importante le greffage de surface de groupement cationique comme on peut le constater à la Figure 5.70. Il semble y avoir une compétition entre la réaction de blanchiment du peroxyde et le greffage de CEPTMA.



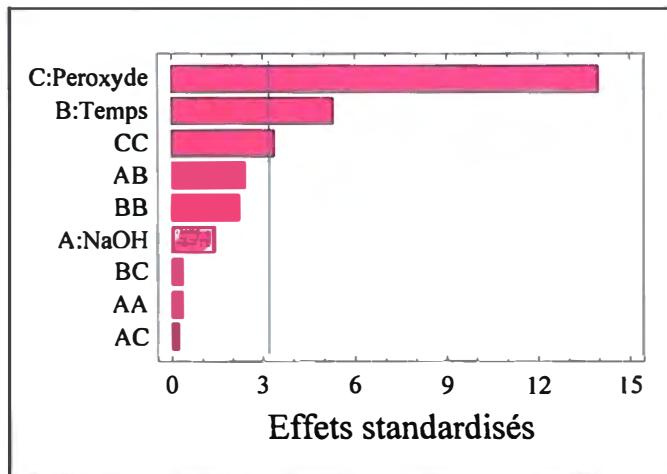
**Figure 5.69 Diagramme de Pareto pour la charge cationique de surface du DOE-05.**



**Figure 5.70 Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-05.**

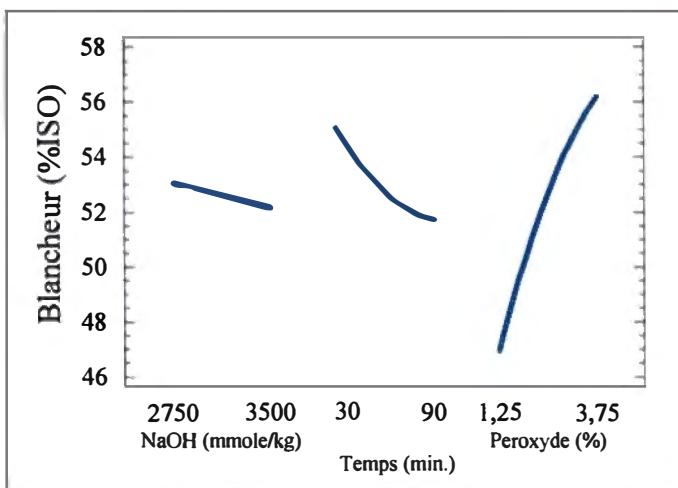
Un dosage de peroxyde minimal favorise donc la charge cationique de surface. Le dosage d'hydroxyde de sodium et le temps de réaction n'ont pas d'effets significatifs

pour le domaine étudié. En ce qui concerne la blancheur, le dosage de peroxyde est encore le facteur le plus significatif suivi du temps de réaction et du terme quadratique du dosage de peroxyde comme le démontre le diagramme de Pareto de la Figure 5.71. Encore une fois, le dosage d'hydroxyde de sodium a un effet négligeable dans le domaine expérimental du DOE-05 en ce qui concerne la blancheur.



**Figure 5.71 Diagramme de Pareto pour la blancheur du DOE-05.**

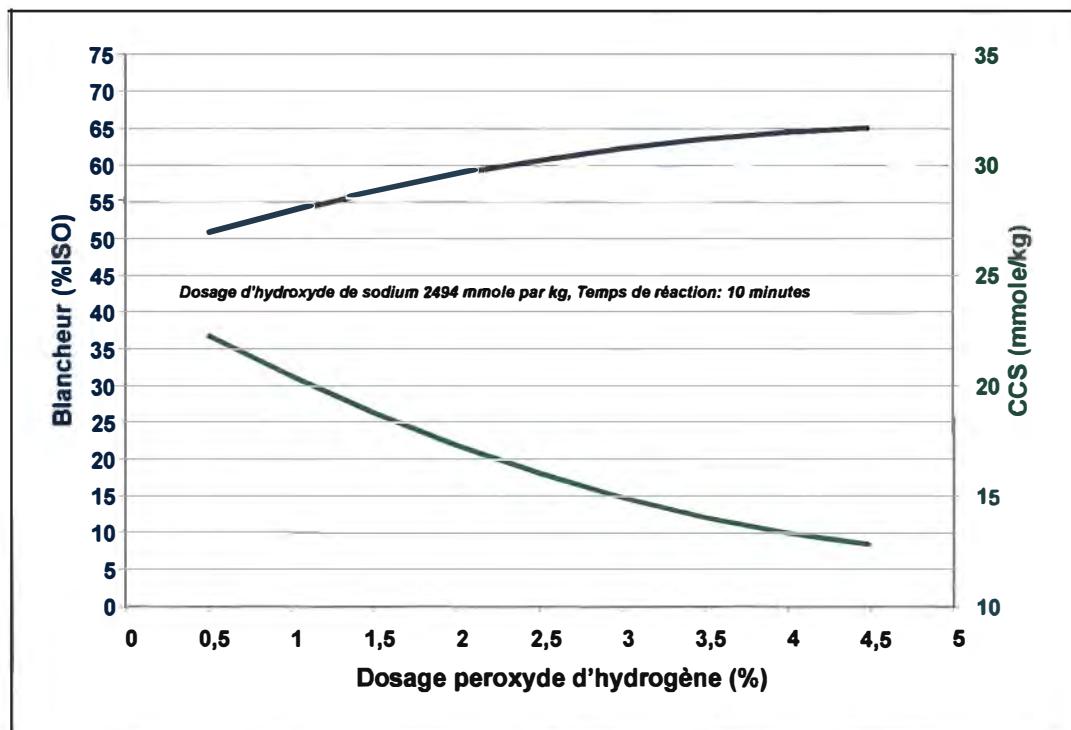
Contrairement à la charge cationique de surface, le dosage de peroxyde possède un effet positif sur la blancheur. Le temps de réaction, par contre, est inversement proportionnel à la blancheur. La Figure 5.72 illustre bien ces observations.



**Figure 5.72 Effets principaux pour la blancheur du DOE-05.**

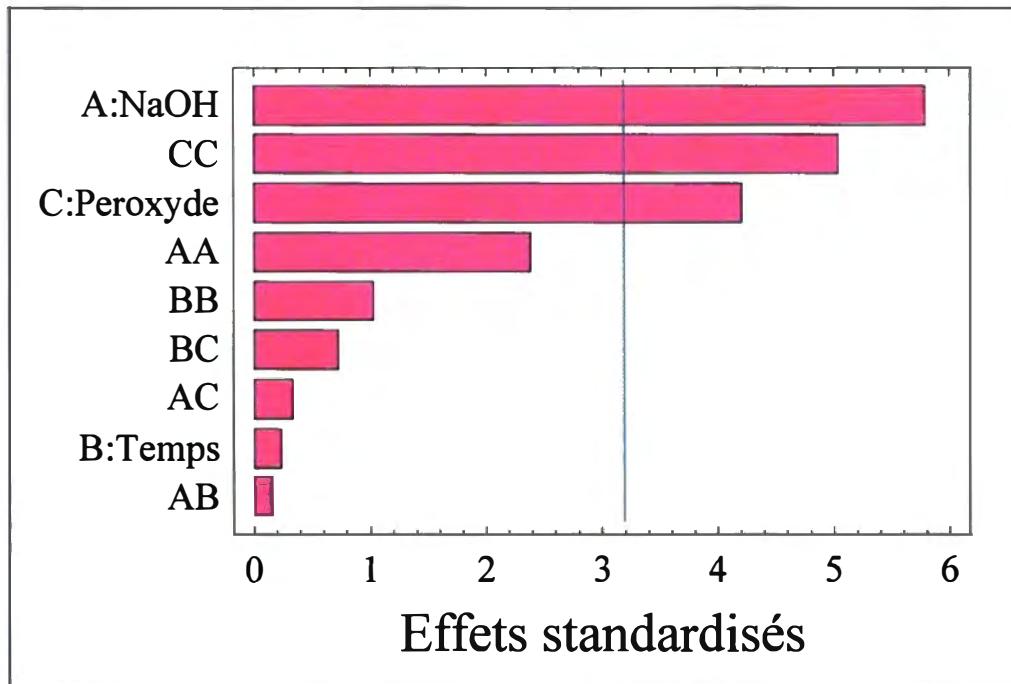
Un dosage de peroxyde maximal et un temps de réaction court nous donneront une blancheur maximale.

Il est évident que nous faisons face à une situation de compromis en ce qui concerne l'optimisation simultanée de la blancheur et de la charge cationique de surface. Une quantité d'hydroxyde de sodium et un temps de réaction minimal favorisent l'atteinte d'une charge cationique de surface et d'une blancheur élevée. Le dosage de peroxyde minimal pour une blancheur visée serait le meilleur compromis dans ce cas-ci. La Figure 5.73 nous montre la blancheur et la charge cationique de surface en fonction du dosage de peroxyde pour un temps de réaction de 10 minutes et un dosage d'hydroxyde de sodium de 2494 mmole/kg. Afin de maintenir la blancheur initiale de la pâte thermomécanique, un dosage de peroxyde d'hydrogène de 1,5% est nécessaire résultant à une charge cationique de surface de 19 mmole/kg ce qui nettement inférieur aux résultats obtenus sans peroxyde.



**Figure 5.73 Optimisation de la blancheur et de la charge cationique de surface pour le DOE-05.**

Le Scott bond, qui est directement relié à la force de liaison interfibre et est influencé par le dosage d'hydroxyde de sodium, le terme quadratique du dosage de peroxyde d'hydrogène ainsi que son effet linéaire.

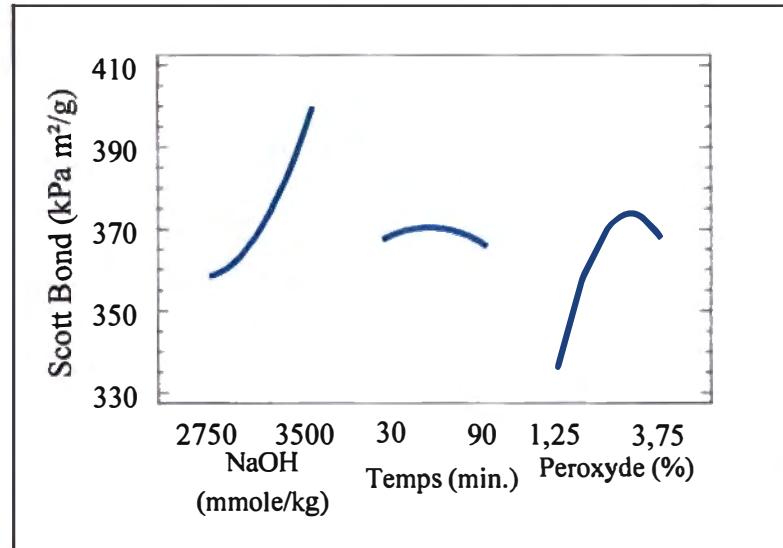


**Figure 5.74 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-05.**

L'importance du terme quadratique du dosage de peroxyde peut s'expliquer par deux réactions qui s'opposent. La réaction de blanchiment par ces réactions d'oxydation des chromophores de la lignine augmente la concentration d'acide carboxyle à la surface de la fibre, comme on a vu à la section 3.3.3, augmentant ainsi le nombre de liaisons hydrogène interfibre et par le fait même le Scott Bond. Par contre, l'augmentation du dosage de peroxyde d'hydrogène défavorise la réaction de greffage ce qui diminuera la force de liaison interfibre et ainsi le Scott Bond.

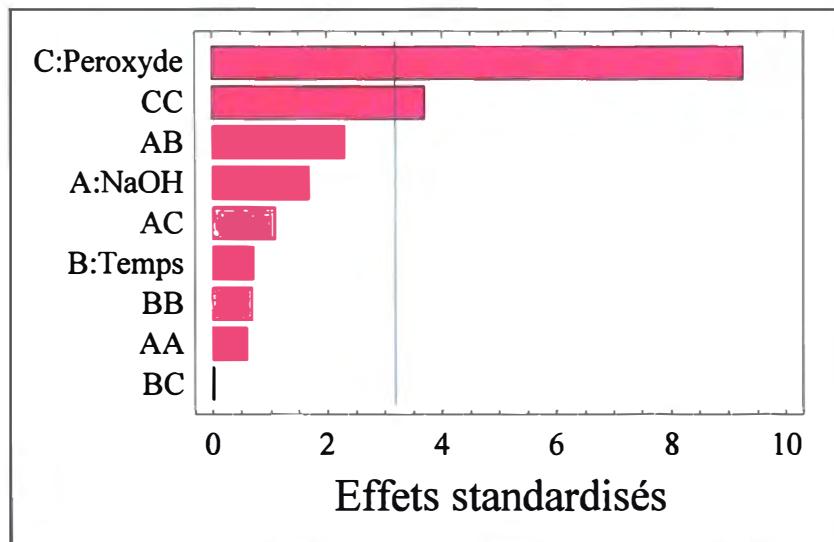
Nous remarquons, à la Figure 5.75, que la compétition entre les deux réactions décrites précédemment résulte en un dosage de peroxyde d'hydrogène optimal qui est de 3%. Le dosage d'hydroxyde de sodium maximal donne les meilleurs résultats et il est confirmé que le temps de réaction n'a aucun effet dans l'espace expérimental étudié. Le dosage

d'hydroxyde de sodium favorise le gonflement des fibres augmente leur flexibilité ce qui augmentera la surface de liaison interfibre et par le fait même le Scott Bond.



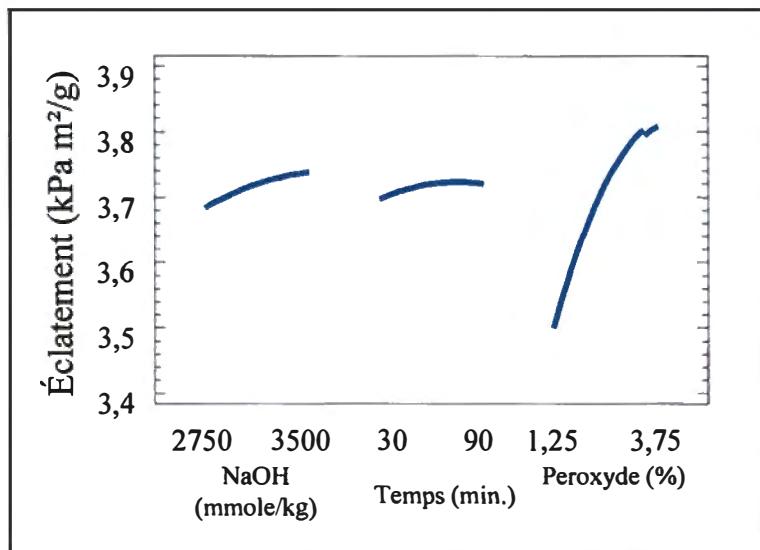
**Figure 5.75 Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-05.**

L'éclatement a un comportement différent du Scott Bond. Seulement le dosage du peroxyde et son terme quadratique sont significatifs comme le démontre le diagramme de Pareto de la Figure 5.76.



**Figure 5.76 Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-05.**

Tel que montré à la Figure 5.77, le dosage de peroxyde augmente l'éclatement. On peut en conclure que l'augmentation des groupements carboxylés en surface est la réaction qui favorise le plus significativement l'éclatement.



**Figure 5.77 Effets principaux pour l'éclatement du DOE-05.**

La déchirure est influencée principalement par les mêmes effets que le Scott Bond comme le démontre la Figure 5.78. Le dosage de peroxyde d'hydrogène ainsi que son terme quadratique et le dosage d'hydroxyde de sodium sont les effets significatifs pour la déchirure.

Par contre, l'influence des effets est contraire au Scott Bond. C'est-à-dire que nous obtenons un minimum à environ 3% pour le dosage de peroxyde d'hydrogène plutôt qu'un maximum et que le dosage d'hydroxyde de sodium diminue la déchirure. Encore une fois, l'on constate qu'une amélioration des liens interfibres diminue la force de déchirure. De plus, la même compétition entre les réactions de greffage et de blanchiment est observable par l'apparition d'un minimum pour le dosage de peroxyde.

Afin de maximiser la déchirure, l'on doit utiliser un dosage minimal d'hydroxyde de sodium et de peroxyde d'hydrogène. L'optimisation des forces reste toujours un compromis entre la déchirure et les autres forces tel que l'éclatement et le Scott Bond.

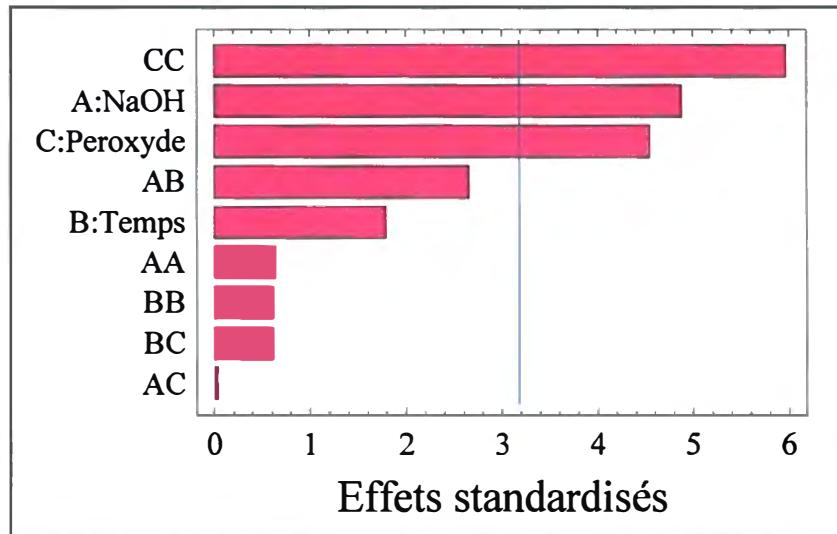


Figure 5.78 Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-05.

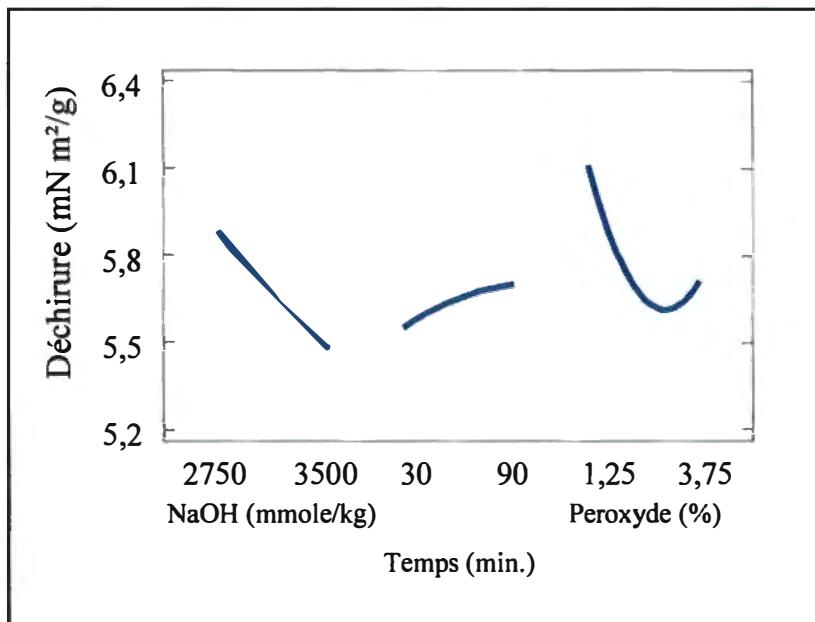


Figure 5.79 Effets principaux pour la déchirure du DOE-05.

Il est difficile d'optimiser les conditions de réactions pour toutes les propriétés puisque dans plusieurs cas nous arrivons à une situation de compromis. Il est possible de déterminer un point optimum pour la charge cationique de surface et la déchirure puisque dans les deux cas, un dosage minimal de peroxyde d'hydrogène est requis et qu'un dosage minimal d'hydroxyde de sodium est demandé pour la déchirure et que cette dernière n'a aucune influence sur la charge cationique de surface. La blancheur,

l'éclatement et le Scott Bond peuvent également être combinés sans trop faire de compromis. Un dosage maximal de peroxyde d'hydrogène est requis dans le cas de la blancheur et de l'éclatement et qu'un dosage optimal élevé de 3 % est nécessaire pour le Scott Bond. La blancheur exige un temps minimal et le Scott Bond un dosage d'hydroxyde de sodium maximal. Ces deux dernières variables n'ont pas d'influence sur les autres réponses. Le Tableau 5.28 présente les résultats des optimisations.

**Tableau 5.28 Conditions optimales pour le DOE-05.**

|                                  | PTM  | Optimum CCS<br>Déchirure | Optimum<br>Blancheur<br>Scott Bond<br>Éclatement |
|----------------------------------|------|--------------------------|--|
| <b>Conditions</b>                |      |                          |  |
| Hydroxyde de sodium (mmole/kg)   | 0    | 2500                     | 3700   |
| Temps (minutes)                  | 0    | 10                       | 10   |
| Peroxyde d'hydrogène (%)         | 0    | 0,5                      | 4  |
| <b>Propriétés</b>                |      |                          |  |
| CCS (mmole/kg)                   | 0    | 22,2                     | 13,72  |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )  | 227  | 260                      | 412  |
| Éclatement kPa m <sup>2</sup> /g | 2,85 | 2,98                     | 3,87   |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g) | 7,44 | 7,15                     | 5,03   |
| Blancheur (% ISO)                | 56,0 | 50,6                     | 57,3   |

Il est évident selon les résultats des optimisations au Tableau 5.28 qu'il y a une compétition entre la réaction de greffage et celle de blanchiment. L'action combinée du blanchiment et du greffage, même s'il est modéré, permet d'obtenir des gains appréciables de Scott Bond et d'éclatement avec une blancheur supérieure de 1 point comparativement avec la pâte thermomécanique initiale. Par contre, lorsque l'on favorise la charge cationique de surface et la déchirure on obtient très peu de gain au niveau du Scott Bond, de l'éclatement et nous observons une perte de blancheur d'environ 4,5 points. Il est donc impossible d'obtenir une charge cationique de surface élevée et un niveau de blancheur acceptable. Les gains au niveau des forces pour le blanchiment et le greffage ne peuvent donc s'additionner dans ces conditions. Il est donc nécessaire

d'étudier l'impact d'une autre variable afin d'améliorer la situation telle que la consistance.

## 5.2 Cationisation à haute consistance

La cationisation à haute consistance permettrait d'obtenir une réaction de greffage et de cationisation plus efficace tout en diminuant les besoins en alcali puisqu'en diminuant la quantité d'eau le besoin en alcali pour atteindre un même pH est moindre. La consistance utilisée dans cette section se situe entre 32% et 36% et dépend principalement de la consistance initiale échantillonnée à la presse de lavage de l'usine. Afin d'obtenir une consistance maximale, le percarbonate de sodium fut utilisé comme agent de blanchiment oxydant. Ce dernier n'ajoute pas d'eau au système puisqu'il se présente sous forme de poudre contrairement au peroxyde d'hydrogène qui est en solution aqueuse de 50%.

### 5.2.1 DOE-06.

Afin d'optimiser les dosages d'additifs chimiques à haute consistance, le DOE-06 fut mis en œuvre. Le temps et la température de réaction sont respectivement 60 minutes et 75°C pour tous les essais. Les variables sont le dosage de CEPTMA, d'hydroxyde de sodium, de carbonate de sodium et de percarbonate de sodium. Comme on a pu voir à la section 3.3.3, le percarbonate de sodium en solution aqueuse génère du peroxyde d'hydrogène et du carbonate de sodium. L'ajout de carbonate de sodium comme source d'alcali a pour but de vérifier si l'addition de ce produit comporte un avantage sur l'hydroxyde de sodium pour les réactions en cause.

Un design factoriel à trois niveaux comportant 81 essais et 8 répétitions du point central pour un total de 89 essais potentiel a servi de matrice d'essai potentiel pour l'algorithme D-optimal (Annexe 1). Les variables ainsi que leurs niveaux sont présentés au Tableau 5.29. Le nombre d'essais fut fixé à 15 et le modèle désiré est d'ordre 2. À ces 15 essais,

trois répétitions du point central ont été ajoutées afin de déterminer l'erreur expérimentale. Les essais retenus sont présentés au Tableau 5.30.

**Tableau 5.29 Variables et niveau du DOE-06.**

| Niveau | CEPTMA<br>mmole/kg | Hydroxyde de<br>Sodium<br>mou/kg | Carbonate de<br>Sodium<br>% | Percarbonate<br>de sodium<br>% |
|--------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| -1     | 105                | 250                              | 0                           | 0                              |
| 0      | 262,5              | 1000                             | 2,5                         | 5                              |
| +1     | 420                | 1750                             | 5                           | 10                             |

Consistance 32%, température 75°C et temps de réaction 60 min.

**Tableau 5.30 Essais du DOE-06.**

| No. Essai | CEPTMA<br>(mmole/kg) | NaOH<br>(mmole/kg) | Carbonate de<br>sodium<br>(%) | Percarbonate de<br>sodium<br>(%) |
|-----------|----------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| DOE-06-01 | 262                  | 1750               | 0                             | 10                               |
| DOE-06-06 | 105                  | 250                | 2,5                           | 0                                |
| DOE-06-08 | 262                  | 1000               | 2,5                           | 5                                |
| DOE-06-16 | 105                  | 1750               | 5                             | 5                                |
| DOE-06-21 | 262                  | 1000               | 2,5                           | 5                                |
| DOE-06-23 | 105                  | 250                | 0                             | 10                               |
| DOE-06-36 | 419                  | 1750               | 0                             | 5                                |
| DOE-06-37 | 105                  | 1750               | 2,5                           | 10                               |
| DOE-06-38 | 262                  | 1000               | 2,5                           | 5                                |
| DOE-06-44 | 419                  | 250                | 5                             | 0                                |
| DOE-06-47 | 105                  | 1750               | 0                             | 0                                |
| DOE-06-49 | 419                  | 250                | 0                             | 0                                |
| DOE-06-50 | 105                  | 1000               | 5                             | 0                                |
| DOE-06-52 | 105                  | 250                | 5                             | 10                               |
| DOE-06-62 | 419                  | 1750               | 2,5                           | 0                                |
| DOE-06-63 | 419                  | 1750               | 5                             | 10                               |
| DOE-06-68 | 419                  | 250                | 0                             | 10                               |
| DOE-06-83 | 419                  | 1750               | 2,5                           | 10                               |

Les réponses étudiées sont la charge cationique de surface, la demande cationique de surface, la blancheur, l'éclatement, le bouffant, la longueur de rupture, la déchirure et le Scott Bond. Les résultats de ces essais sont présentés au Tableau 5.31.

**Tableau 5.31 Propriétés chimiques, physiques et optiques pour le DOE -06.**

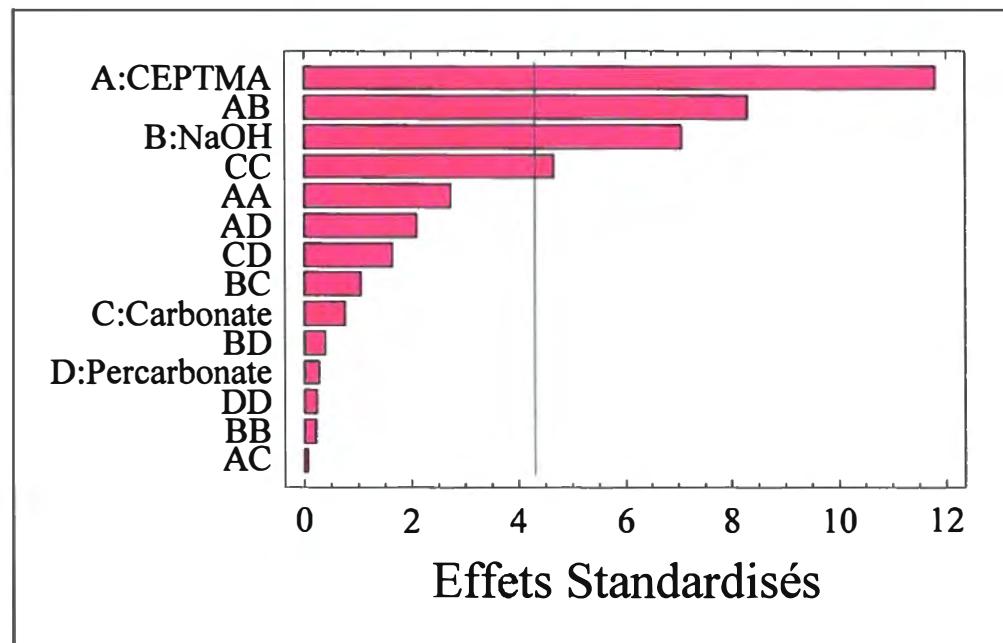
| No. Essai          | CCS<br>(mmole/kg) | DCS<br>(mmole/kg) | Blancheur<br>(% ISO) | Éclatement<br>(kPa m <sup>2</sup> /g) | Longueur de<br>rupture<br>(m) | Déchirure<br>(mN m <sup>2</sup> /g) | Scott Bond<br>(kJ/m <sup>2</sup> ) |
|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| DOE-06-PTM         | 0                 | 31,7              | 55,5                 | 2,08                                  | 4175                          | 7,03                                | 181                                |
| DOE-06-01          | 7,55              | 25,6              | 58,8                 | 2,65                                  | 5296                          | 6,49                                | 209                                |
| DOE-06-06          | 8,03              | 13,8              | 50,5                 | 2,2                                   | 4574                          | 7,05                                | 182                                |
| DOE-06-08          | 7,46              | 20                | 53,4                 | 2,18                                  | 4652                          | 6,5                                 | 200                                |
| DOE-06-16          | 1,03              | 39,9              | 52,9                 | 2,41                                  | 5288                          | 5,87                                | 230                                |
| DOE-06-21          | 10                | 17,5              | 53,3                 | 2,21                                  | 4782                          | 6,3                                 | 214                                |
| DOE-06-23          | 0,3               | 19,9              | 59,6                 | 2,22                                  | 4876                          | 6,73                                | 186                                |
| DOE-06-36          | 29,06             | 15                | 51,3                 | 2,35                                  | 5040                          | 5,99                                | 253                                |
| DOE-06-37          | 1,51              | 27,3              | 59,1                 | 2,69                                  | 5327                          | 6,4                                 | 234                                |
| DOE-06-38          | 4,93              | 16,8              | 54,2                 | 2,26                                  | 4844                          | 6,22                                | 213                                |
| DOE-06-44          | 6,71              | 9,5               | 48,8                 | 2,36                                  | 4689                          | 7,02                                | 182                                |
| DOE-06-47          | 0,99              | 16,7              | 40,4                 | 2,47                                  | 5170                          | 7,23                                | 198                                |
| DOE-06-49          | 1,22              | 8,4               | 51,6                 | 1,94                                  | 4250                          | 6,6                                 | 350                                |
| DOE-06-50          | 3,66              | 17                | 45,1                 | 2,24                                  | 4864                          | 6,35                                | 223                                |
| DOE-06-52          | 0                 | 19,4              | 56,8                 | 2,26                                  | 4072                          | 6,37                                | 186                                |
| DOE-06-62          | 35,04             | 2,3               | 37,6                 | 2,19                                  | 4809                          | 6,29                                | 233                                |
| DOE-06-63          | 26,93             | 17,3              | 57,8                 | 2,73                                  | 5458                          | 6,27                                | 237                                |
| DOE-06-68          | 5,01              | 18,6              | 57,9                 | 2,61                                  | 5257                          | 6,12                                | 204                                |
| DOE-06-83          | 43                | 21,53             | 57,4                 | 2,7                                   | 5318                          | 6,11                                | 185                                |
| R <sup>2</sup> (%) | 97,9              | 96,3              | 99,9                 | 98,8                                  | 98,5                          | 99,6                                | 98,1                               |

### 5.2.1.1 Influence sur les propriétés chimiques.

Dans le domaine expérimental étudié, selon les résultats du Tableau 5.31, nous obtenons un large éventail de charge cationique de surface allant de nulle jusqu'à des valeurs d'environ 40 mmole/kg de pâte. La demande cationique de surface est généralement

diminuée à divers degrés allant jusqu'à des valeurs près du point isoélectrique à l'exception de l'essai DOE-06-16 où elle a augmenté. Le domaine expérimental couvre donc une large étendue en ce qui concerne les propriétés chimiques de la pâte.

Les termes significatifs, selon le diagramme de la Figure 5.80, pour la charge cationique de surface sont le dosage de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium ainsi que leurs interactions suivit du terme quadratique de dosage de carbonate de sodium. Le dosage de percarbonate de sodium n'a donc aucune influence sur la réaction de greffage contrairement à l'addition de peroxyde d'hydrogène à moyenne consistance.

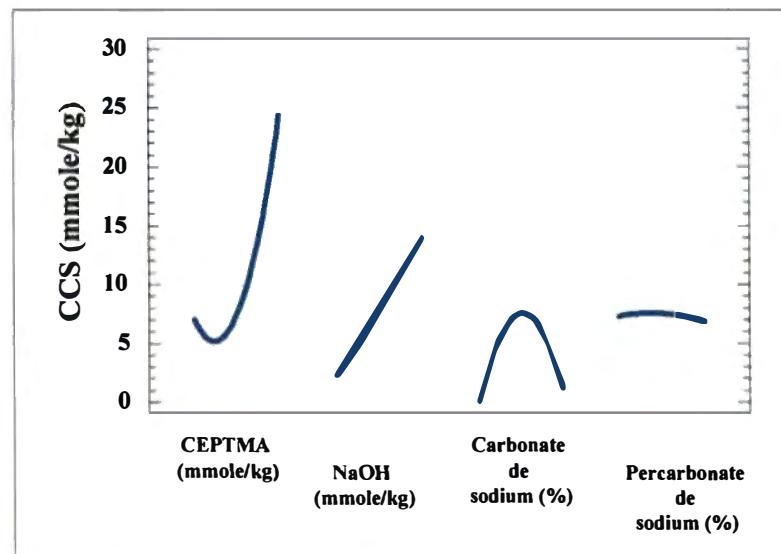


**Figure 5.80 Diagramme de Pareto pour la charge cationique de surface du DOE-06.**

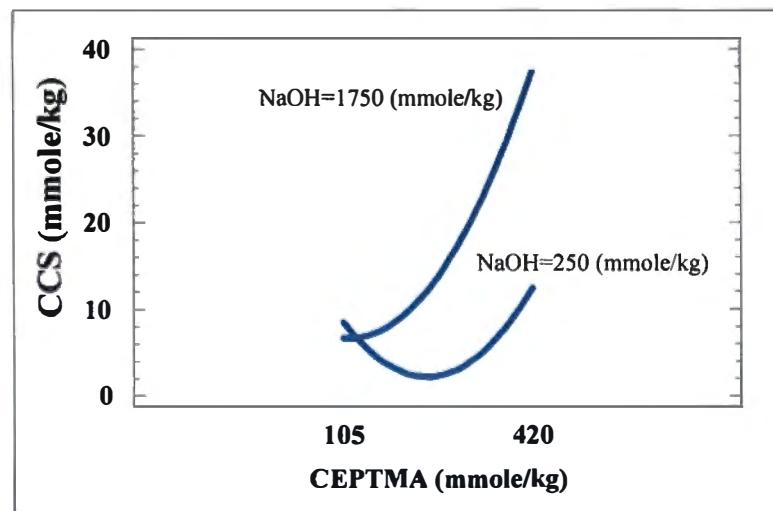
Le diagramme des effets principaux de la Figure 5.81 montre que les dosages de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium ont une influence positive sur le greffage. Pour le dosage de carbonate de sodium, un maximum est observé pour une valeur de 2,2%.

L'interaction entre les dosages de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium démontre qu'un dosage élevé d'hydroxyde permet d'obtenir un niveau de charge cationique de surface qui augmente proportionnel au dosage de CEPTMA. À un faible dosage d'hydroxyde de

sodium, l'effet du dosage de CEPTMA est pratiquement nul comme en témoigne le diagramme d'interaction de la Figure 5.82. À haute consistance, le niveau d'alcali reste donc un paramètre important. On remarque que l'on obtient des charges cationiques de surface aussi élevée qu'à consistance moyenne.

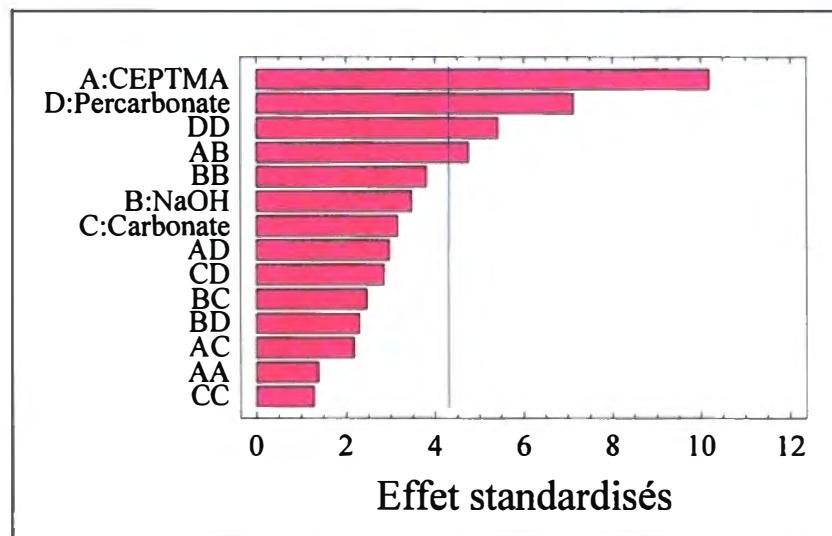


**Figure 5.81** Effets principaux pour la charge cationique de surface du DOE-06.



**Figure 5.82** Diagramme d'interaction de la charge cationique de surface du DOE-06.

Selon le diagramme de Pareto de la Figure 5.83, la demande cationique de surface est principalement influencée par le dosage de CEPTMA et de percarbonate de sodium suivit du terme quadratique de ce dernier ainsi que de l'interaction du dosage de CEPTMA et de l'hydroxyde de sodium. Le dosage de carbonate de sodium n'a pas d'influence sur la demande cationique de surface.

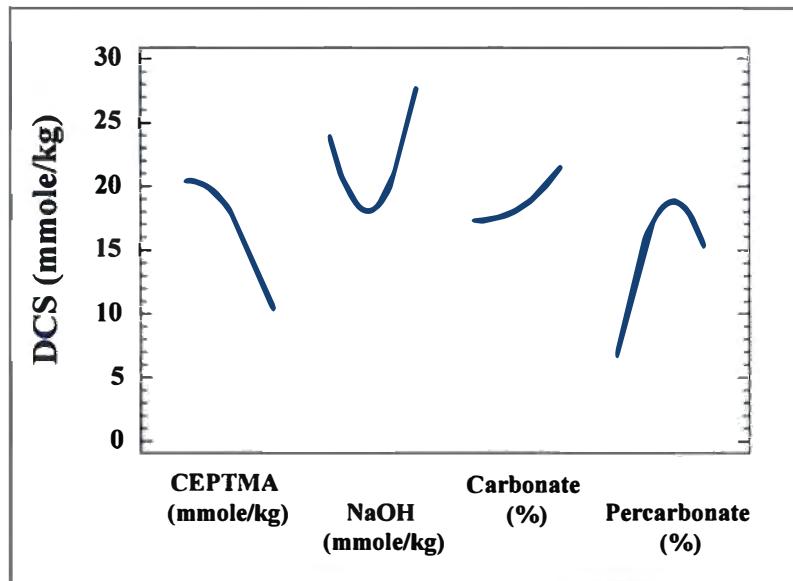


**Figure 5.83 Diagramme de Pareto pour la demande cationique de surface du DOE-06.**

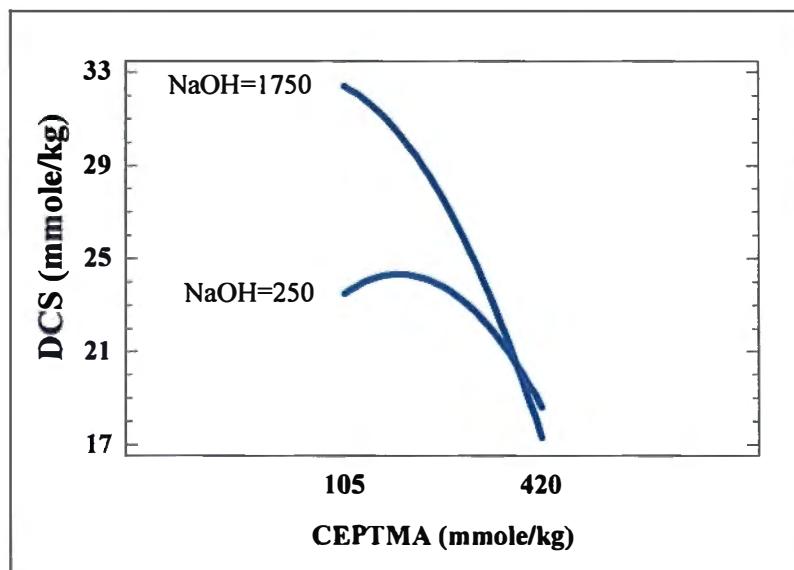
La Figure 5.84 montre que l'augmentation du dosage de CEPTMA diminue la demande cationique de surface et que nous obtenons un minimum au niveau de l'hydroxyde de sodium ainsi qu'un maximum pour le percarbonate de sodium. Ces minimum et maximum sont respectivement situés à 1084 mmole/kg et 5,7%.

Le diagramme d'interaction de la Figure 5.85 nous montre l'influence de l'interaction entre le dosage d'hydroxyde de sodium et de CEPTMA sur la demande cationique de surface. Pour un faible dosage de CEPTMA, un niveau d'hydroxyde de sodium également minimal favorise la demande cationique de surface. Par contre, le dosage d'hydroxyde de sodium a peu d'influence sur la demande cationique de surface pour des dosages élevés de CEPTMA dans le domaine expérimental du DOE-06.

Afin d'optimiser les propriétés chimiques, c'est à dire maximiser la charge cationique de surface et minimiser la demande cationique de surface, il est nécessaire d'utiliser un dosage de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium maximal, un dosage de carbonate de sodium de 2,2% ainsi qu'un dosage de percarbonate de sodium minimal.



**Figure 5.84 Effets principaux pour la demande cationique de surface du DOE-06.**

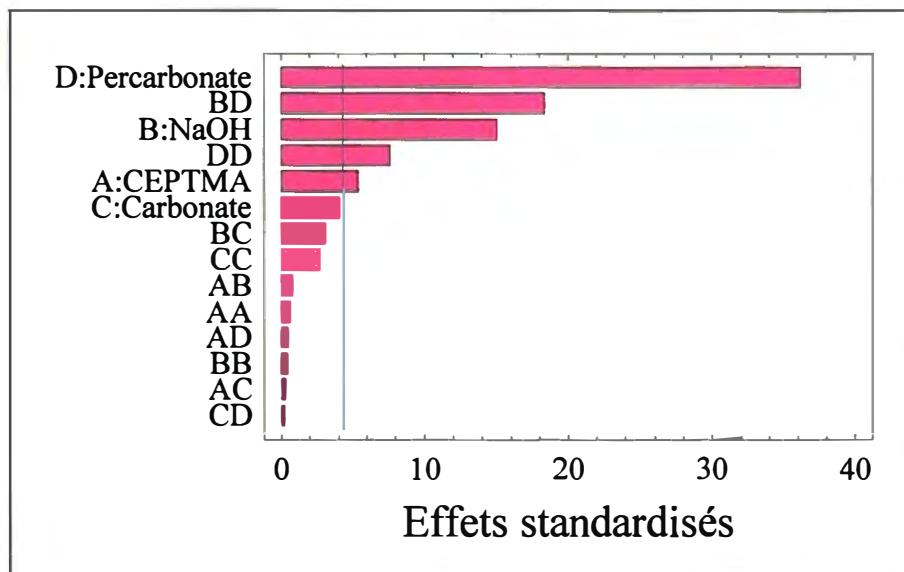


**Figure 5.85 Diagramme d'interaction de la demande cationique de surface du DOE-06.**

### 5.2.1.2 Influence sur les propriétés optiques et de force.

L'influence des variables du DOE-06 sur la blancheur ainsi que sur les propriétés de force permettra d'établir les conditions de réaction permettant d'obtenir une blancheur équivalente à la pâte thermomécanique initiale tout en optimisant les forces.

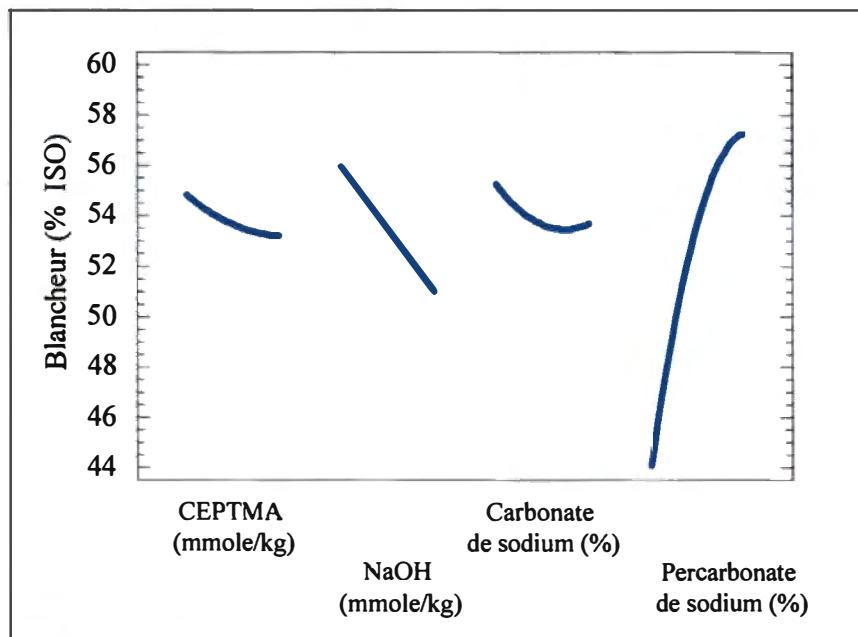
Le modèle de régression pour la blancheur explique 99,9% de la variabilité ce qui est excellent. Les effets principaux, selon le diagramme de la Figure 5.86, sont le dosage de percarbonate de sodium suivi de l'interaction percarbonate et hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de sodium, du terme quadratique du percarbonate de sodium et finalement du dosage de CEPTMA. L'ajout de carbonate de sodium a un effet négligeable sur la blancheur.



**Figure 5.86 Diagramme de Pareto pour la Blancheur du DOE-06.**

On remarque, sur le diagramme des effets principaux de la Figure 5.87, que le dosage de percarbonate produit un effet nettement supérieur à tous les autres facteurs sur la blancheur. L'ajout d'hydroxyde de sodium diminue la blancheur de façon importante contrairement à la charge cationique de surface où l'effet de l'alcali est favorable. Un compromis est donc à faire au niveau du dosage d'hydroxyde de sodium. Les dosages de CEPTMA et de carbonate de sodium n'ont pas un effet très important comparativement

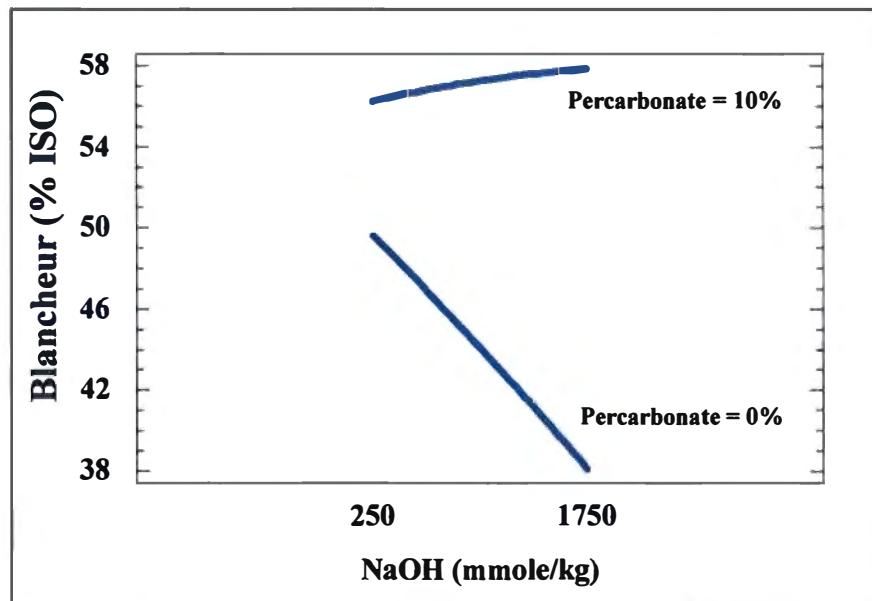
aux deux autres variables. La blancheur initiale de 55,5% peut facilement être conservée puisque nous obtenons une blancheur qui peut atteindre environ 58% au dosage maximum de percarbonate de sodium.



**Figure 5.87 Effets principaux pour la Blancheur du DOE-06.**

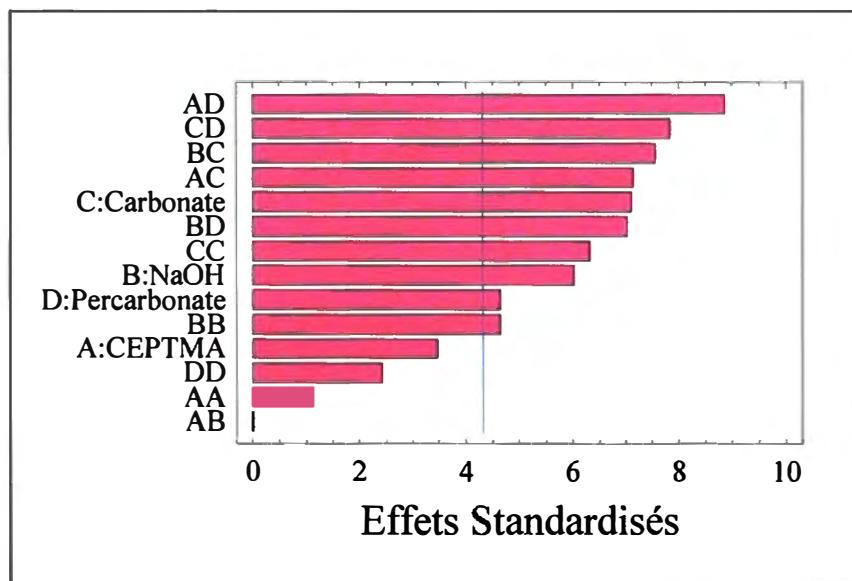
L'interaction entre le dosage de percarbonate de sodium et d'hydroxyde de sodium est très importante comme le démontre la Figure 5.88. À un dosage maximal de percarbonate de sodium, le dosage d'hydroxyde de sodium a peu d'influence sur la réaction de blanchiment ce qui permettrait d'obtenir une blancheur et une charge cationique de surface élevée.

En ce qui concerne le Scott Bond, le modèle de régression est relativement complexe comparativement à ceux de la charge cationique de surface, demande cationique de surface et de la blancheur. Toutes les interactions, à l'exception de celle entre les dosages de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium, sont significatives. Le carbonate de sodium et son terme quadratique, l'hydroxyde de sodium et son terme quadratique ainsi que le dosage de percarbonate sont également des effets importants. La Figure 5.89 nous montre bien la complexité de ce modèle.



**Figure 5.88 Diagramme d'interaction de la Blancheur du DOE-06.**

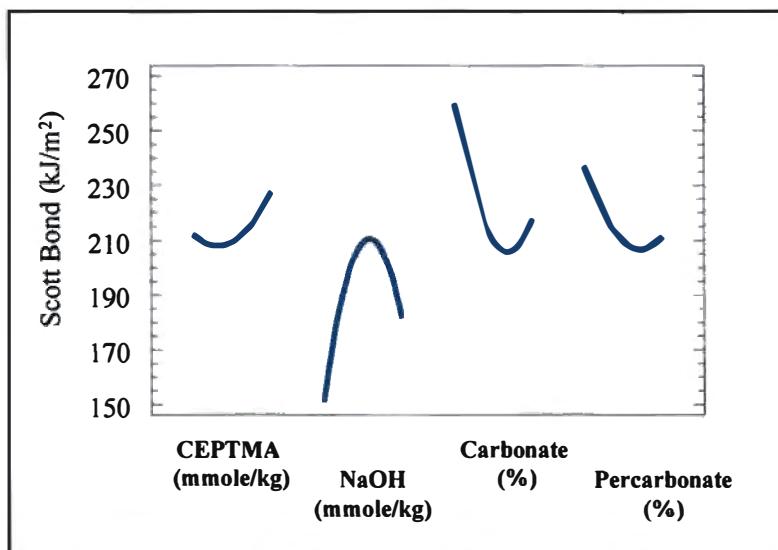
Sans addition de percarbonate de sodium, l'ajout d'hydroxyde de sodium a un effet désastreux sur la blancheur.



**Figure 5.89 Diagramme de Pareto pour le Scott Bond du DOE-06.**

Au niveau des effets principaux (Figure 5.90), on observe un maximum pour l'hydroxyde de sodium et des minimums pour le carbonate et le percarbonate de sodium.

L'effet de dosage de CEPTMA reste négligeable. Par contre, ce dernier a quand même une influence puisque le facteur le plus important est l'interaction du dosage de CEPTMA et du percarbonate de sodium. Il est quand même difficile de conclure sur les conditions de réactions favorisant le Scott Bond sans analyser d'abord les nombreuses interactions présentes. Selon le diagramme de Pareto de la Figure 5.89, les interactions dominent dans le modèle du Scott Bond.

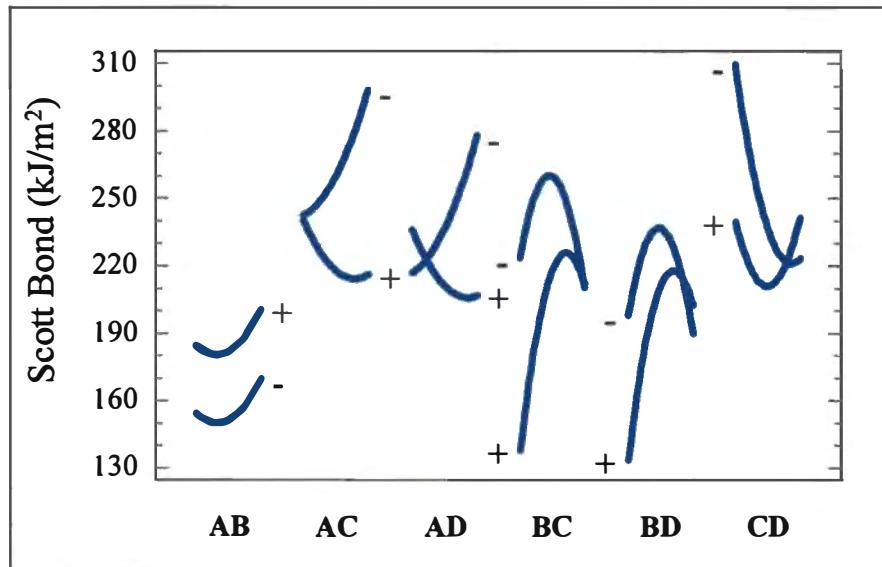


**Figure 5.90 Effets principaux pour le Scott Bond du DOE-06.**

Selon le diagramme des interactions de la Figure 5.91, on remarque qu'un dosage élevé de CEPTMA combiné à un faible dosage de percarbonate ou carbonate de sodium favorise un meilleur Scott Bond. À un dosage maximal de carbonate ou de percarbonate de sodium, le dosage de CEPTMA a peu d'influence sur le Scott Bond.

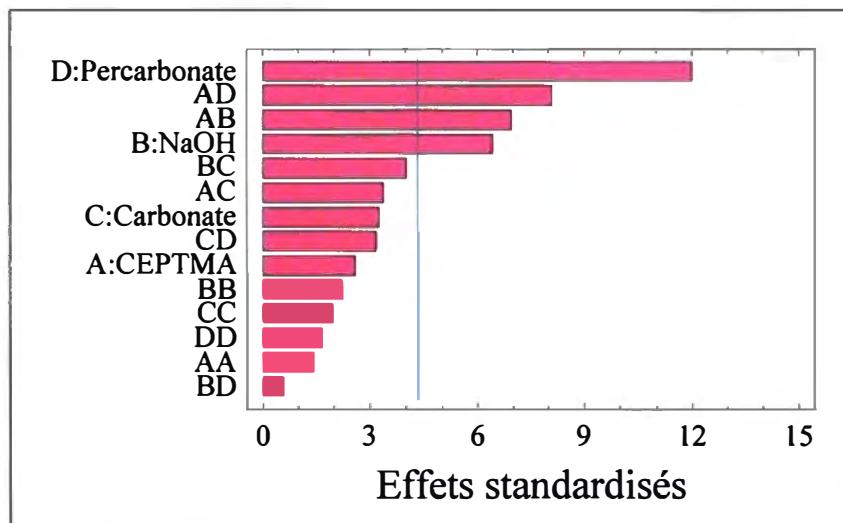
En ce qui concerne le dosage d'hydroxyde de sodium, on observe un maximum à un dosage intermédiaire d'environ 775 mmole/kg et le Scott bond obtenu est plus élevé pour un dosage de carbonate ou de percarbonate de sodium minimal. L'interaction carbonate et percarbonate de sodium confirme qu'un dosage minimal de ces deux derniers favorise un meilleur Scott Bond. Une valeur maximale pour le Scott Bond est obtenue avec un dosage de CEPTMA maximal, des dosages de carbonate et de

percarbonate de sodium minimal ainsi qu'un dosage d'hydroxyde de sodium d'environ 775 mmole/kg.



**Figure 5.91 Diagramme d'interaction du Scott Bond du DOE-06.**

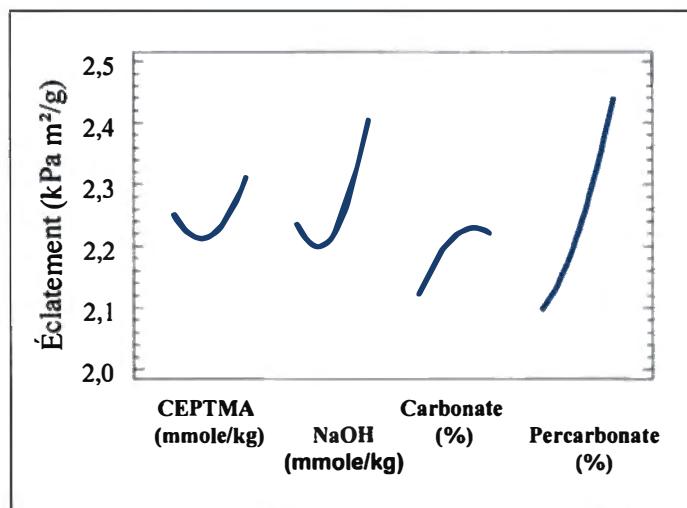
L'indice d'éclatement dépend de beaucoup moins de facteurs que le Scott Bond. Par contre, les interactions ont une certaine importance puisque nous avons deux facteurs principaux et deux interactions significatives telles qu'observées à la Figure 5.92.



**Figure 5.92 Diagramme de Pareto pour l'éclatement du DOE-06.**

Le facteur le plus important est le dosage de percarbonate de sodium suivi de l'interaction du dosage de CEPTMA avec le percarbonate de sodium, également celle du dosage de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium pour terminer avec le dosage d'hydroxyde de sodium. Le carbonate de sodium n'est pas significatif.

Les deux effets principaux qui ont un effet significatif augmentent tous deux l'indice d'éclatement comme en témoigne la Figure 5.93.



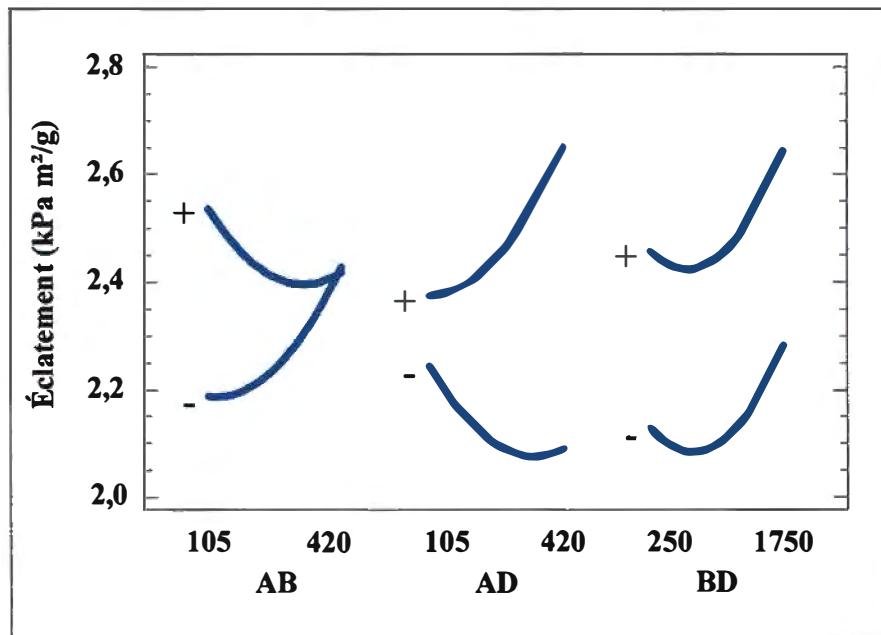
**Figure 5.93** Effets principaux pour l'éclatement du DOE-06.

Le diagramme d'interaction de la Figure 5.94 permet d'observer qu'à un faible dosage de CEPTMA l'effet de l'hydroxyde de sodium est très significatif contrairement au percarbonate où l'effet est significatif pour un dosage de CEPTMA élevé.

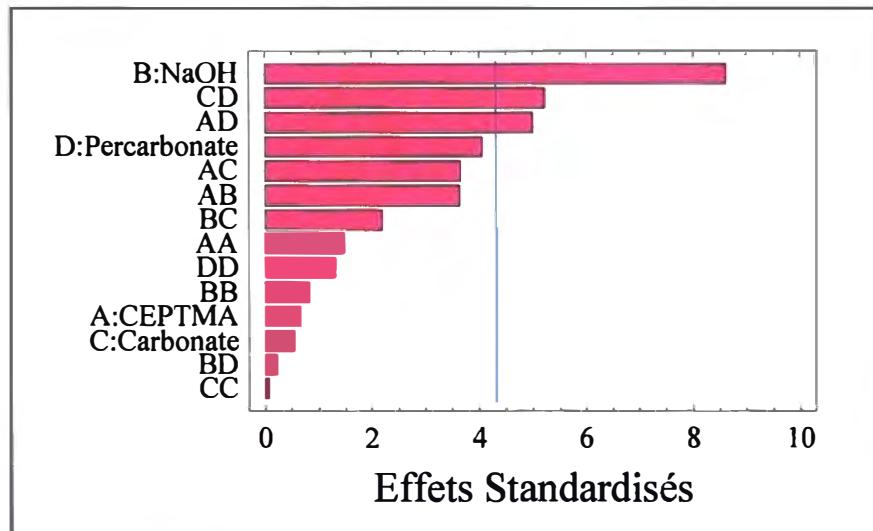
Par contre, il est important de remarquer que pour un dosage de CEPTMA élevé, l'indice d'éclatement, peu importe le dosage d'hydroxyde de sodium, est quand même raisonnablement élevé ce qui laisse présager qu'il sera possible d'obtenir une bonne optimisation. Des dosages de CEPTMA, d'hydroxyde de sodium et de percarbonate de sodium maximal permettront d'obtenir un éclatement optimal.

La longueur de rupture est principalement influencée par le dosage d'hydroxyde de sodium suivi des interactions carbonate et percarbonate de sodium ainsi que celle du

dosage de CEPTMA et de percarbonate de sodium comme on peut observer à la Figure 5.95.

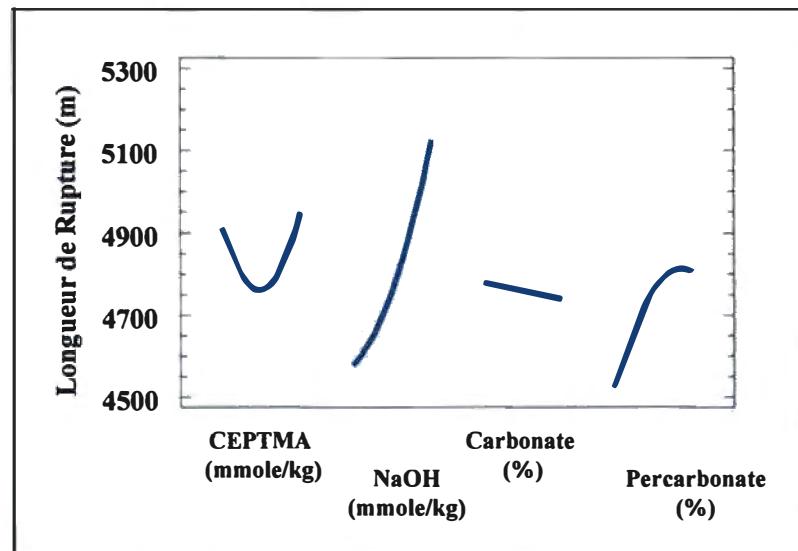


**Figure 5.94** Diagramme d'interaction de l'éclatement du DOE-06.



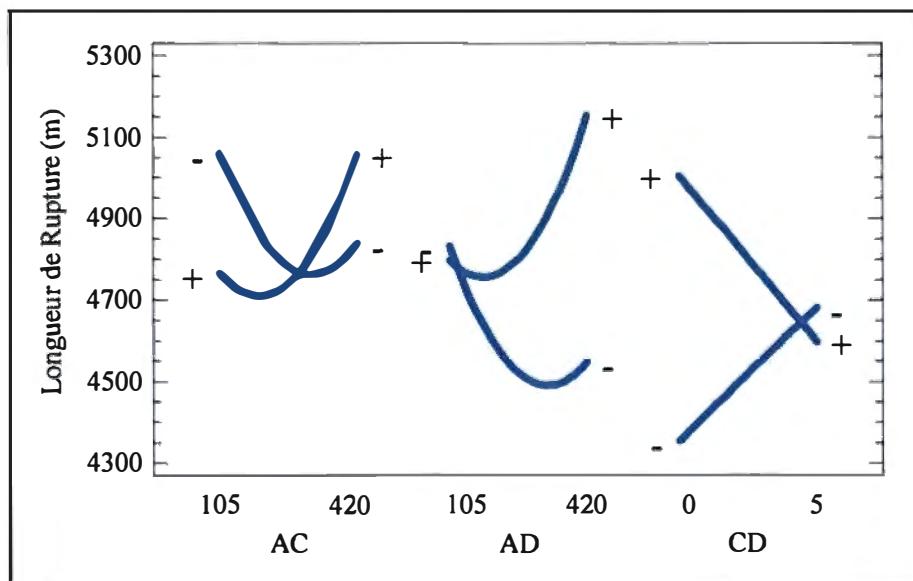
**Figure 5.95** Diagramme de Pareto pour la longueur de rupture du DOE-06.

La Figure 5.96 démontre qu'une augmentation du dosage d'hydroxyde de sodium augmente la longueur de rupture.



**Figure 5.96** Effets principaux pour la longueur de rupture du DOE-06.

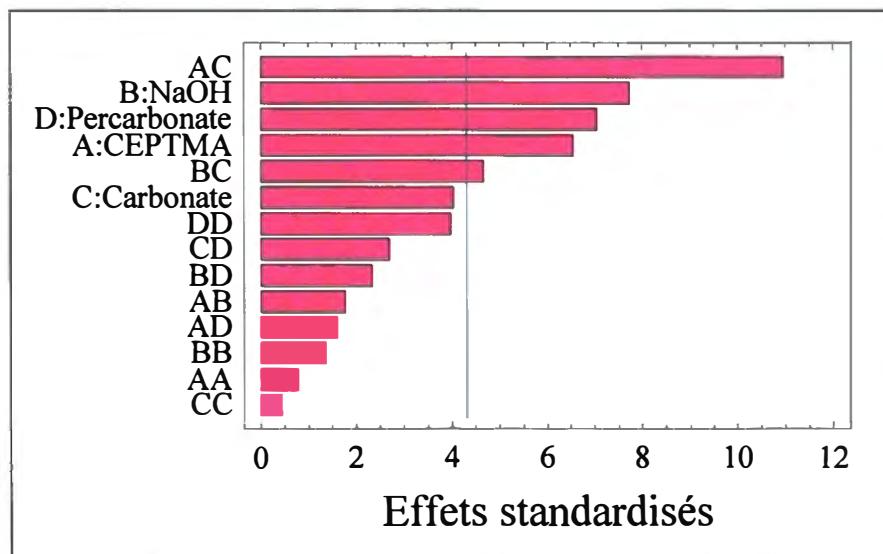
Le diagramme d'interaction de la Figure 5.97 montre qu'à un dosage élevé de CEPTMA un dosage élevé de percarbonate de sodium permet d'obtenir une longueur de rupture maximale. L'interaction carbonate et percarbonate de sodium permet de conclure qu'un dosage de carbonate de sodium nul et un dosage de percarbonate élevé reste la meilleure combinaison.



**Figure 5.97** Diagramme d'interaction de la longueur de rupture du DOE-06.

En résumé, la longueur de rupture est maximale pour un dosage de CEPTMA, d'hydroxyde de sodium et de percarbonate de sodium maximal combiné à un dosage de carbonate de sodium nul.

La déchirure est principalement influencée, selon la Figure 5.98, par l'interaction entre le dosage de CEPTMA et le carbonate de sodium suivit du dosage d'hydroxyde de sodium, de percarbonate de sodium et de CEPTMA suivit finalement de l'interaction du dosage d'hydroxyde et de carbonate de sodium.

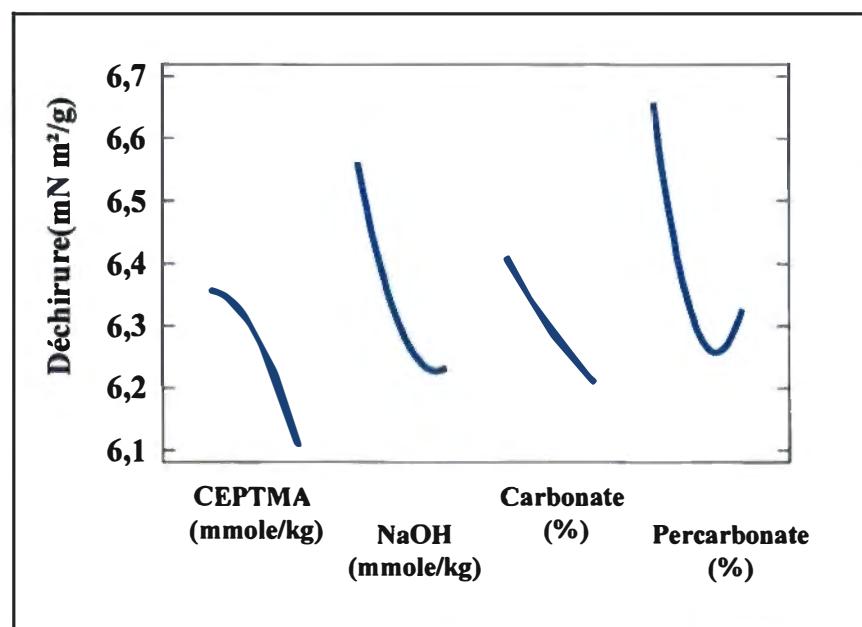


**Figure 5.98 Diagramme de Pareto pour la déchirure du DOE-06.**

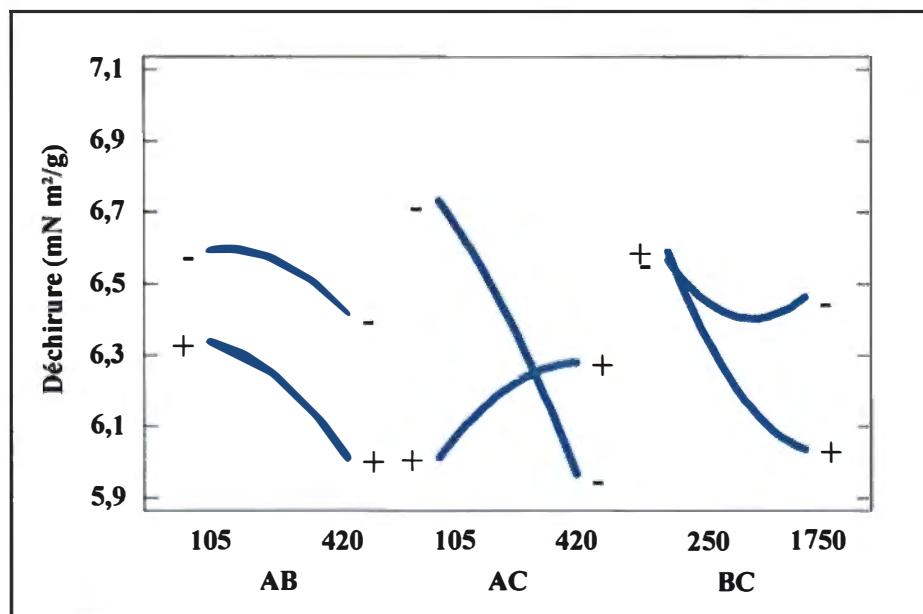
On constate à la Figure 5.99 que les dosages de CEPTMA, d'hydroxyde et de percarbonate de sodium sont inversement proportionnel à la déchirure. L'effet du carbonate de sodium est mieux représenté dans ces interactions avec le dosage de CEPTMA et d'hydroxyde de sodium comme on peut observer au diagramme de la Figure 5.100. Dans les deux cas, un dosage de carbonate minimum favorise une meilleure déchirure.

La déchirure est donc favorisée par un dosage minimal de tous les réactifs ce qui permet de conclure que nous observons encore ici que toute réaction favorisant le

développement de lien interfibre nuit à la déchirure en réduisant la mobilité des fibres dans le réseau fibreux.



**Figure 5.99** Effets principaux pour la déchirure du DOE-06.



**Figure 5.100** Diagramme d'interaction de la déchirure du DOE-06.

### 5.2.1.3 Optimisation des propriétés chimiques, optique et de force.

Comme suite à l'analyse du DOE-06 pour toutes les variables et réponses étudiées, il est possible d'optimiser les réponses afin d'obtenir les conditions optimales. L'influence des variables sur les réponses est décrite au Tableau 5.32. Il est bon de préciser que le but est de maximiser toutes ces variables à l'exception de la demande cationique de surface que l'on veut minimiser. Une influence positive pour cette dernière variable minimise donc cette réponse. La blancheur initiale de la pâte devra être au moins équivalente à la blancheur initiale de la pâte thermomécanique. La charge cationique de surface, l'éclatement et la longueur de rupture nécessitent des conditions similaires pour être optimaux. Par contre, en ce qui concerne la blancheur, un compromis est toujours à faire avec ces trois variables au niveau du dosage de CEPTMA. La déchirure, tout comme la cationisation à moyenne consistance, est défavorisée par l'augmentation des liens interfibres.

**Tableau 5.32 Influence des variables du DOE-06 sur les propriétés chimiques, optiques et de force.**

|                     | CEPTMA<br>(mmole/kg) | Hydroxyde de sodium<br>(mmole/kg) | Carbonate de sodium (%) | Percarbonate de sodium (%) |
|---------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| CCS                 | +                    | +                                 |                         |                            |
| DCS                 | +                    | 1084                              |                         | -                          |
| Blancheur           |                      | +                                 |                         | +                          |
| Éclatement          | +                    | +                                 |                         | +                          |
| Longueur de rupture | +                    | +                                 | -                       | +                          |
| Déchirure           | -                    | -                                 | -                       | -                          |
| Scott Bond          | +                    | 775                               | -                       | -                          |

Le Scott Bond réagit de façon différente à haute consistance puisqu'un dosage au-delà de 775 mmole/kg d'hydroxyde de sodium diminue ce dernier. Pour un même dosage d'alcali par rapport à la pâte la concentration en ion hydroxyde augmente considérablement dans l'eau dans un procédé à haute consistance comparativement à

celui à moyenne consistance ce qui pourrait expliquer ce phénomène. Les réactions de noircissement alcalin, vu à la section 1.1.3, augmentent de façon importante la demande cationique de surface ce qui pourrait réduire le Scott Bond. La déchirure et le Scott Bond nécessitent donc des conditions de réactions différentes pour être optimaux.

Le Tableau 5.33 compare les propriétés de la pâte thermomécanique initiale à celle des pâtes produites sous différentes conditions qui optimise les réponses. Toutes les variables sont à leur maximum à l'exception du dosage d'hydroxyde de sodium où on observe un optimum pour une valeur de 1566 mmole/kg. La blancheur de la pâte est nettement supérieure à celle de la pâte thermomécanique initiale avec une valeur de 57,6% ISO comparativement à 55,5. Toutes les réponses sont améliorées de façon significative à l'exception de la déchirure où nous observons une plus faible valeur de 6,28 mN m<sup>2</sup>/g comparativement à 7,03 mN m<sup>2</sup>/g.

**Tableau 5.33 Conditions optimales pour le DOE-06.**

|                                    | PTM-01 | Optimum-01<br>Multivariable | Optimum-02<br>CCS<br>Éclatement<br>Longueur de<br>rupture | Optimum-03<br>Déchirure | Optimum-04<br>Scott bond |
|------------------------------------|--------|-----------------------------|---|-------------------------|--------------------------|
| <b>Conditions</b>                  |        |                             |   |                         |                          |
| CEPTMA (mmole/kg)                  | 0      | 420                         | 420   | 105                     | 420                      |
| NaOH (mmole/kg)                    | 0      | 1566                        | 1750  | 250                     | 775                      |
| Carbonate de sodium (%)            | 0      | 5                           | 2,2   | 0                       | 0                        |
| Percarbonate de sodium (%)         | 0      | 10                          | 10  | 0                       | 0                        |
| <b>Propriétés</b>                  |        |                             |   |                         |                          |
| CCS (mmole/kg)                     | 0      | 26,4                        | 38,26   | 0                       | 9,1                      |
| DCS (mmole/kg)                     | 31,7   | 15,5                        | 17,45   | 13,7                    | 0                        |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )    | 181    | 235                         | 198   | 249                     | 374                      |
| Éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g) | 2,08   | 2,67                        | 2,76  | 2,02                    | 1,89                     |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)   | 7,03   | 6,28                        | 6,1   | 7,38                    | 6,40                     |
| Longueur de rupture (m)            | 4175   | 5312                        | 5410  | 4578                    | 4241                     |
| Blancheur (% ISO)                  | 55,5   | 57,6                        | 57,2  | 53,2                    | 47,2                     |

L'optimisation simultanée de la charge cationique de surface, l'éclatement et la longueur de rupture permettent d'obtenir des valeurs effectivement supérieures pour ces trois dernières réponses. La charge cationique de surface obtenue est de 40,2 mmole/kg ce qui dépasse largement la valeur de 26,4 mmole/kg obtenues lors de l'optimisation de toutes les variables. L'éclatement et la longueur de rupture sont très peu améliorés à ces nouvelles conditions. Un dosage d'hydroxyde de sodium plus élevé et l'ajout de 2,2% de carbonate de sodium donnent des résultats bénéfiques particulièrement pour la charge cationique de surface. Par contre, une perte importante au niveau du Scott Bond est observée.

L'optimisation de la déchirure permet d'obtenir des conditions qui améliorent légèrement la déchirure de la pâte thermomécanique on passe ainsi de 7,03 à 7,38 mN m<sup>2</sup>/g. Le Scott Bond est légèrement amélioré comparativement à la première optimisation. Par contre, toutes les autres se voient grandement détériorer ce qui était prévisible puisque toutes les variables sont à leur minimum minimisant ainsi toute réaction de cationisation et de blanchiment.

L'optimisation du Scott Bond donne un résultat spectaculaire de 374 kJ/m<sup>2</sup> par rapport à toutes les autres réponses. L'éclatement et la blancheur sont nettement inférieurs à la pâte thermomécanique tandis que les autres réponses sont tout juste équivalentes.

L'essai optimum-02 est le plus avantageux, car il permet d'obtenir une charge cationique de surface élevée qui pourrait être bénéfique pour la rétention sur la machine à papier en plus d'obtenir des propriétés optiques et de force élevées.

### **5.2.2 Étude de la composition de surface de la fibre cationique et du rôle des agents chimiques.**

Une série d'expériences ont été conduites en produisant d'abord une pâte cationique aux conditions de l'optimum-02 du Tableau 5.33 et par la suite, cette dernière sera comparée des pâtes produites sans CEPTMA, sans percarbonate de sodium ainsi qu'une pâte où le percarbonate de sodium sera remplacé par du peroxyde d'hydrogène afin de mieux

comprendre l'effet de ces agents chimiques sur les propriétés de la pâte obtenue. Nous obtenons ainsi le DOE-07 dont les conditions expérimentales et les résultats sont présentés au Tableau 5.34.

L'analyse des propriétés obtenues ainsi que des spectres XPS permettront de mieux comprendre l'influence des divers agents chimiques.

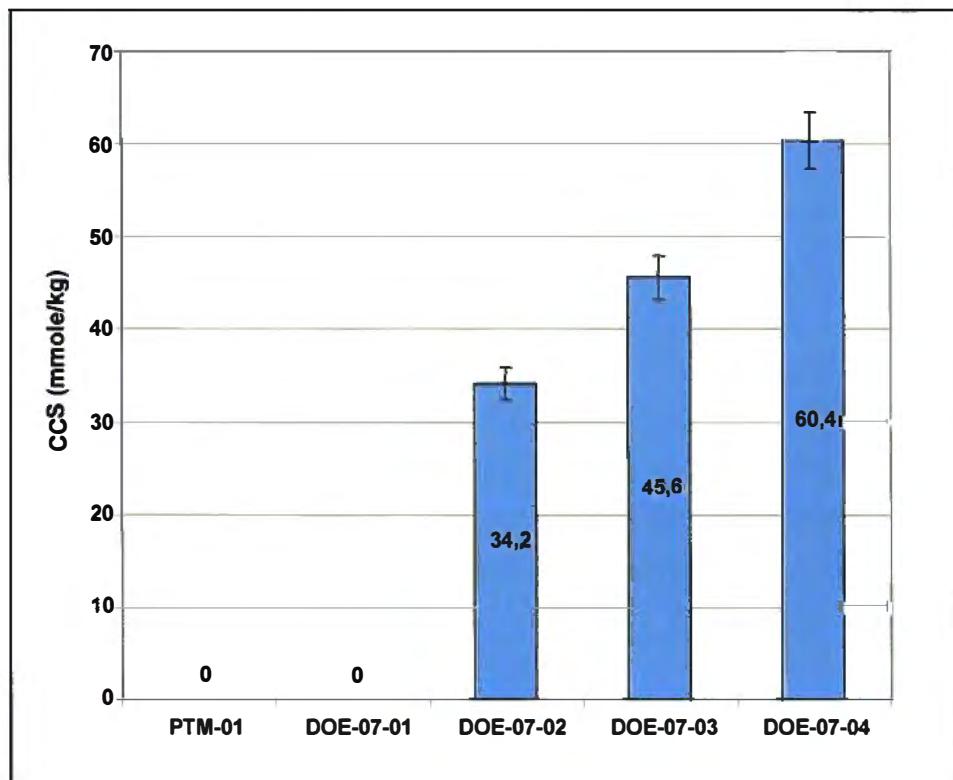
**Tableau 5.34 Conditions de réaction et propriétés chimiques, optiques et de forces pour le DOE-07.**

|                                    | PTM-01 | DOE-07-01 | DOE-07-02 | DOE-07-03 | DOE-07-04 |
|------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Conditions</b>                  |        |           |           |           |           |
| CEPTMA (mmole/kg)                  | 0      | 0         | 420       | 420       | 420       |
| NaOH (mmole/kg)                    | 0      | 1750      | 1750      | 1850      | 1750      |
| Carbonate de sodium (%)            | 0      | 2,2       | 2,2       | 0         | 0         |
| Percarbonate de sodium (%)         | 0      | 10        | 10        | 0         | 0         |
| Peroxyde d'hydrogène (%)           | 0      | 0         | 0         | 3,5       | 0         |
| <b>Propriétés</b>                  |        |           |           |           |           |
| CCS (mmole/kg)                     | 0      | 0         | 34,2      | 45,6      | 60,4      |
| DCS (mmole/kg)                     | 31,7   | 28,9      | 17,7      | 15,7      | 0         |
| Scott Bond (kJ/m <sup>2</sup> )    | 181    | 253       | 294       | 310       | 330       |
| Éclatement (kPa m <sup>2</sup> /g) | 2,08   | 2,51      | 2,85      | 2,70      | 3,13      |
| Déchirure (mN m <sup>2</sup> /g)   | 7,03   | 6,76      | 6,86      | 6,30      | 5,89      |
| Longueur de rupture (m)            | 4175   | 5616      | 6600      | 6125      | 6047      |
| Blancheur (% ISO)                  | 55,5   | 58,6      | 58,9      | 56,1      | 39,1      |

### **5.2.2.1 Influence des agents chimiques sur les propriétés chimiques et physiques.**

En ce qui concerne la charge cationique de surface, l'histogramme de la Figure 5.101 nous montre, si nous comparons les résultats des essais DOE-07-01 et DOE-07-02, que nous n'avons aucune charge cationique de surface en absence de CEPTMA ce qui confirme le rôle de CEPTMA comme agent de cationisation. En comparant les résultats

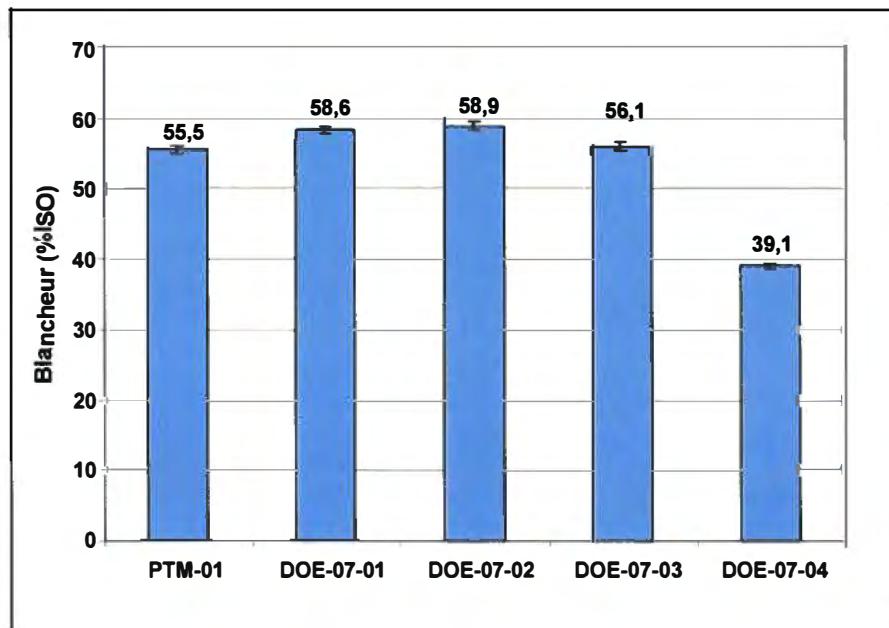
des essais DOE-07-02 et DOE-07-03, on remarque que l'on obtient une charge cationique de surface plus élevée en remplaçant le percarbonate de sodium par le peroxyde de sodium et en utilisant une source d'alcali différente. La charge cationique de surface la plus élevée est obtenue pour l'essai DOE-07-04 où on n'utilise aucun agent de blanchiment et seulement l'hydroxyde de sodium comme source d'alcali. La comparaison des résultats de charge cationique de surface avec ceux de la blancheur permettra de mieux comprendre les interactions entre les réactions de cationisation et de blanchiment.



**Figure 5.101 Charge cationique de surface pour le DOE-07.**

En comparant les résultats de blancheur de la Figure 5.102, on constate que la blancheur est plus élevée pour l'essai DOE-07-02 avec le percarbonate de sodium que pour DOE-07-03 avec le peroxyde d'hydrogène et qu'on obtient une blancheur très basse pour l'essai DOE-07-04 sans agent de blanchiment. La source d'alcali utilisée pour l'essai DOE-07-02 est un dosage d'hydroxyde de sodium de 1750 mMole/kg combiné à 2.2%

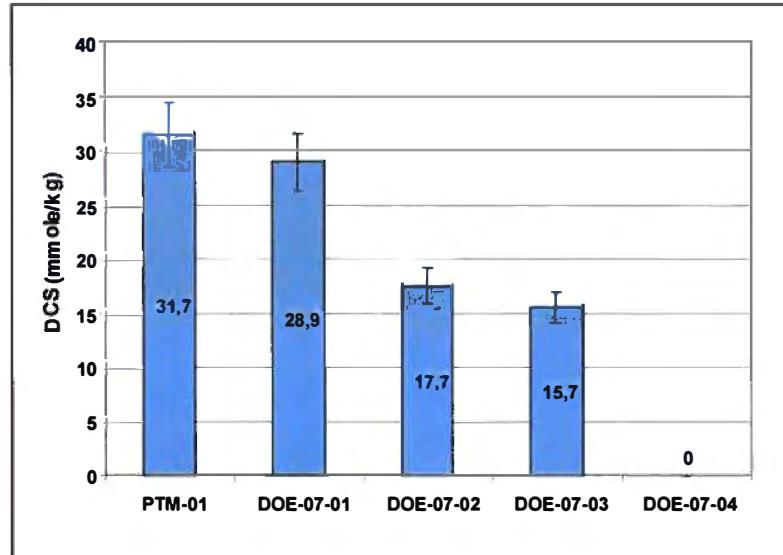
de carbonate de sodium ainsi que le carbonate de sodium généré lors de la dissolution du percarbonate de sodium tandis que pour l'essai DOE-07-03 on utilise seulement de l'hydroxyde de sodium à un dosage de 1850 mmole/kg. On constate donc qu'il existe une compétition entre les réactions de cationisation et de blanchiment puisque nous obtenons une blancheur plus élevée et une charge cationique de surface moins élevée pour l'essai DOE-07-02 comparativement à DOE-07-03. Le dosage plus élevé en alcali fort de l'essai DOE-07-03 semble bénéfique pour les réactions de cationisation.



**Figure 5.102 Blancheur pour le DOE-07.**

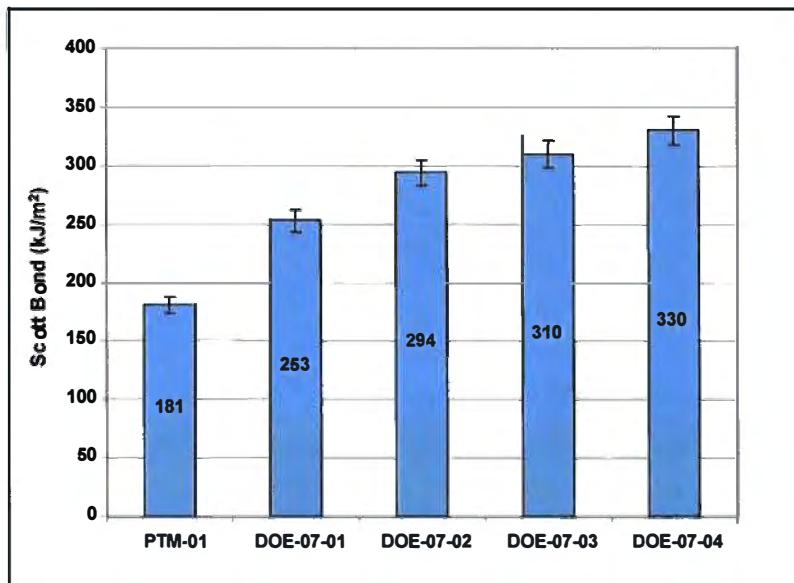
La demande cationique de surface est inversement proportionnelle à la charge cationique de surface si on compare la Figure 5.103 à la Figure 5.101.

On obtient pour l'essai DOE-07-02, en absence de CEPTMA, une demande cationique de surface équivalente à la PTM-01. Une diminution d'environ 40-50% est observée pour les essais avec CEPTMA et agent de blanchiment soit les essais DOE-07-02 et DOE-07-03. Ces deux derniers nous donnent des valeurs de demande cationique de surface équivalentes. Une demande cationique de surface nulle est même obtenue pour l'essai DOE-07-04 ce qui confirme que cette pâte est au point isoélectrique.



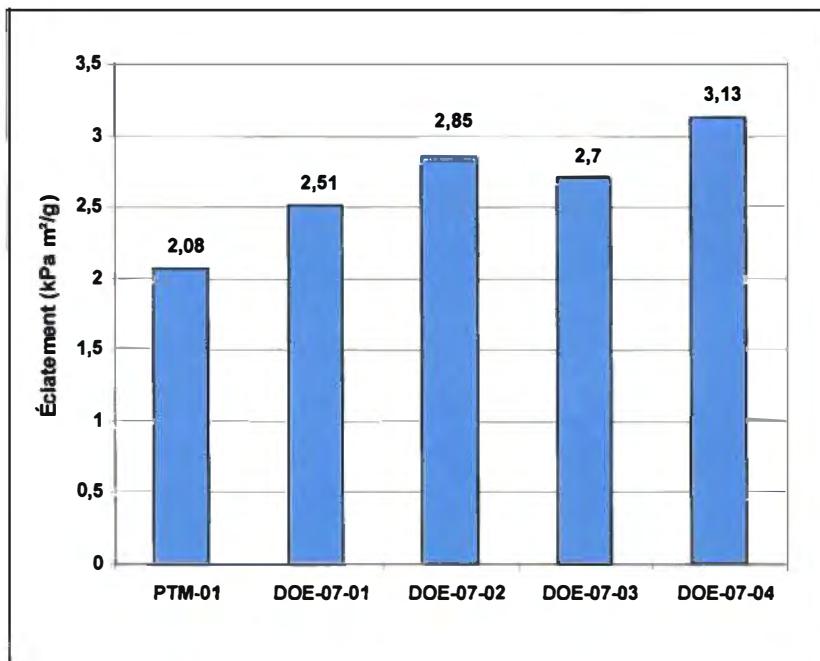
**Figure 5.103 Demande cationique de surface pour le DOE-07.**

La Figure 5.104 montre que le traitement de blanchiment alcalin apporte une amélioration importante du Scott Bond de 72 points si on regarde les résultats de l'essai DOE-07-01. L'ajout de CEPTMA permet d'obtenir une augmentation supplémentaire de 41, 57 et 77 points respectivement pour les essais DOE-07-02, DOE-07-03 et DOE-07-04 ce qui est directement proportionnel à la charge cationique de surface.



**Figure 5.104 Scott Bond pour le DOE-07.**

Nous pouvons constater à la Figure 5.105 que l'éclatement est amélioré de 21% par le traitement alcalin de l'essai DOE-07-01 et d'environ 13% de plus en ajoutant le CEPTMA à un traitement de blanchiment alcalin comme le démontre les essais DOE-07-02 et DOE-07-04. La cationisation sans blanchiment de l'essai DOE-07-04 apporte la meilleure amélioration puisque l'on augmente de 30% de plus que le traitement alcalin de l'essai DOE-07-01 l'indice d'éclatement de la PTM-01.

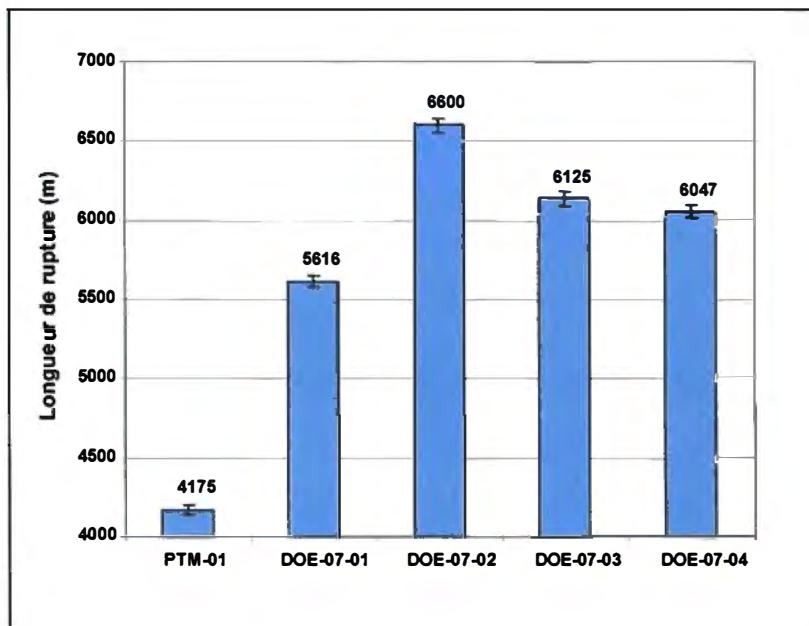


**Figure 5.105 Éclatement pour le DOE-07.**

La longueur de rupture est améliorée de 34% par le traitement alcalin du DOE-07-01 et respectivement de 23 et 12% de plus pour les essais avec blanchiment DOE-07-02 et DOE-07-03. La cationisation sans blanchiment de l'essai DOE-07-04 (Figure 5.106) n'apporte pas d'amélioration significative comparativement aux conditions avec blanchiment.

Le traitement de blanchiment alcalin augmente la force de liaison inter fibre de différente façon ce qui explique les augmentations d'éclatement, de Scott Bond et de longueur de rupture. Ce traitement permet le gonflement des fibres ainsi que l'augmentation de la

leur flexibilité ce qui permet d'obtenir une plus grande surface de contact interfibre. Le blanchiment au peroxyde augmente également le nombre de fonctions acides carboxyliques en surface favorisant ainsi la formation de lien hydrogène interfibre. L'ajout de CEPTMA permet d'augmenter la force interfibre par le greffage de groupement cationique en surface qui peuvent former des liaisons ion-dipôle.

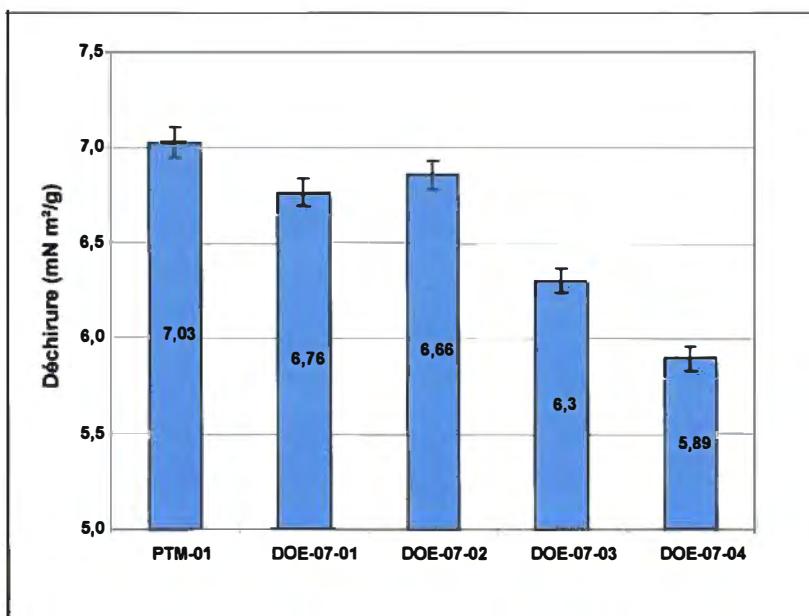


**Figure 5.106 Longueur de rupture pour le DOE-07.**

L'indice de déchirure est à l'inverse du Scott Bond puisque nous observons une diminution lors de l'amélioration des liens interfibres. La Figure 5.107 nous montre que le blanchiment alcalin et la cationisation avec blanchiment au percarbonate respectivement des essais DOE-07-01 et DOE-07-02 ont un impact mineur sur l'indice de déchirure avec une diminution d'environ 3%.

Par contre, des diminutions plus importantes de 10 et 16% respectivement pour les essais DOE-07-03 et DOE-07-04 sont observées. Ces deux derniers essais ont une charge cationique de surface plus importante que l'essai DOE-07-02 ce qui peut engendrer une force interfibre plus élevée.

En général, on observe que le CEPTMA permet d'obtenir une liaison interfibre plus élevée ce qui se reflète par une amélioration du Scott Bond, de l'éclatement et de la rupture ainsi qu'une diminution de la déchirure. L'utilisation d'hydroxyde de sodium comme source d'alcali montre de meilleurs résultats qu'une combinaison hydroxyde et carbonate de sodium en ce qui concerne la réaction de cationisation. La cationisation sans blanchiment permet d'obtenir une charge cationique de surface plus élevée puisque l'on élimine la compétition entre les réactions de blanchiment et de greffage pour la consommation de l'alcali.



**Figure 5.107 Déchirure pour le DOE-07.**

### 5.2.2.2 Analyse de la chimie de surface par XPS

Le Tableau 5.35 résume les résultats obtenus suite à l'analyse des spectres XPS inclus à l'Annexe 2 pour tous les essais du DOE-07. La position du carbone C1 a été normalisée à 285 eV qui est la valeur de référence pour les liaisons C-C selon le Tableau 2.2. La position de chacun des pics observés varie très peu comme en témoignent les minimums et maximums observés. Aucune bande C4 significative n'a été observée pour tous les spectres. Deux pics sont observés pour l'azote et un pour l'oxygène.

Les ratios No/Nc ont été calculés en divisant le pourcentage atomique de l'oxygène par la somme des pourcentages atomiques des carbones.

**Tableau 5.35 Résultats extraits des spectres XPS pour le DOE-07.**

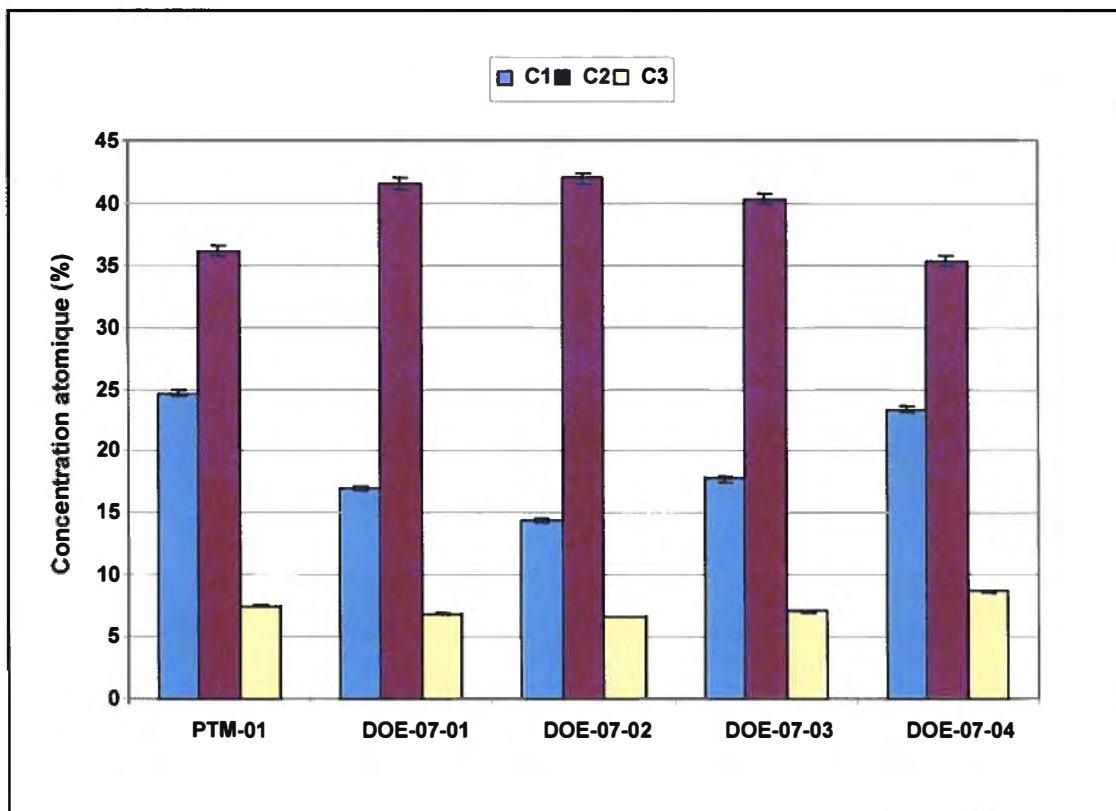
|         | Position<br>eV |         |         | Concentration atomique<br>% |           |           |           |           |
|---------|----------------|---------|---------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         | Minimum        | Maximum | Moyenne | PTM-01                      | DOE-07-01 | DOE-07-02 | DOE-07-03 | DOE-07-04 |
| C1      | 285,0          | 285,0   | 285,0   | 24,635                      | 17,067    | 14,459    | 17,728    | 23,321    |
| C2      | 286,6          | 286,9   | 286,8   | 36,155                      | 41,596    | 42,044    | 40,355    | 35,361    |
| C3      | 288,1          | 288,6   | 288,3   | 7,474                       | 6,816     | 6,636     | 7,109     | 8,700     |
| N1      | 400,1          | 400,4   | 400,2   | 0,184                       | 0,133     | 0,153     | 0,170     | 0,205     |
| N2      | 402,9          | 403,2   | 403,0   | 0,000                       | 0,000     | 0,158     | 0,232     | 0,297     |
| O       | 533,0          | 533,2   | 533,1   | 31,552                      | 34,388    | 36,550    | 34,406    | 32,116    |
| No / Nc |                |         |         | 0,46                        | 0,53      | 0,58      | 0,53      | 0,48      |

L'analyse des pics du carbone est présentée à la Figure 5.108. Pour les conditions DOE-07-01, DOE-07-02 et DOE-07-03 on remarque un déplacement du C1 vers le C2 causé par le blanchiment oxydant. Le nombre de carbone ayant une liaison avec un atome d'oxygène augmente donc au détriment des liaisons C-C. Le type d'agent de blanchiment n'a pas d'influence sur les pics de carbones puisque l'essai DOE-07-02 et DOE-07-03 donne des résultats équivalents.

Le CEPTMA n'a également pas d'influence puisque l'essai DOE-07-01 donne des résultats aux essais DOE-07-02 et DOE-07-03. L'essai DOE-07-04 en absence d'agent de blanchiment démontre que la réaction de cationisation n'a pas d'influence sur les pics de carbone puisque les résultats sont similaires à la PTM-01.

Le pic de l'oxygène, selon les résultats de la Figure 5.109, pour les essais avec blanchiment augmente de façon importante et proportionnellement avec la blancheur obtenue. Effectivement, une quantité d'oxygène plus importante est obtenue pour une blancheur

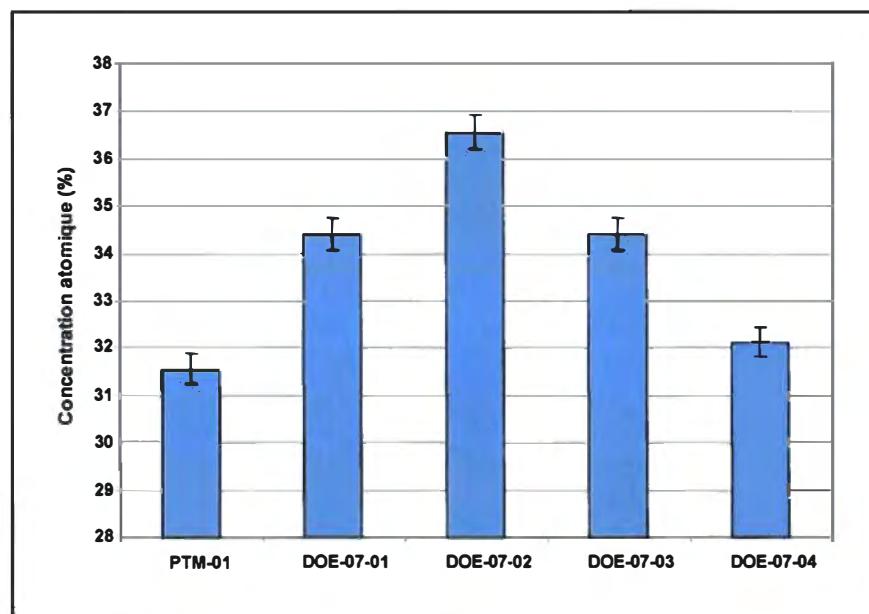
plus élevée. Pour l'essai DOE-07-04, sans agent de blanchiment les résultats obtenus démontrent que la cationisation n'a pas d'influence sur le niveau d'atome d'oxygène en surface de la fibre puisque pour l'essai DOE-07-04 le pourcentage atomique d'oxygène est comparable à celui de la PTM-01.



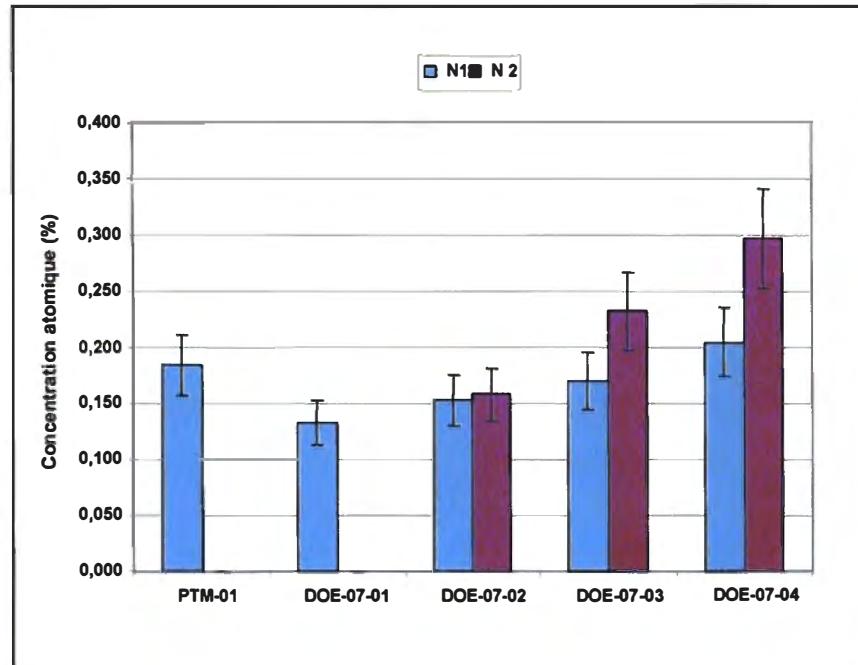
**Figure 5.108 Analyse des pics du carbone pour le DOE-07.**

Les résultats concernant l'azote sont très intéressants, car nous avons deux bandes. La première, N1, est présente dans la PTM-01 ainsi que tous les résultats des différentes réactions du DOE-07 au niveau à peu près constant. La deuxième par contre apparaît seulement lorsque le CEPTMA est présent ce qui confirme que cette bande N<sub>2</sub> représente l'amine quaternaire greffée à la fibre.

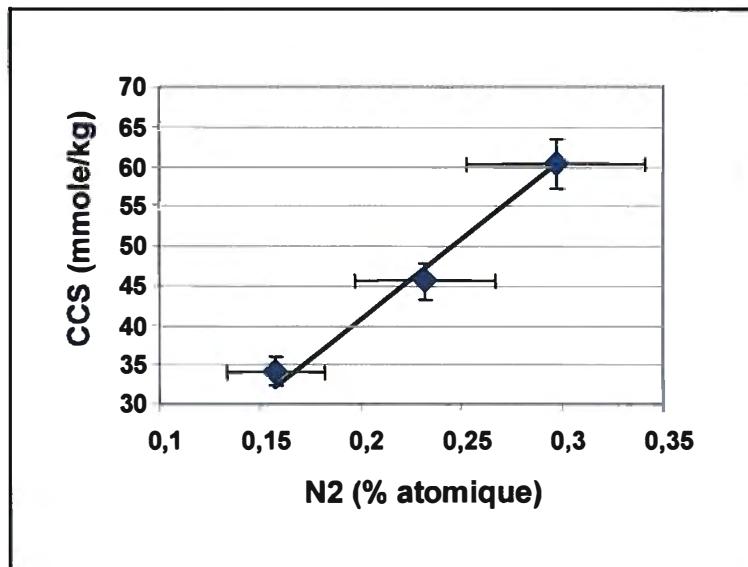
Nous sommes à même de constater la relation directe entre la charge cationique de surface et le % de N<sub>2</sub> à la surface de la fibre à la Figure 5.111. Nous sommes en présence d'une relation parfaitement linéaire entre ces deux variables.



**Figure 5.109 Analyse du pic de l'oxygène pour le DOE-07.**

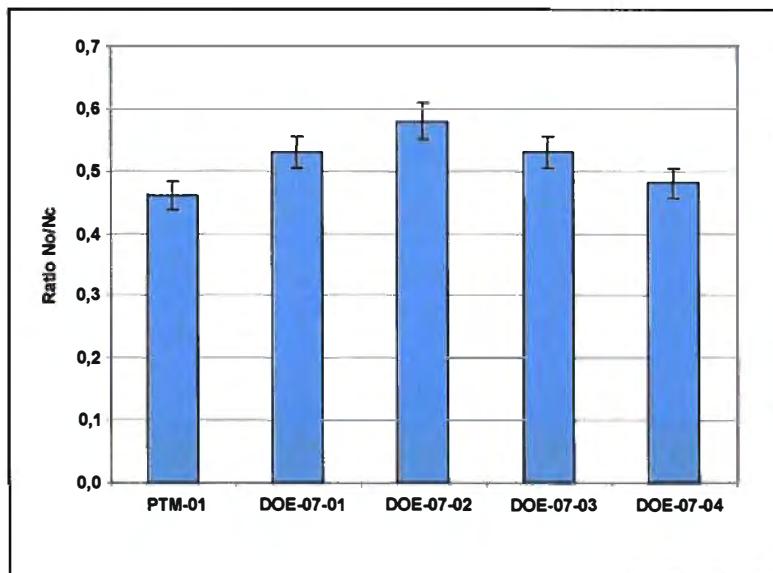


**Figure 5.110 Analyse des pics de l'azote pour le DOE-07.**



**Figure 5.111 Charge cationique de surface en fonction du % atomique de N2.**

Le ratio  $N_o/N_c$  ne fait que confirmer l'interprétation des pics du carbone et de l'oxygène. Il est facile de constater en observant la Figure 5.112 que lorsqu'un blanchiment oxydant est utilisé le ratio augmente comparativement à la pâte thermomécanique de départ et que la présence de CEPTMA n'a aucune influence sur ce ratio pas plus que le type d'oxydant.



**Figure 5.112 Ratio No/Nc pour le DOE-07.**

Les spectres XPS confirment l'effet du blanchiment oxydant sur la chimie de surface de la pâte, car effectivement la bande C1 représente le carbone non lié à un atome d'oxygène diminue et que la bande C2 où le carbone est lié à un oxygène augmente. De plus, la quantité d'oxygène en surface augmente également pour ces conditions avec blanchiment oxydant. Les deux bandes de l'azote N1 et N2 confirme la présence de la molécule greffée en surface puisque le pic N2 apparaît seulement pour les conditions où il y a présence de CEPTMA et ce dernier est directement proportionnel à la charge cationique de surface. Le pic N1 représente plutôt l'azote contenu naturellement dans le bois.

### **5.2.3 Influence sur la rétention.**

Afin d'étudier l'influence de la pâte thermomécanique cationique blanchie (PTMBC) sur la rétention, le DOE-08 est composé d'un design de mélange à trois variables impliquant la pâte thermomécanique blanchie (PTM), la pâte thermomécanique blanchie et cationisée (PTMBC) et la glaise de kaolin combiné à une variable catégorique qui est le type de polymère utilisé ainsi que le dosage de ce dernier qui est une variable continue. La pâte thermomécanique cationique blanchie a été produite selon les conditions de l'essai DOE-07-02 et la pâte thermomécanique est la PTM-01. Le Tableau 5.36 présente les paramètres et niveaux utilisés.

**Tableau 5.36 Paramètres et niveaux du DOE-08.**

| Paramètre   | Niveau                           |
|---|----------------------------------|
| Dosage Polyacrylamide (g/ton)   | 200-400-600                      |
| Glaise (%)  | 0-33                             |
| PTM (%)   | 0-100                            |
| PTMBC (%)   | 0-100                            |
| Type de polymère  | A10, A3, A1, N0, C0,75, C2,5 C10 |
| Conistance du mélange 0.8%, température 50 °C, vitesse du DDJ 1600 rpm. |                                  |

Les polymères utilisés sont tous de la famille des polyacrylamides. Ils sont anioniques, neutres ou cationiques et ont des charges différentes. Ces derniers sont décrits au Tableau 5.37. Il est important de comparer ces différents polymères, car le type de polymère peut changer de façon importante l'équilibre des charges dans le système.

Ce design a été élaboré à l'aide de JMP 5.1 [43], un design tenant compte de toutes les interactions d'ordre 2 a été généré en utilisant l'algorithme D-optimal et nous avons obtenu ainsi une liste de 52 essais qui nous permettront de modéliser le système de façon adéquate. Les conditions de ces 52 essais sont présentées au Tableau 5.38. Tous les essais ont été effectués et la RPPT, RPPF et RPPP ont été calculés. Nous obtenons ainsi tous les résultats nécessaires à la modélisation et l'optimisation du système.

**Tableau 5.37 Descriptions des polyacrylamides utilisés au DOE-08.**

| Code  | Charge     | % de substitution molaire |
|-------|------------|---------------------------|
| A10   | anionique  | 10                        |
| A3    | anionique  | 3                         |
| A1    | anionique  | 1                         |
| N0    | Neutre     | 0                         |
| C0,75 | Cationique | 0,75                      |
| C2,5  | Cationique | 2,5                       |
| C5    | Cationique | 5                         |
| C10   | Cationique | 10                        |

La modélisation de la rétention première passe totale (RPPT), de pigment (RPPP) et de fibre (RPPPF) nous donne des modèles ayant une très grande précision comme en témoigne les graphiques des valeurs observées en fonction des valeurs prédictes des Figures 5.113, 5.114 et 5.115. Le coefficient  $R^2$  est supérieur à 0,99 pour les RPPT et RPPF et supérieur à 0,98 pour la RPPP.

**Tableau 5.38 Essais du DOE-08**

| <b>Essai</b> | <b>Polymère</b> | <b>Dosage<br/>(g/tonne)</b> | <b>Glaise<br/>(%)</b> | <b>PTM<br/>(%)</b> | <b>PTMC<br/>(%)</b> |
|--------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|
| DOE-08-01    | A10             | 200                         | 0,0                   | 80,0               | 20,0                |
| DOE-08-02    | A10             | 200                         | 25,0                  | 15,0               | 60,0                |
| DOE-08-03    | A10             | 400                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-04    | A10             | 400                         | 33,3                  | 33,3               | 33,3                |
| DOE-08-05    | A10             | 600                         | 0,0                   | 10,0               | 90,0                |
| DOE-08-06    | A10             | 600                         | 25,0                  | 7,5                | 67,5                |
| DOE-08-07    | A3              | 200                         | 0,0                   | 20,0               | 80,0                |
| DOE-08-08    | A3              | 200                         | 25,0                  | 52,5               | 22,5                |
| DOE-08-09    | A3              | 400                         | 0,0                   | 100,0              | 0,0                 |
| DOE-08-10    | A3              | 400                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-11    | A3              | 400                         | 33,3                  | 33,3               | 33,3                |
| DOE-08-12    | A3              | 600                         | 0,0                   | 20,0               | 80,0                |
| DOE-08-13    | A3              | 600                         | 25,0                  | 67,5               | 7,5                 |
| DOE-08-14    | A1              | 200                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-15    | A1              | 400                         | 0,0                   | 0,0                | 100,0               |
| DOE-08-16    | A1              | 400                         | 0,0                   | 90,0               | 10,0                |
| DOE-08-17    | A1              | 400                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-18    | A1              | 400                         | 33,3                  | 33,3               | 33,3                |
| DOE-08-19    | A1              | 600                         | 25,0                  | 15,0               | 60,0                |
| DOE-08-20    | N0              | 200                         | 0,0                   | 30,0               | 70,0                |
| DOE-08-21    | N0              | 200                         | 5,0                   | 50,0               | 45,0                |
| DOE-08-22    | N0              | 200                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-23    | N0              | 400                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-24    | N0              | 600                         | 0,0                   | 0,0                | 100,0               |
| DOE-08-25    | N0              | 600                         | 0,0                   | 100,0              | 0,0                 |
| DOE-08-26    | N0              | 600                         | 25,0                  | 30,0               | 45,0                |
| DOE-08-27    | C0,75           | 200                         | 0,0                   | 30,0               | 70,0                |
| DOE-08-28    | C0,75           | 200                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-29    | C0,75           | 200                         | 25,0                  | 67,5               | 7,5                 |
| DOE-08-30    | C0,75           | 400                         | 0,0                   | 100,0              | 0,0                 |
| DOE-08-31    | C0,75           | 600                         | 0,0                   | 0,0                | 100,0               |
| DOE-08-32    | C0,75           | 600                         | 25,0                  | 30,0               | 45,0                |
| DOE-08-33    | C2,5            | 200                         | 0,0                   | 70,0               | 30,0                |
| DOE-08-34    | C2,5            | 200                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-35    | C2,5            | 400                         | 0,0                   | 0,0                | 100,0               |
| DOE-08-36    | C2,5            | 400                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-37    | C2,5            | 600                         | 0,0                   | 80,0               | 20,0                |
| DOE-08-38    | C2,5            | 600                         | 25,0                  | 22,5               | 52,5                |
| DOE-08-39    | C5              | 200                         | 0,0                   | 0,0                | 100,0               |
| DOE-08-40    | C5              | 200                         | 2,5                   | 50,0               | 47,5                |
| DOE-08-41    | C5              | 200                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |
| DOE-08-42    | C5              | 400                         | 0,0                   | 90,0               | 10,0                |
| DOE-08-43    | C5              | 400                         | 22,5                  | 20,0               | 57,5                |
| DOE-08-44    | C5              | 600                         | 0,0                   | 20,0               | 80,0                |
| DOE-08-45    | C5              | 600                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-46    | C10             | 200                         | 0,0                   | 10,0               | 90,0                |
| DOE-08-47    | C10             | 200                         | 0,0                   | 100,0              | 0,0                 |
| DOE-08-48    | C10             | 200                         | 25,0                  | 22,5               | 52,5                |
| DOE-08-49    | C10             | 400                         | 25,0                  | 75,0               | 0,0                 |
| DOE-08-50    | C10             | 400                         | 33,3                  | 33,3               | 33,3                |
| DOE-08-51    | C10             | 600                         | 0,0                   | 50,0               | 50,0                |
| DOE-08-52    | C10             | 600                         | 25,0                  | 0,0                | 75,0                |

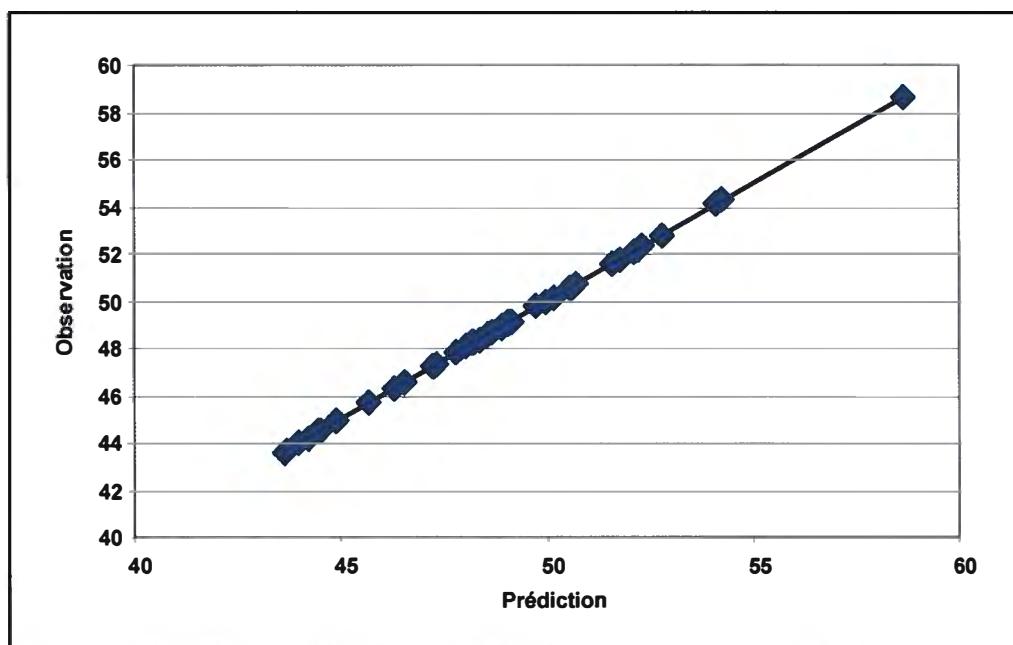


Figure 5.113 Observations en fonction des prédictions pour la RPPT du DOE-08.

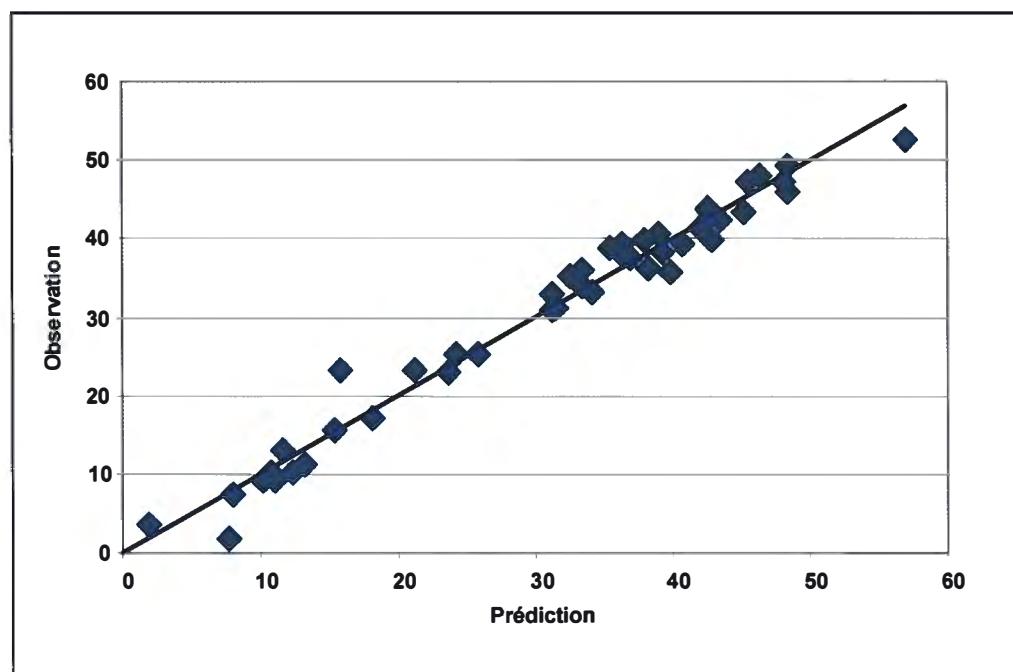
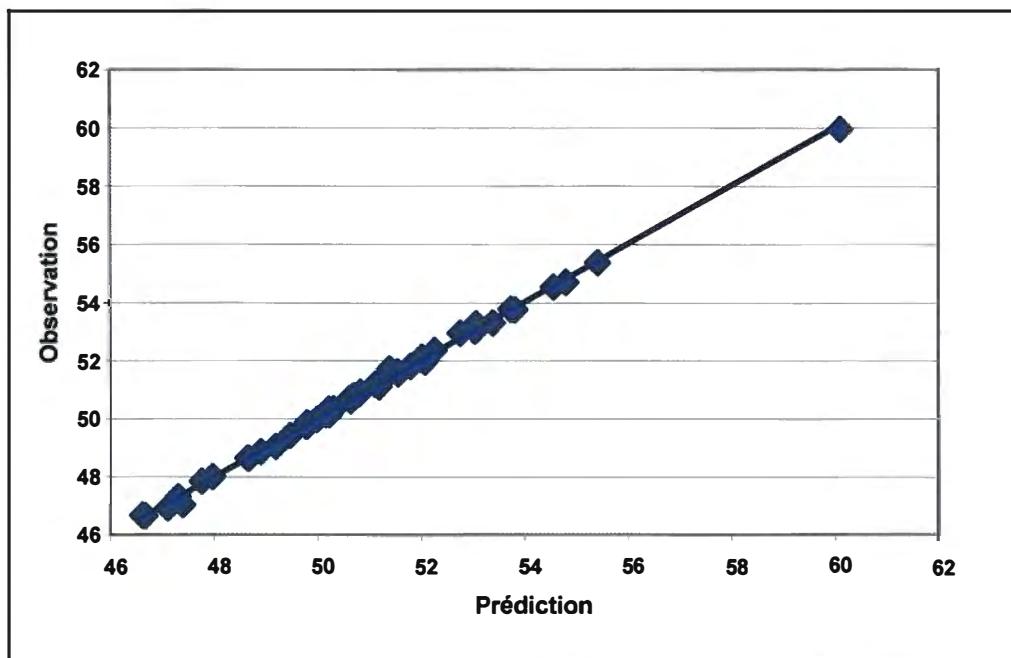


Figure 5.114 Observations en fonction des prédictions pour la RPPP du DOE-08.

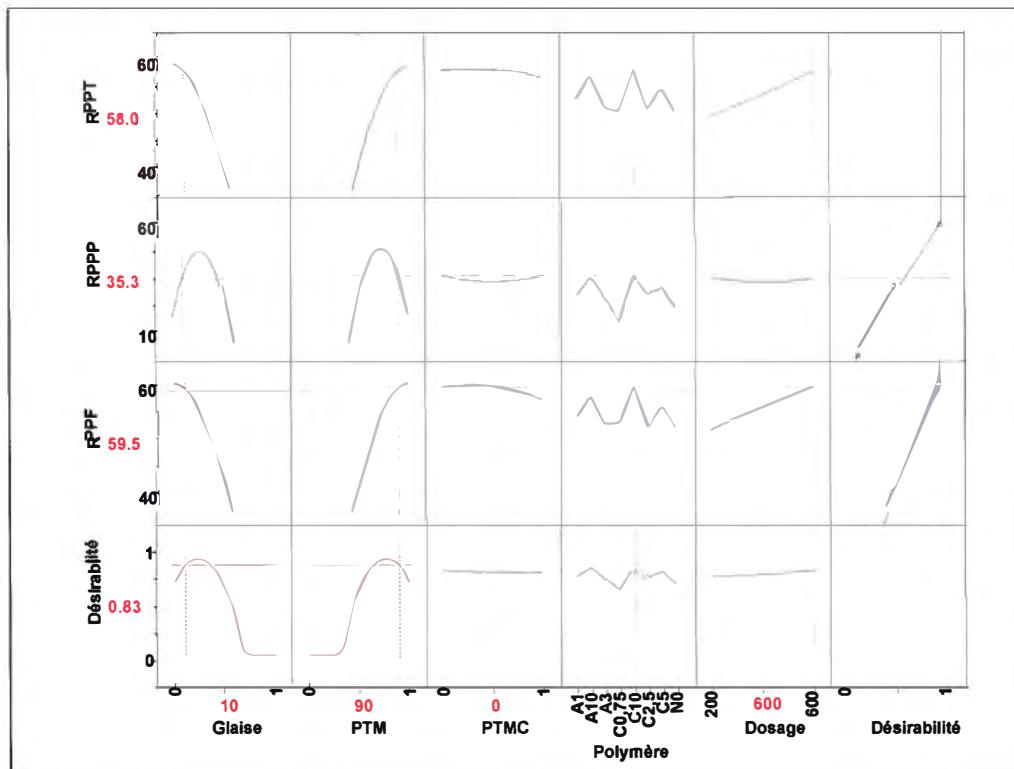


**Figure 5.115 Observations en fonction des prédictions pour la RPPF du DOE-08.**

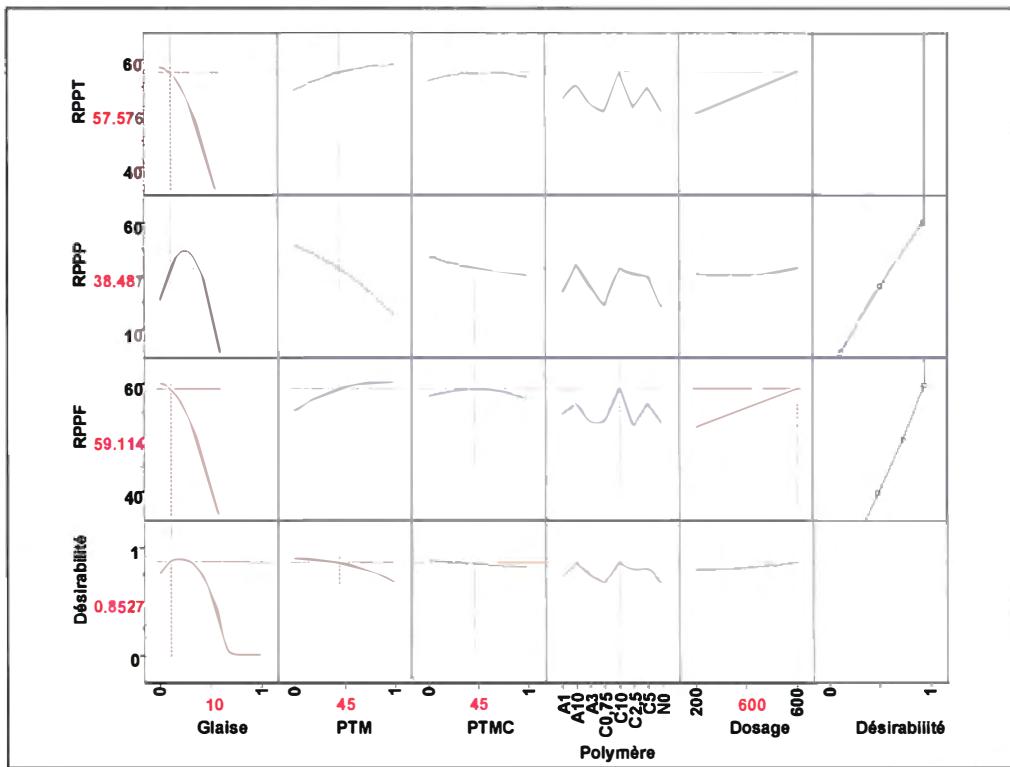
Dans le cas d'optimisation de la Figure 5.116, le polymère cationique ayant la plus haute charge C10 donne les meilleurs résultats avec le dosage maximal. Le polymère cationique C5 et le polymère anionique de charge maximale suivent de très près la performance de C10. Des résultats semblables sont observés aux Figure 5.117 et Figure 5.118 et respectivement avec 45% et 90% de pâte thermomécanique cationique blanchie. En augmentant la quantité de glaise à 15 %, nous obtenons un changement important. Le polymère le plus efficace devient alors A10, qui est celui qui a la plus forte charge anionique suivie de très près par C10. Le dosage maximal reste toujours l'optimum. La quantité de pâte thermomécanique cationique blanchie ajoutée n'apporte aucun changement en ce qui concerne l'optimisation comme le montre-les Figure 5.119, Figure 5.120 et Figure 5.121. L'augmentation de la glaise à 30% apporte comme seul changement que le polymère A10 se démarque nettement du C10 comme on observe aux Figure 5.122, Figure 5.123 et Figure 5.124.

En général la rétention est favorisée par les polymères de haute charge que cette dernière soit anionique ou cationique et au dosage maximum.

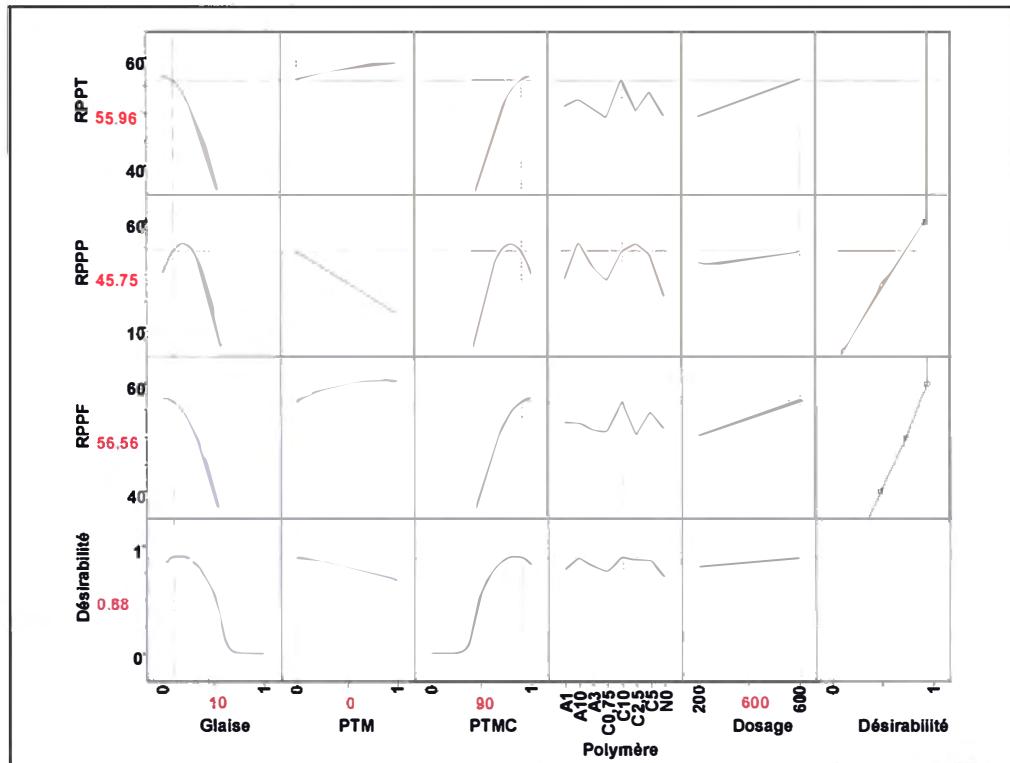
La Figure 5.116 représente le calcul de désirabilité pour l'optimisation du dosage et du type de polymère dans le cas où on utiliserait 10% de glaise et 0% de pâte thermomécanique cationique blanchit dans le mélange tel que généré par le logiciel JMP 5.1 [43]. La fonction de désirabilité est maximale lorsque toutes les conditions telles que définies dans la colonne à l'extrême droite sont atteintes. Dans ce cas-ci, on désire obtenir une rétention première passe fibre et pigment maximale. Les lignes rouges sur le graphique pointent les conditions et résultats optimaux selon l'équation de désirabilité. Les rangés représentent chacune des réponses ainsi que la fonction de désirabilité tandis que les 5 premières colonnes représentent chacune des variables du DOE-08 et la sixième les composantes de la fonction de désirabilité. Il est donc possible de connaître l'effet d'une variable sur une des réponses ou sur la fonction de désirabilité en observant la fonction tracée dans la case correspondante. La sixième colonne représente les paramètres de la fonction de désirabilité. Dans le cas de la Figure 5.116, la RPPT n'a aucune influence sur le résultat de la fonction tandis que nous désirons un maximum pour les RPPP et RPPF.



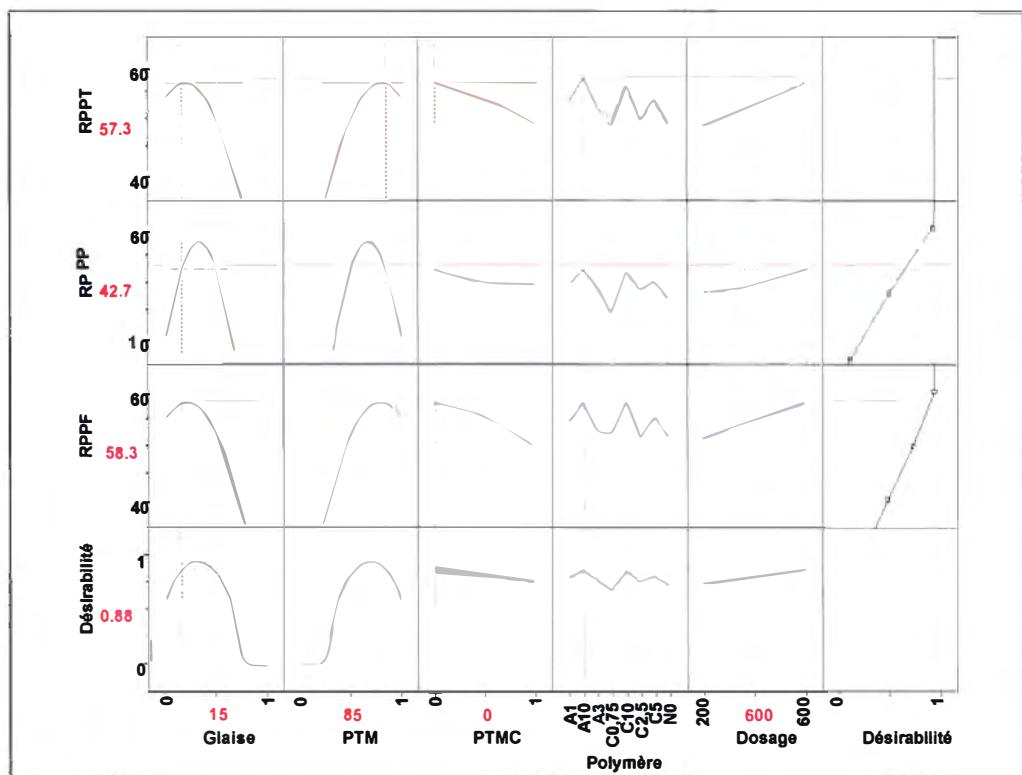
**Figure 5.116 Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=0.**



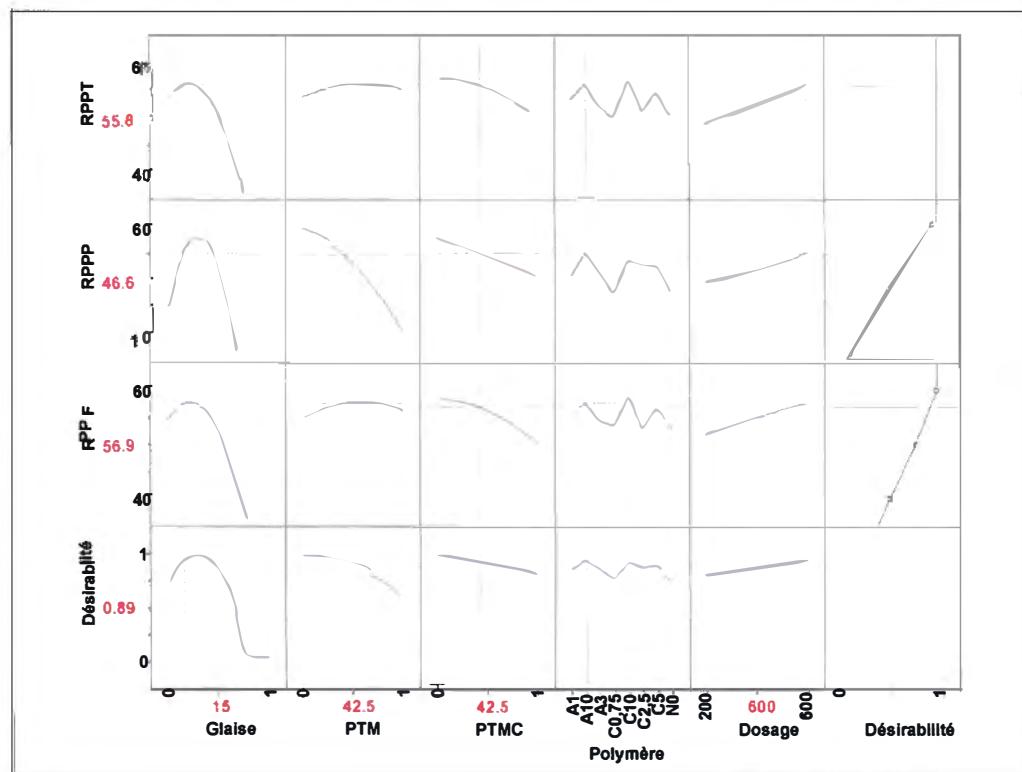
**Figure 5.117 Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=45.**



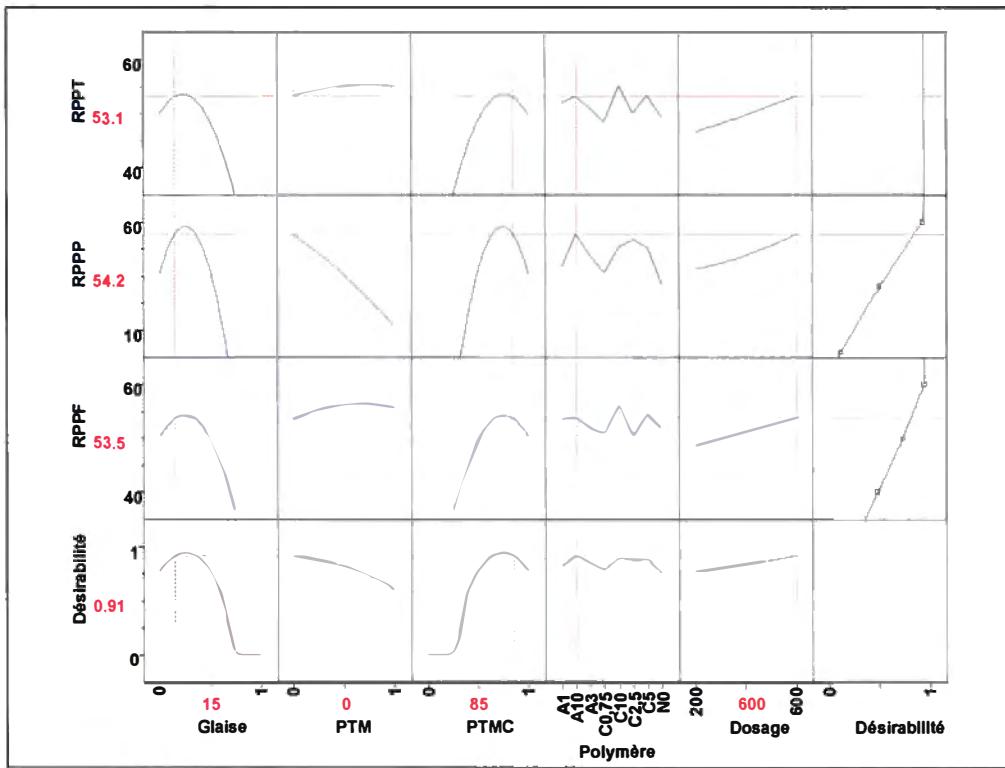
**Figure 5.118 Optimisation du DOE-08, %glaise=10, %PTMBC=90.**



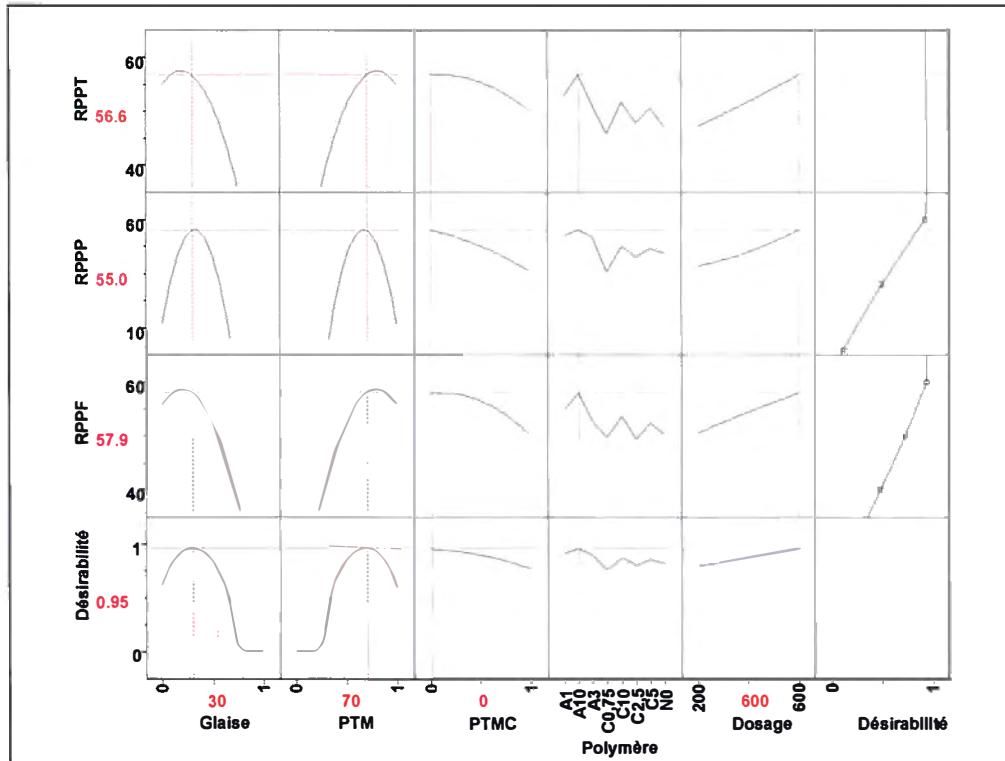
**Figure 5.119 Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=0.**



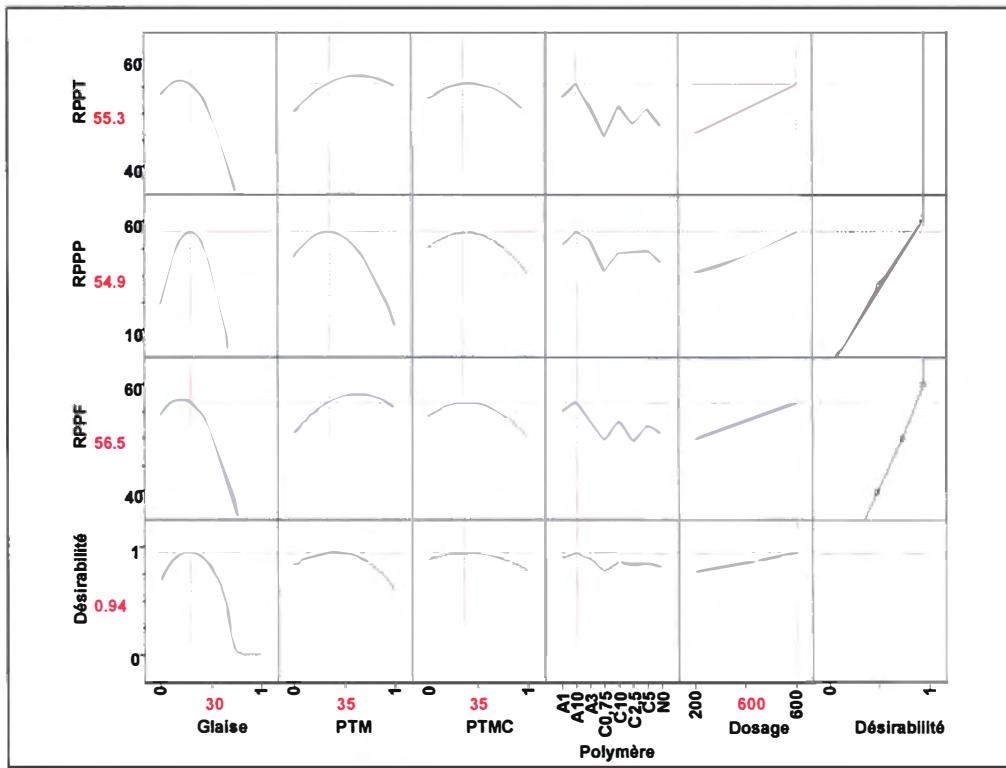
**Figure 5.120 Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=42,5.**



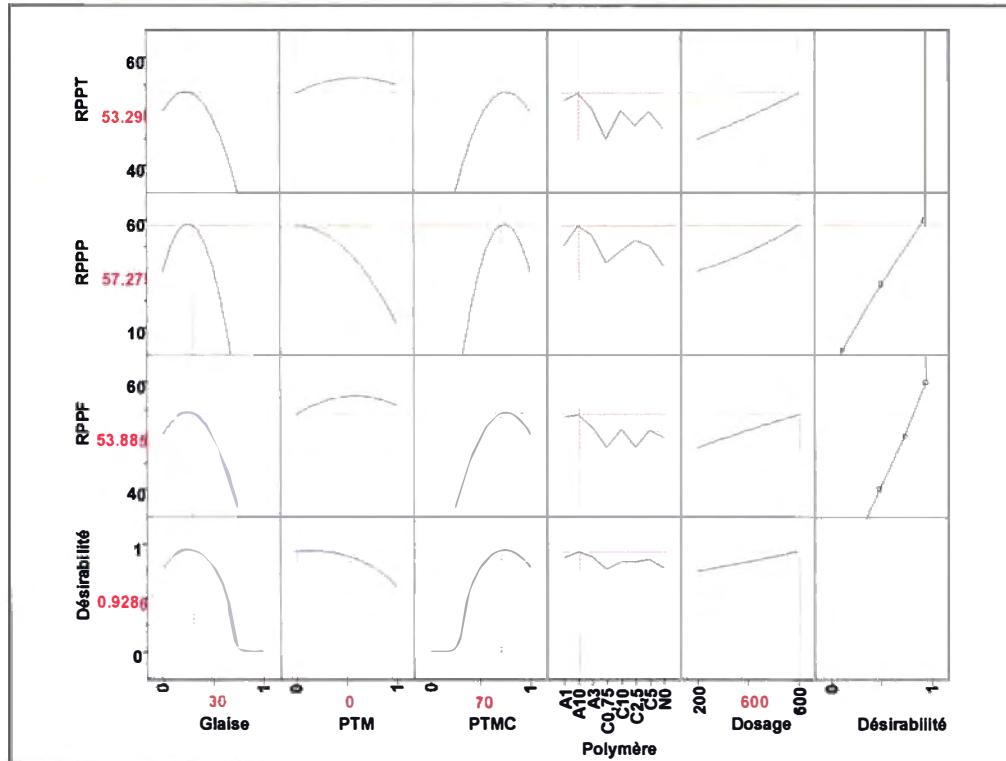
**Figure 5.121 Optimisation du DOE-08, %glaise=15, %PTMBC=85.**



**Figure 5.122 Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=0.**



**Figure 5.123 Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=35.**



**Figure 5.124 Optimisation du DOE-08, %glaise=30, %PTMBC=70.**

Comme suite aux résultats de l'optimisation, un dosage de 600 g/tonne de polymère sera maintenu et l'effet des polymères C10 et A10 sera étudié à diverses conditions d'addition de glaise, PTM et pâte thermomécanique cationique blanchie. La Figure 5.125 démontre l'efficacité de la pâte thermomécanique cationisée et blanchie d'améliorer la RPPP de façon graduelle en augmentant sa proportion. La RPPP peut être améliorée de façon très importante puisque l'on atteint maximale de 50% comparativement à 35% sans pâte thermomécanique cationique blanchie. Le polymère C10 est globalement plus efficace, mais cet avantage augmente en augmentant le dosage de pâte thermomécanique cationique blanchie. Effectivement, pour une proportion de pâte thermomécanique cationique blanchie de 15% et moins les deux polymères donnent des résultats équivalents concernant la RPPP.

En ce qui concerne la RPPF, l'effet est différent puisque l'addition de pâte thermomécanique cationique blanchie diminue cette dernière, comme on peut observer à la Figure 5.126. Par contre, la diminution de la RPPF est plus ou moins importante comparativement à l'amélioration de la RPPP. La RPPF peut diminuer d'environ 2,5 points à un dosage de pâte thermomécanique cationique blanchie maximal. Dans ce cas-ci, le polymère C10 se démarque de façon significative de A10. C'est d'ailleurs pour cette raison que A10 est préféré lors de l'optimisation avec de la Figure 5.118. Cette diminution de la rétention de fibre démontre la plus grande affinité de la pâte thermomécanique cationique blanchie pour les pigments comparativement aux fines. La charge de surface plus négative du pigment pourrait expliquer ce comportement.

Globalement, nous pouvons constater (Figure 5.127) que la RPPT diminue jusqu'à 1,5 point pour un dosage maximal de PTMBC et le polymère C10.

L'augmentation de la proportion de glaise à 20% modifie de façon importante la chimie de surface du système. Le polymère A10 se démarque de C10 pour la RPPP (Figure 5.128). On observe une augmentation maximale de la RPPP de 8 points comparativement à 15 points lorsque le niveau de glaise ajouté est de 10%. Pour ce qui est de la RPPF, selon la Figure 5.129, les deux polymères sont presque équivalents malgré un léger avantage de A10 pour une proportion de PTMBC inférieure à 50%. La diminution de la

RPPF et de RPPT est plus importante qu'à 10% de glaise soit de 4 points selon les Figure 5.129 et Figure 5.130.

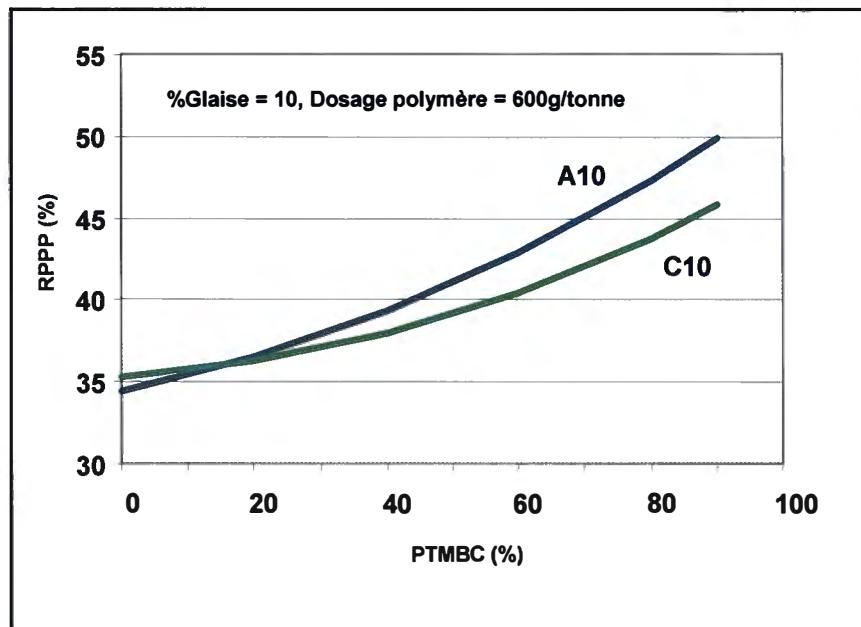


Figure 5.125 RPPP du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

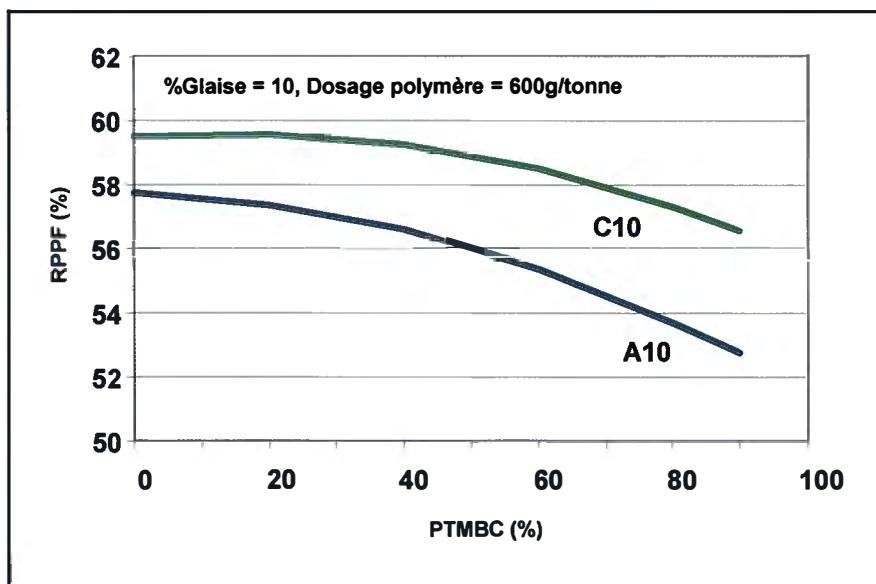


Figure 5.126 RPPF du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

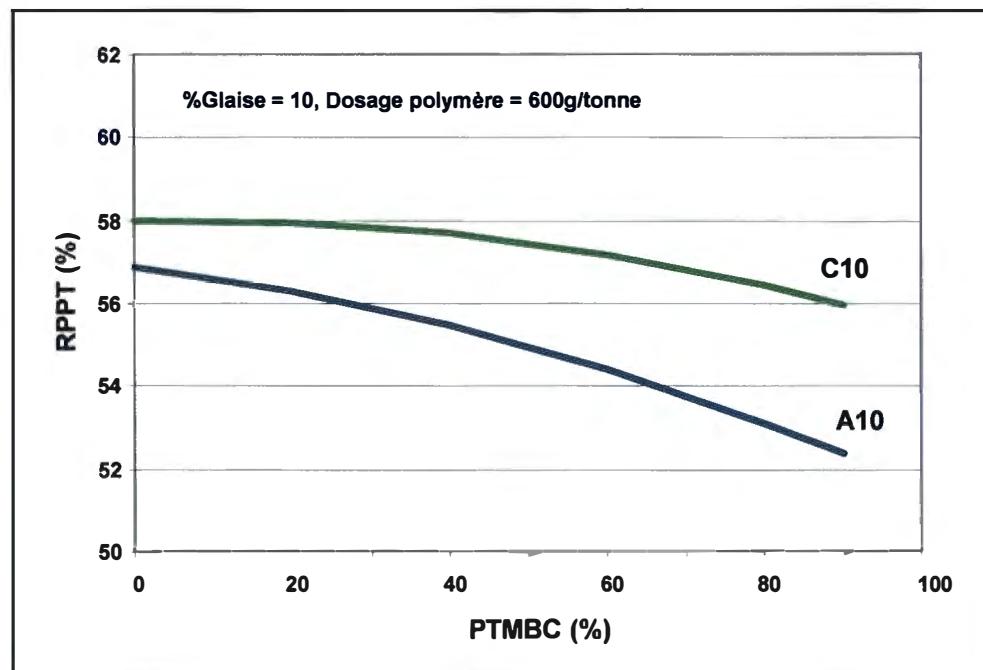


Figure 5.127 RPPT du DOE-08 pour 10% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

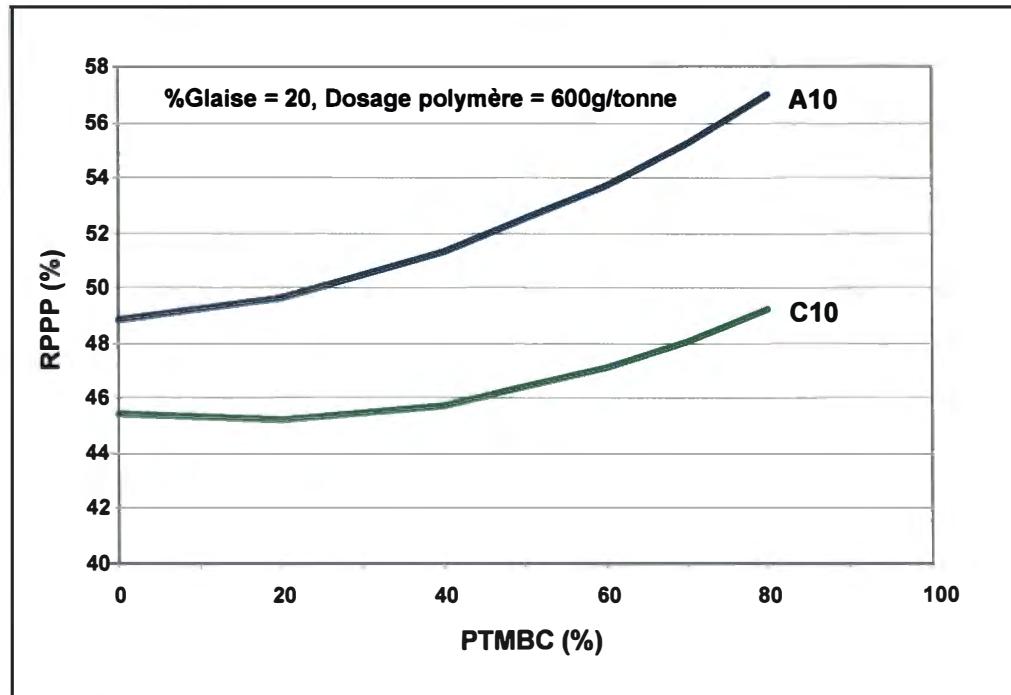


Figure 5.128 RPPP du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

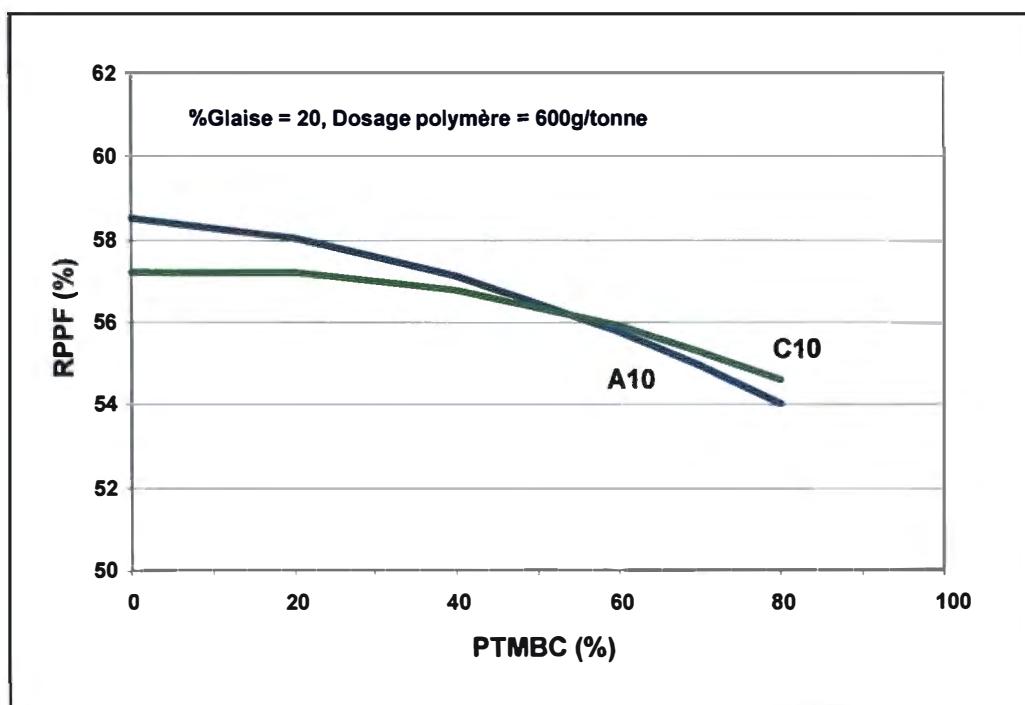


Figure 5.129 RPPF du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

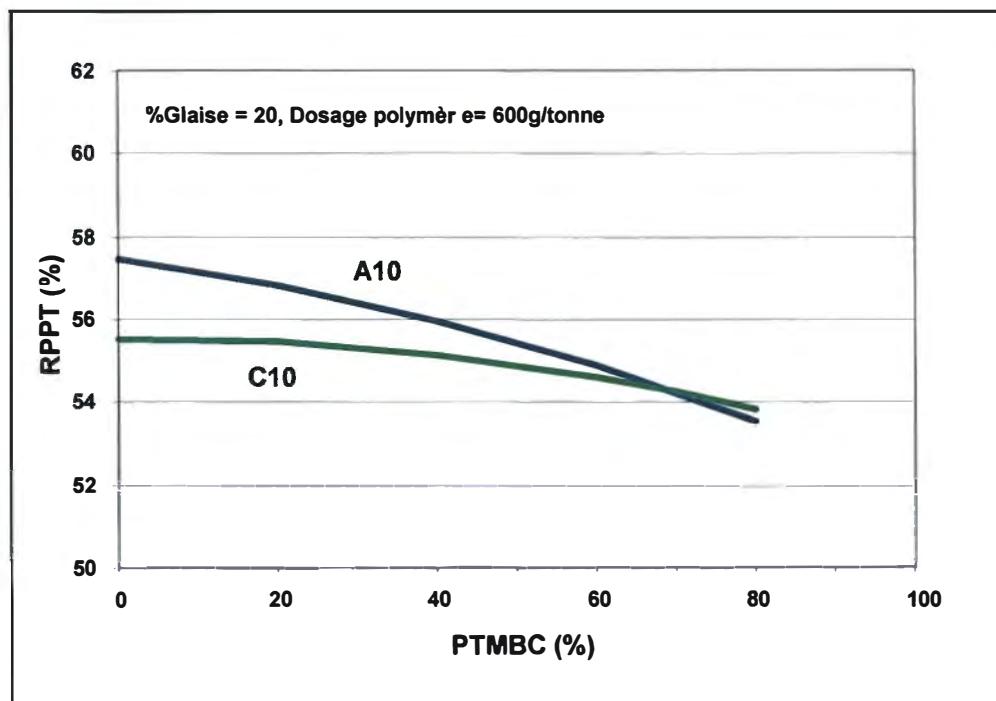
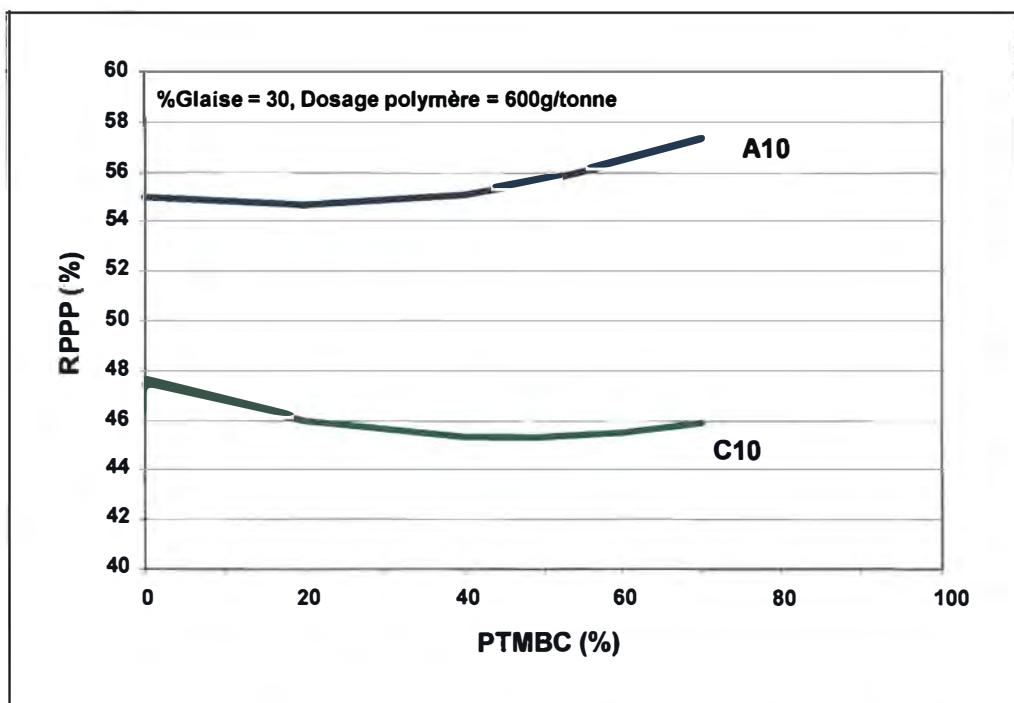


Figure 5.130 RPPT du DOE-08 pour 20% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

L'ajout de 30% de glaise diminue largement les gains observés à un plus bas niveau pour la RPPP (Figure 5.131). Un gain de seulement 2 points est observé pour le dosage maximal de PTMBC. Le polymère A10 est encore celui qui donne les meilleurs résultats. La Figure 5.132 démontre une perte de rendement au niveau de la RPPF de 2 points. L'utilisation de pâte cationique à ce niveau plus élevé n'a donc aucun avantage, car au niveau de la rétention totale une perte de 4 points est observée selon la Figure 5.133.

L'ajout de PTMBC améliore la rétention de glaise pour des taux d'addition de cette dernière modérée, c'est-à-dire de l'ordre de 20% et moins. Une diminution de la rétention de fibre est toujours observée ce qui confirme la préférence de la PTMBC pour la glaise au détriment des fines qui sont moins chargées négativement. Lorsque la glaise est additionnée à un niveau inférieur à 15% un polymère cationique fortement chargé tandis qu'au-delà de 15% un polymère anionique fortement chargé donne les meilleurs résultats.



**Figure 5.131 RPPP du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère.**

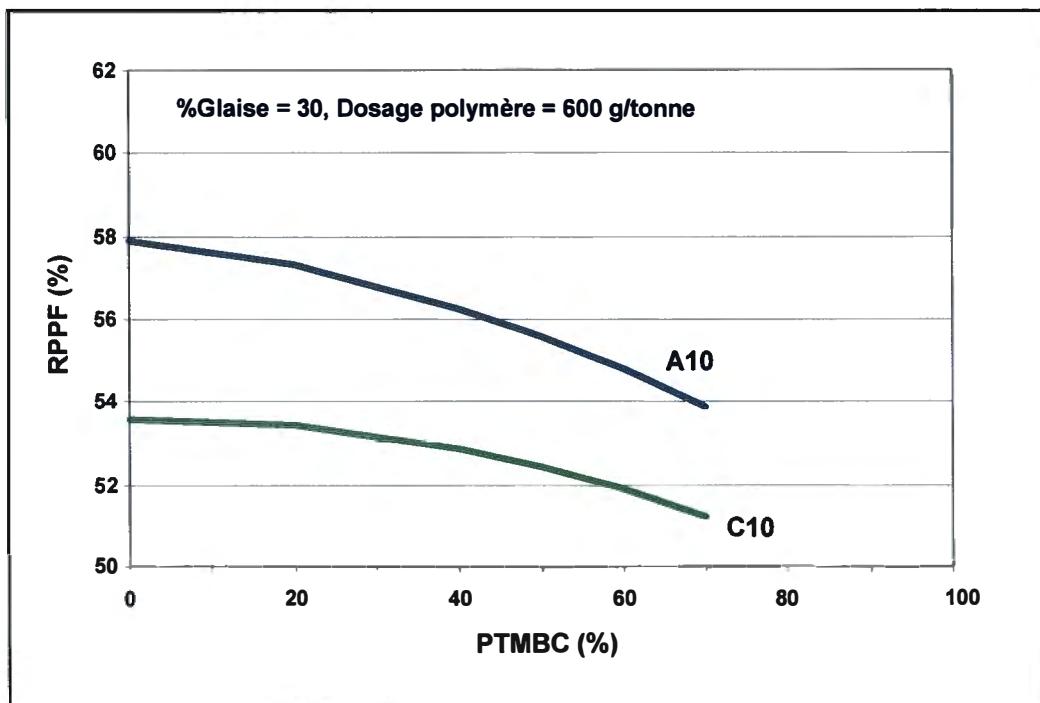


Figure 5.132 RPPF du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

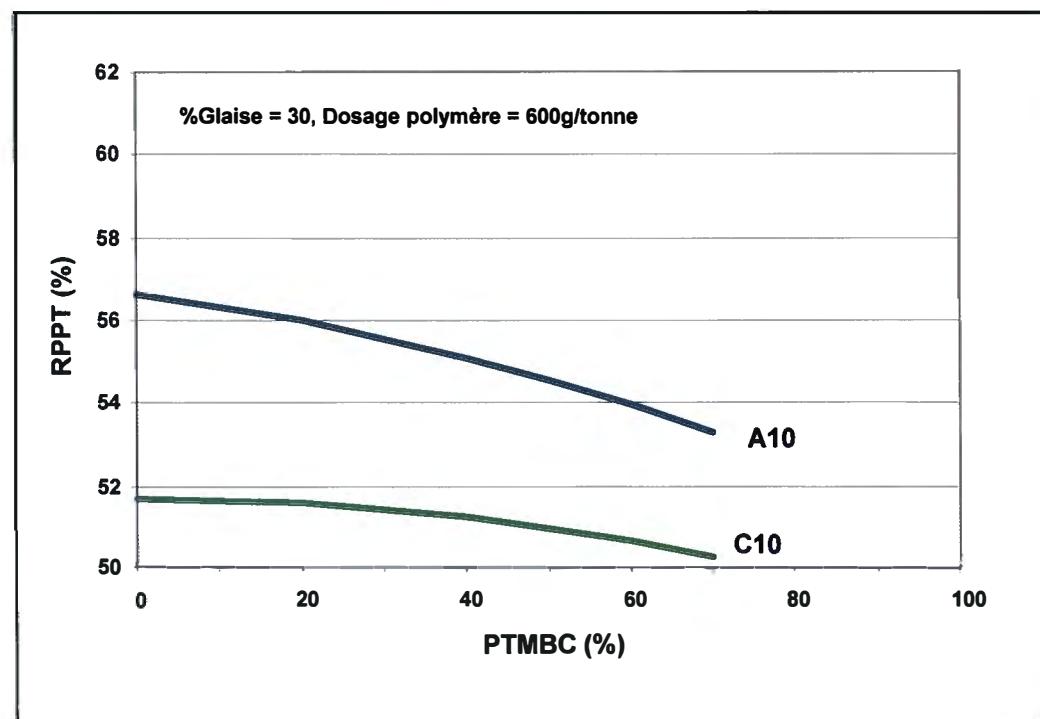


Figure 5.133 RPPT du DOE-08 pour 30% de glaise et 600 g/tonne de polymère.

Par contre, il est important de noter que les deux polymères donnent des résultats acceptables pour tout le domaine expérimental du DOE-08. L'ajout de polymère fortement chargé négativement ou positivement démontre que la force ionique est un facteur important favorisant la création de lien ionique entre les pigments et la PTMBC. Dans les deux cas, une adsorption des pigments sur la PTMBC est favorisée par les groupements cationiques de surface de cette dernière. Le polymère cationique peut favoriser la flocculation des pigments avec les sites négatifs de la PTM et de la PTMBC tandis que le polymère anionique favorise la flocculation plutôt par un mécanisme de pontage hydrogène entre les pigments et les fibres qui peut se compléter par une liaison aux groupements cationiques de la fibre de PTMBC ou par pontage hydrogène sur les autres sites réactifs de la PTM ou de la PTMBC.

## Chapitre 6 - Conclusion

L'objectif principal de ces travaux était de produire une pâte thermomécanique ayant des groupements cationiques greffés à sa surface afin d'en améliorer les propriétés de force ainsi qu'améliorer la rétention des fines et des pigments tout en préservant les propriétés optiques. Pour ce faire, certains sous-objectifs se doivent d'être atteints. Dans un premier temps, l'objectif était de déterminer les conditions de réactions permettant d'obtenir un taux de greffage optimal sur la fibre et de vérifier l'impact sur les propriétés de force et optiques. Par la suite, il était important d'étudier les interactions d'une réaction de blanchiment oxydant avec les conditions de réaction de cationisation et de déterminer les conditions permettant d'atteindre notre objectif principal. Il était par la suite important de bien comprendre le rôle des divers agents chimiques utilisés sur la chimie de surface de la fibre pour finalement étudier le comportement de cette fibre en mélange avec de la pâte thermomécanique et des pigments. Ces objectifs ont pu être atteints à l'aide des nombreux plans d'expériences qui furent mis à l'exécution dans le cadre de ce projet.

Le premier plan d'expérience, le DOE-01 avait pour but d'optimiser la quantité d'alcali ajouté par rapport au CEPTMA à moyenne consistance (11%). Le ratio alcali était donc le nombre de moles d'alcali ajouté par mole de CEPTMA. Les niveaux de ratio alcali et de dosage de CEPTMA ont été fixés à des valeurs avoisinantes de celles déterminées par Schempp et coll. [4] pour la pâte au sulfite de résineux. Le temps de rétention et la température et la consistance sont restés constants au niveau habituellement observé à la tour de blanchiment au peroxyde de l'usine de Trois-Rivières ce qui respecte également les valeurs optimales observées par Schempp et coll. [4]. Les résultats obtenus avec le DOE-01 ont démontré qu'une augmentation de dosage de CEPTMA et de ratio alcali favorise une augmentation de la cationisation de la fibre tout en diminuant sa demande cationique de surface. Il est possible d'obtenir, aux conditions maximales de dosage et de ratio alcali, une charge cationique de surface de l'ordre de 30 mmole/kg et de diminuer la demande cationique de surface de la pâte initiale de façon significative puisqu'elle passe de 39,05 mmole/kg à 12-14 mmole/kg suite au traitement.

Le DOE-01 n'ayant pas permis d'obtenir d'optimum, il fut nécessaire d'explorer l'espace expérimental à ratio alcali plus élevé. Afin de minimiser le nombre d'essais, un design composite centré respectant l'isovariance par rotation est choisi avec les niveaux présentés au Tableau 5.7 afin de récupérer deux essais du DOE-01. Nous avons obtenu ainsi le DOE-01-02. Un ratio alcali optimum aux environs de 8 fut obtenu. L'azote ajouté est supérieur à une valeur de ratio de 8 et il est observé qu'il est inutile d'aller au-delà de ce ratio pour des dosages de CEPTMA élevé. La charge cationique de surface de surface est maximale à un ratio de 8 et la demande cationique de surface est minimale à un ratio de 7,5. Un ratio alcali de 8 fut donc considéré comme optimal pour la cationisation à moyenne consistance.

Il était important également de vérifier l'impact du temps de réaction et de la température. Le DOE-03 visait à étudier l'effet combiné du dosage de CEPTMA du temps et de la température sur la réaction de greffage ainsi que sur la formation de groupement anionique à la surface de la fibre. Le ratio alcali est resté constant au niveau optimal de 8 et le dosage de CEPTMA pourra atteindre des niveaux plus élevés afin d'augmenter la charge cationique de surface. L'optimisation simultanée de la charge cationique de surface et de la demande cationique de surface se fait en utilisant le dosage de CEPTMA qui permet de minimiser la demande cationique de surface soit 345 mmole/kg de pâte et d'utiliser dans ce cas-ci une température de 69 °C et un temps de 124 minutes. Une charge cationique de surface de 38,8 mmole/kg et une demande cationique de surface de 15,5 mmole/kg furent ainsi obtenues. Il est bon de noter que la demande cationique de surface diminue de façon importante comparativement à la pâte thermomécanique initiale qui a une demande cationique de surface de 33 mmole/kg ce qui signifie que l'effet du greffage domine sur l'apparition de groupement anionique résultant du traitement alcalin.

Les pâtes résultant des essais des DOE-01-02 et DOE-03 ont permis de connaître l'effet des différentes variables sur les propriétés de force ainsi que sur la blancheur. Il fut donc possible de vérifier si les conditions qui favorisent le greffage ont un effet favorable au niveau des forces de la feuille de papier. Pour une première optimisation, la charge

cationique de surface est maximisée et la demande cationique de surface est minimisée. La deuxième consiste en une maximisation de l'éclatement, du Scott Bond et de la longueur de rupture et la troisième est une maximisation de la blancheur et de la déchirure. Il est confirmé qu'il est possible d'obtenir un bon greffage qui se caractérise par un niveau de charge cationique de surface élevé et une diminution importante de la demande cationique de surface tout en améliorant les propriétés de force. Par contre, ces améliorations se font au détriment de la blancheur qui diminue considérablement. La blancheur passe ainsi de 56 %ISO à 36 %ISO, des améliorations d'éclatement, de Scott Bond de respectivement 33 et 53% sont observés. La déchirure a diminué, étant donné l'augmentation de lien interfibre, d'environ 12 %. Indépendamment du dosage de CEPTMA, pour obtenir une blancheur maximale le temps et la température de réaction doivent être au minimum. C'est pour cette raison que nous avons étudié des temps de réaction plus courts avec le DOE-04. Des temps plus courts à une température de 75°C pour différent dosage de CEPTMA à un ratio alcali de 8 ont permis d'obtenir une blancheur maximale de 42,9%ISO avec des gains au niveau des forces semblables à l'optimisation précédente. Par contre, cette blancheur est très loin de la blancheur initiale de la pâte. Cette pâte reste inadéquate pour l'utilisation directement dans la composition du papier pour impression et son blanchiment peut s'avérer coûteux et difficile. Il est donc nécessaire de blanchir la pâte simultanément pendant la réaction de greffage cationique.

Le DOE-05 avait donc comme but d'étudier les effets et interactions d'un blanchiment oxydant en milieu alcalin utilisant le peroxyde d'hydrogène et la réaction de greffage cationique. Les variables étaient le dosage d'hydroxyde de sodium, le temps de réaction et le dosage de peroxyde de sodium. La consistance, la température, le dosage de CEPTMA et le dosage de silicate de sodium furent gardés constants. Le but de ce design est d'obtenir un niveau de greffage élevé tout en préservant la blancheur d'origine de la pâte thermomécanique. Il est difficile d'optimiser les conditions de réactions pour toutes les propriétés puisque dans plusieurs cas nous arrivons à une situation de compromis. Il est évident selon les résultats des optimisations au Tableau 5.28 qu'il y a une compétition entre la réaction de greffage et celle de blanchiment. L'action combinée du

blanchiment et du greffage, même s'il est modéré, a permis d'obtenir des gains appréciables de Scott Bond et d'éclatement avec une blancheur supérieure de 1 point comparativement avec la pâte thermomécanique initiale. Par contre, lorsque l'on favorise la charge cationique de surface on obtient très peu de gain au niveau du Scott Bond, de l'éclatement et nous observons une perte de blancheur d'environ 4,5 points. Il était donc impossible d'obtenir une charge cationique de surface élevée et un niveau de blancheur acceptable. Une charge cationique de surface élevée peut être nécessaire pour obtenir une amélioration au niveau de la RPP. Il fut donc nécessaire d'étudier l'impact d'une autre variable afin d'améliorer la situation telle que la consistance.

Afin d'optimiser les dosages d'additifs chimiques à haute consistance, le DOE-06 fut mis en œuvre. Le temps et la température de réaction sont respectivement 60 minutes et 75°C pour tous les essaies. Les variables étaient le dosage de CEPTMA, d'hydroxyde de sodium, de carbonate de sodium et de percarbonate de sodium.

Les meilleures propriétés sont obtenues par l'optimisation simultanée de la charge cationique de surface, de l'éclatement et de la longueur de rupture permettant d'obtenir des valeurs effectivement supérieures pour ces trois réponses. Les conditions sont celles de l'essai optimum-02 du Tableau 5.33. La charge cationique de surface de surface obtenue est de 40,2 mmole/kg ce qui est supérieur à celle obtenue à consistance moyenne. L'éclatement et la longueur de rupture sont augmentés respectivement de 33 et 30%. Le Scott Bond augmente de 10%. Par contre, une perte de 13% au niveau de la déchirure est observée.

L'essai optimum-02 est le plus avantageux, car il permet d'obtenir une charge cationique de surface élevée qui pourrait être bénéfique pour la rétention sur la machine à papier en plus d'obtenir des propriétés optiques et de force élevées.

Une pâte cationique aux conditions de l'optimum-02 du Tableau 5.33 a été comparée aux pâtes produites sans CEPTMA, sans percarbonate de sodium ainsi qu'une pâte où le percarbonate de sodium a été remplacé par du peroxyde d'hydrogène afin de mieux comprendre l'effet de ces agents chimiques sur les propriétés de la pâte obtenue. En

général, on observe que le CEPTMA permet d'obtenir une liaison interfibre plus élevée ce qui se reflète par une amélioration du Scott Bond, de l'éclatement et de la rupture ainsi qu'une diminution de la déchirure. L'utilisation d'hydroxyde de sodium comme source d'alcali semble donner de meilleur résultat qu'une combinaison hydroxyde et carbonate de sodium en ce qui concerne la réaction de cationisation. La cationisation sans blanchiment permet d'obtenir une charge cationique de surface plus élevée puisque l'on élimine la compétition entre les réactions de blanchiment et de greffage pour la consommation de l'alcali.

Les spectres XPS ont confirmé l'effet du blanchiment oxydant sur la chimie de surface de la pâte, car effectivement la bande C1 représente le carbone non lié à un atome d'oxygène diminue et que la bande C2 où le carbone est lié à un oxygène augmente. De plus, la quantité d'oxygène en surface augmente également pour ces conditions avec blanchiment oxydant. Les deux bandes de l'azote N1 et N2 confirme la présence de la molécule greffée en surface puisque le pic N2 apparaît seulement pour les conditions où il y a présence de CEPTMA et ce dernier est directement proportionnel à la charge cationique de surface. Le pic N1 représente plutôt l'azote contenu naturellement dans le bois, N1 représente plutôt l'azote contenu naturellement dans le bois.

L'étude de l'influence de la pâte thermomécanique cationique blanchie (PTMBC) sur la rétention du DOE-08 a confirmé que l'ajout de pâte thermomécanique cationique blanchie améliore la rétention de glaise pour des taux d'addition de cette dernière modérée, c'est-à-dire de l'ordre de 20% et moins. Une diminution de la rétention de fibre est toujours observée ce qui confirme la préférence de la pâte thermomécanique cationique blanchie pour la glaise au détriment des fines qui sont moins chargées négativement. Lorsque la glaise est additionnée à un niveau inférieur à 15% un polymère cationique fortement chargé tandis qu'au-delà de 15% un polymère anionique fortement chargé donne les meilleurs résultats.

Par contre, il est important de noter que les deux polymères donnent des résultats acceptables pour tout le domaine expérimental du DOE-08. L'ajout de polymère fortement chargé négativement ou positivement démontre que la force ionique est un

facteur important favorisant la création de lien ionique entre les pigments et la pâte thermomécanique cationique blanchie. Dans les deux cas, une adsorption des pigments sur la pâte thermomécanique cationique blanchie est favorisée par les groupements cationiques de surface de cette dernière. Le polymère cationique peut favoriser la flocculation des pigments avec les sites négatifs de la pâte thermomécanique et de la pâte thermomécanique cationique blanchie tandis que le polymère anionique favorise la flocculation plutôt par un mécanisme de pontage hydrogène entre les pigments et les fibres qui peuvent se compléter par une liaison aux groupements cationiques de la fibre de pâte thermomécanique cationique blanchie ou par pontage hydrogène sur les autres sites réactifs de la pâte thermomécanique ou de la pâte thermomécanique cationique blanchie.

La production de pâte thermomécanique cationique est donc possible à haute consistance avec blanchiment in-situ au percarbonate de sodium améliorant ainsi les propriétés de force, à l'exception de la déchirure, la rétention de pigment tout en préservant la blancheur initiale de la pâte.

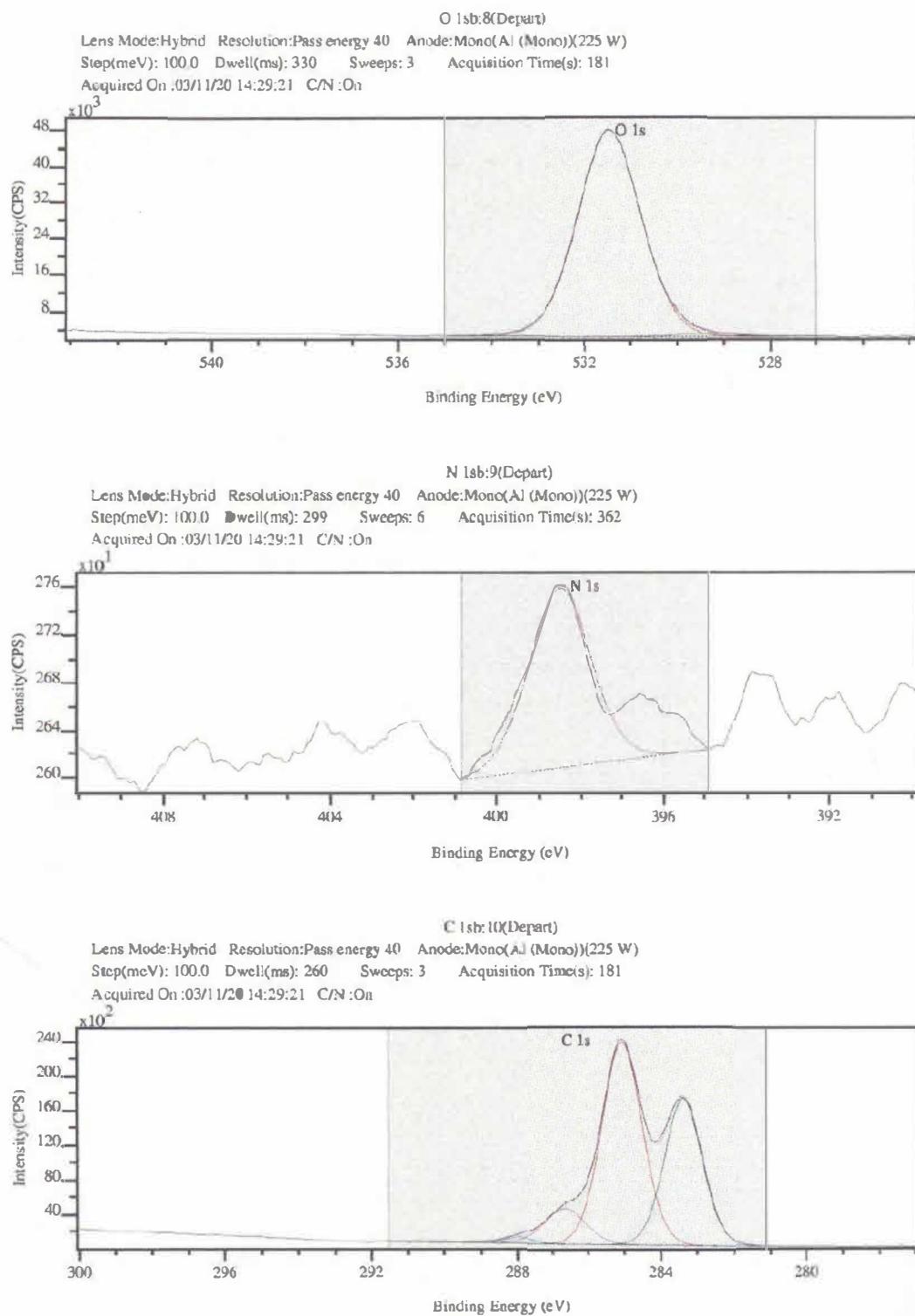
### Annexe 1

| No. Essai | Cationisation<br>(mmole/kg) | NaOH<br>(mmole/kg) | Carbonate de<br>sodium (%) | Percarbonate de<br>sodium<br>(%) |
|-----------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|
| DOE-06-01 | 262                         | 1750               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-02 | 419                         | 1000               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-03 | 262                         | 250                | 5                          | 0                                |
| DOE-06-04 | 419                         | 250                | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-05 | 105                         | 1750               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-06 | 105                         | 250                | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-07 | 419                         | 1000               | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-08 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-09 | 419                         | 1750               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-10 | 262                         | 1750               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-11 | 105                         | 1750               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-12 | 105                         | 1000               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-13 | 419                         | 1000               | 0                          | 5                                |
| DOE-06-14 | 262                         | 250                | 0                          | 10                               |
| DOE-06-15 | 419                         | 1750               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-16 | 105                         | 1750               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-17 | 262                         | 1750               | 5                          | 0                                |
| DOE-06-18 | 419                         | 1000               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-19 | 105                         | 1000               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-20 | 419                         | 250                | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-21 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-22 | 419                         | 250                | 0                          | 5                                |
| DOE-06-23 | 105                         | 250                | 0                          | 10                               |
| DOE-06-24 | 105                         | 250                | 0                          | 5                                |
| DOE-06-25 | 419                         | 1000               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-26 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-27 | 262                         | 1750               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-28 | 262                         | 1750               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-29 | 419                         | 1000               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-30 | 105                         | 1000               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-31 | 262                         | 1750               | 2,5                        | 10                               |

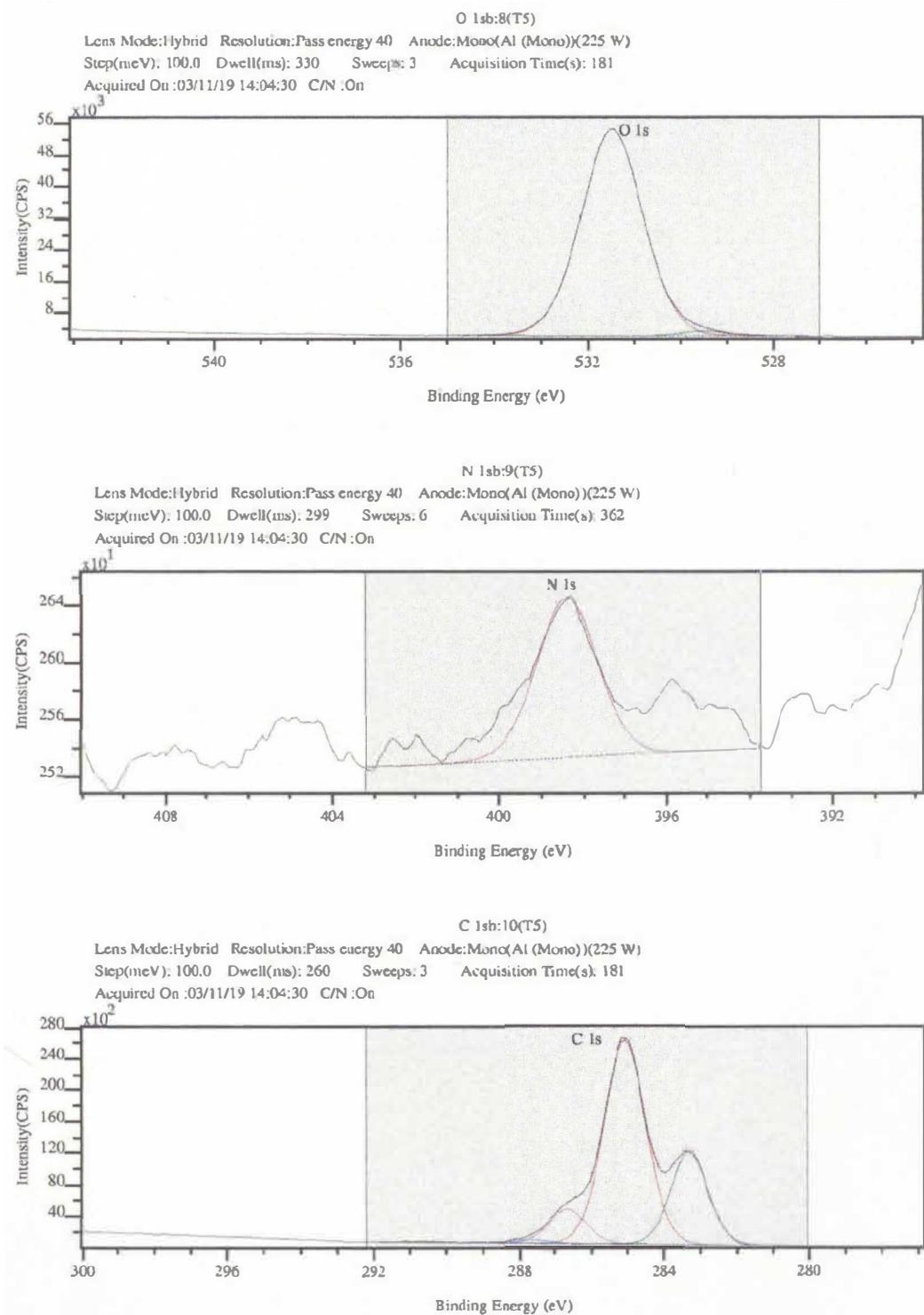
| No. Essai | Cationisation<br>(mmole/kg) | NaOH<br>(mmole/kg) | Carbonate de<br>sodium (%) | Percarbonate de<br>sodium<br>(%) |
|-----------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|
| DOE-06-32 | 262                         | 250                | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-33 | 262                         | 1000               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-34 | 262                         | 1000               | 0                          | 5                                |
| DOE-06-35 | 262                         | 1000               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-36 | 419                         | 1750               | 0                          | 5                                |
| DOE-06-37 | 105                         | 1750               | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-38 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-39 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-40 | 105                         | 250                | 5                          | 0                                |
| DOE-06-41 | 419                         | 1750               | 5                          | 0                                |
| DOE-06-42 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-43 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-44 | 419                         | 250                | 5                          | 0                                |
| DOE-06-45 | 105                         | 1750               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-46 | 419                         | 1750               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-47 | 105                         | 1750               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-48 | 419                         | 1000               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-49 | 419                         | 250                | 0                          | 0                                |
| DOE-06-50 | 105                         | 1000               | 5                          | 0                                |
| DOE-06-51 | 262                         | 250                | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-52 | 105                         | 250                | 5                          | 10                               |
| DOE-06-53 | 262                         | 1000               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-54 | 105                         | 1000               | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-55 | 105                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-56 | 419                         | 250                | 5                          | 5                                |
| DOE-06-57 | 105                         | 1000               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-58 | 105                         | 1750               | 5                          | 0                                |
| DOE-06-59 | 105                         | 1750               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-60 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-61 | 419                         | 250                | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-62 | 419                         | 1750               | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-63 | 419                         | 1750               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-64 | 105                         | 1000               | 0                          | 5                                |

| No. Essai | Cationisation<br>(mmole/kg) | NaOH<br>(mmole/kg) | Carbonate de<br>sodium (%) | Percarbonate de<br>sodium<br>(%) |
|-----------|-----------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|
| DOE-06-65 | 105                         | 1750               | 0                          | 5                                |
| DOE-06-66 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-67 | 105                         | 1000               | 0                          | 0                                |
| DOE-06-68 | 419                         | 250                | 0                          | 10                               |
| DOE-06-69 | 419                         | 1750               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-70 | 262                         | 1750               | 5                          | 5                                |
| DOE-06-71 | 105                         | 250                | 5                          | 5                                |
| DOE-06-72 | 262                         | 1000               | 0                          | 10                               |
| DOE-06-73 | 419                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-74 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-75 | 262                         | 250                | 5                          | 10                               |
| DOE-06-76 | 262                         | 250                | 0                          | 5                                |
| DOE-06-77 | 262                         | 250                | 2,5                        | 0                                |
| DOE-06-78 | 262                         | 1750               | 0                          | 5                                |
| DOE-06-79 | 105                         | 250                | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-80 | 105                         | 250                | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-81 | 262                         | 250                | 5                          | 5                                |
| DOE-06-82 | 105                         | 250                | 0                          | 0                                |
| DOE-06-83 | 419                         | 1750               | 2,5                        | 10                               |
| DOE-06-84 | 262                         | 250                | 0                          | 0                                |
| DOE-06-85 | 262                         | 1000               | 2,5                        | 5                                |
| DOE-06-86 | 419                         | 250                | 5                          | 10                               |
| DOE-06-87 | 419                         | 1000               | 5                          | 0                                |
| DOE-06-88 | 262                         | 1750               | 5                          | 10                               |
| DOE-06-89 | 262                         | 1000               | 5                          | 0                                |

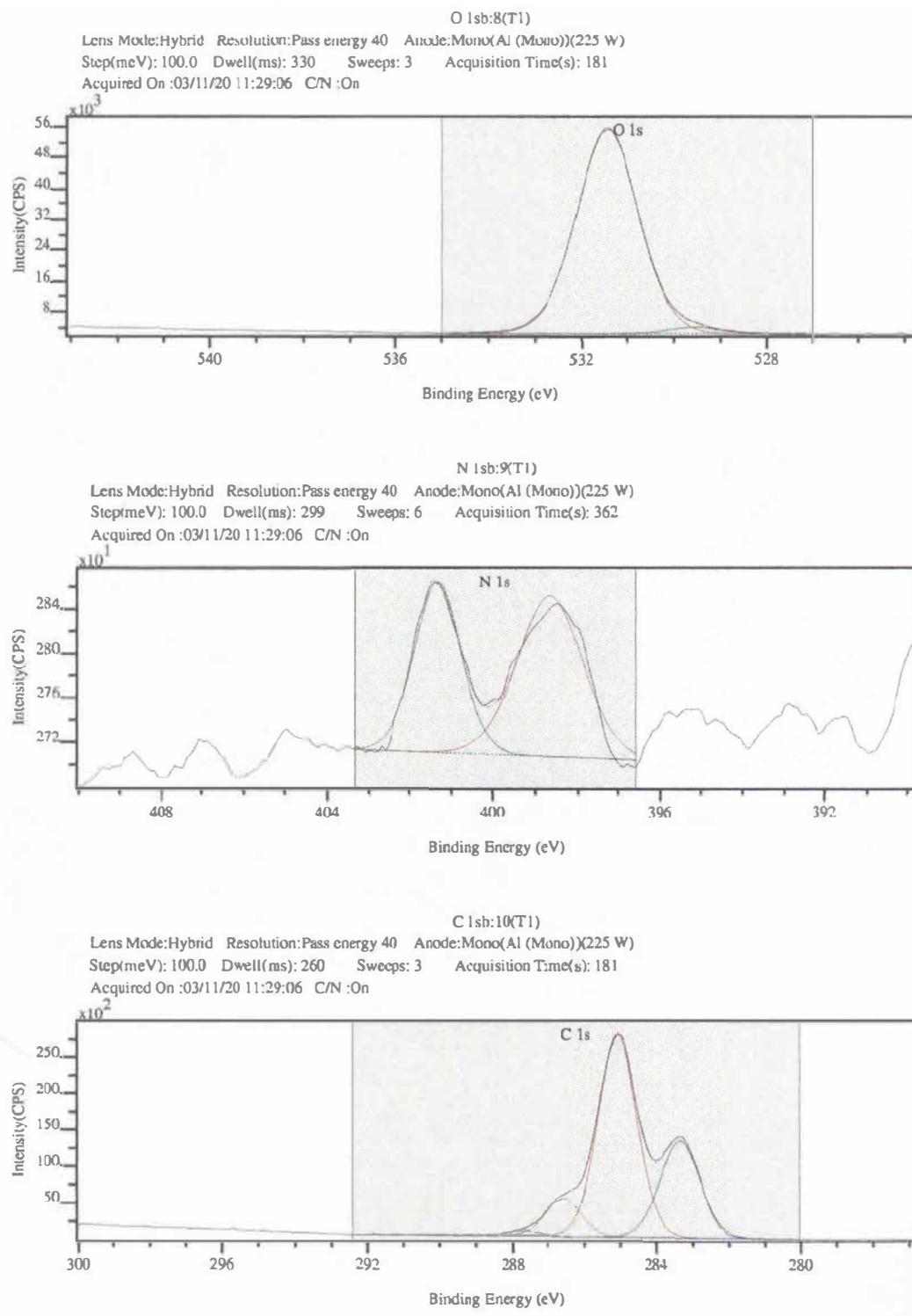
## Annexe 2



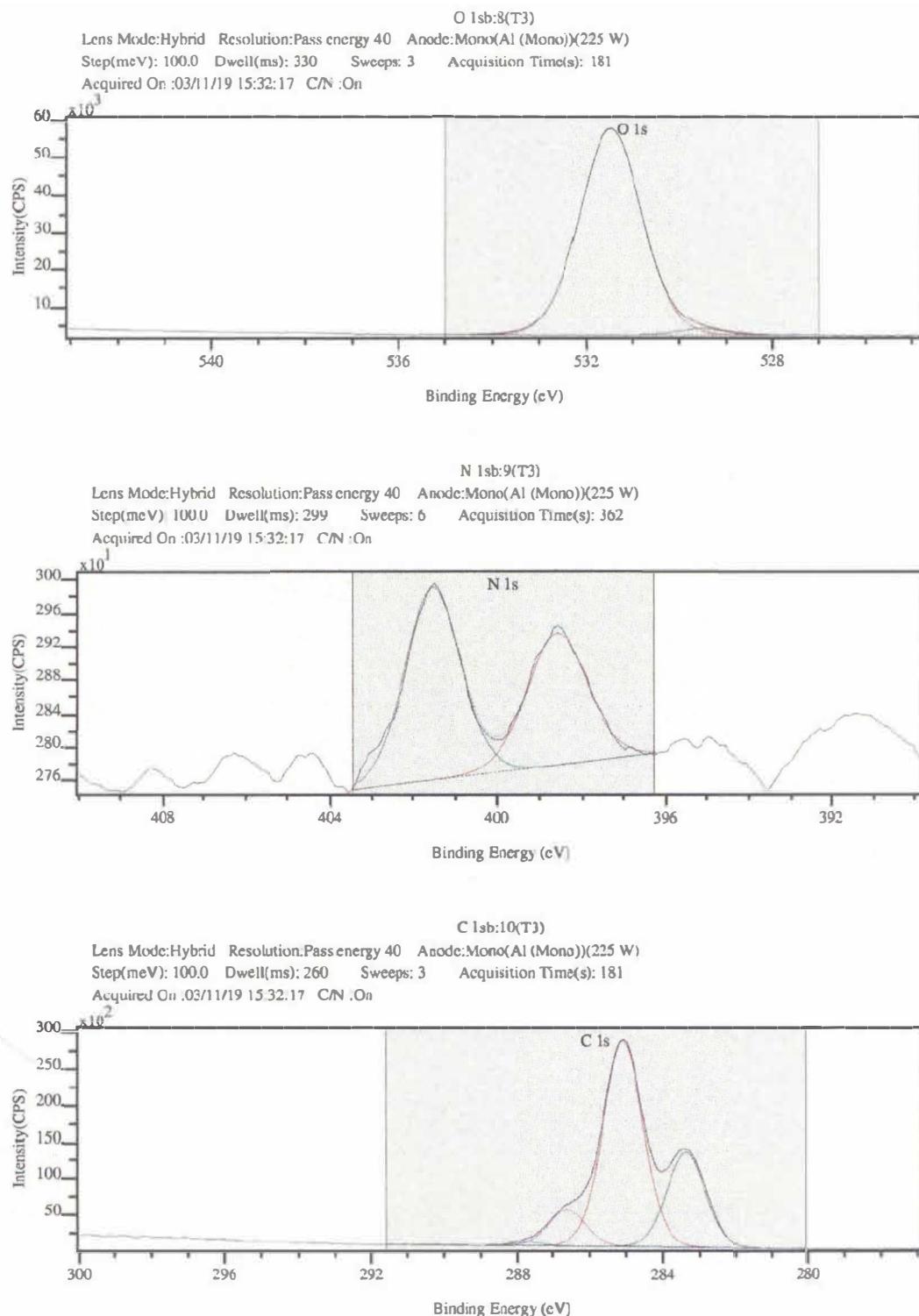
**Spectre XPS de l'essai PTM-01.**



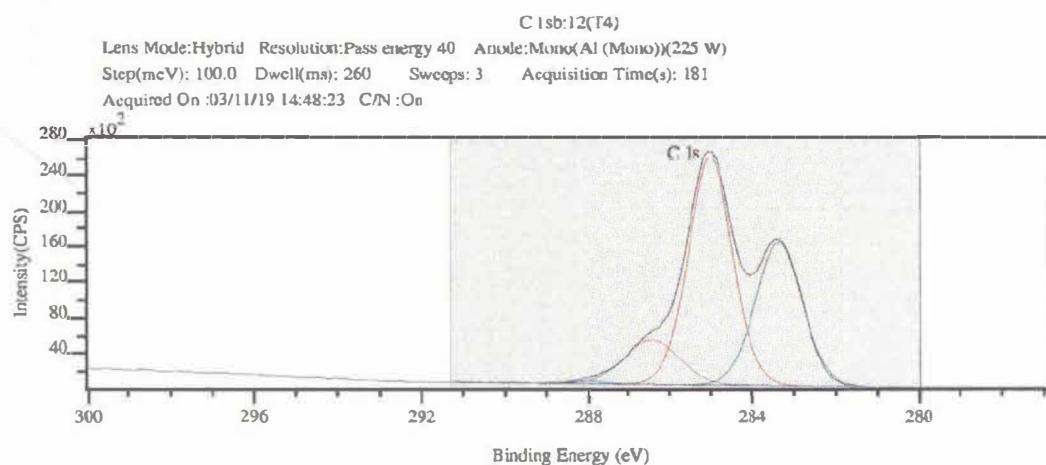
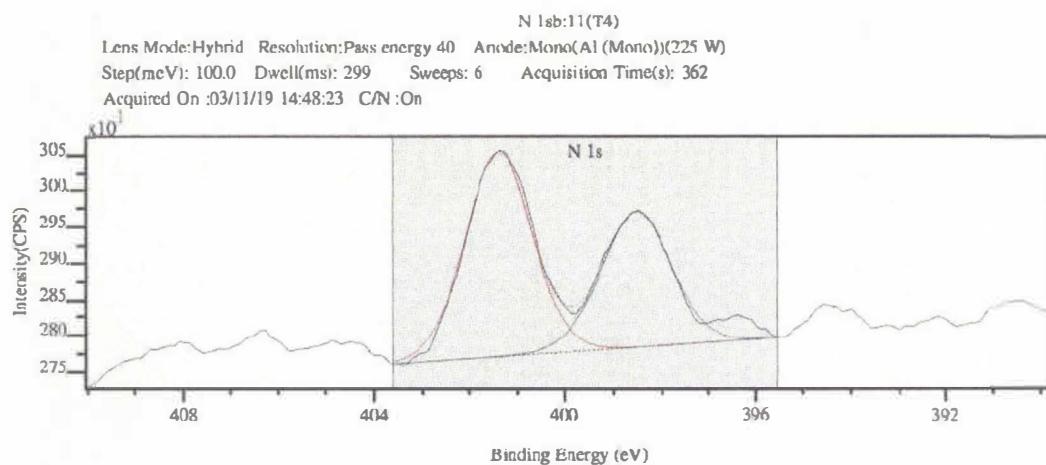
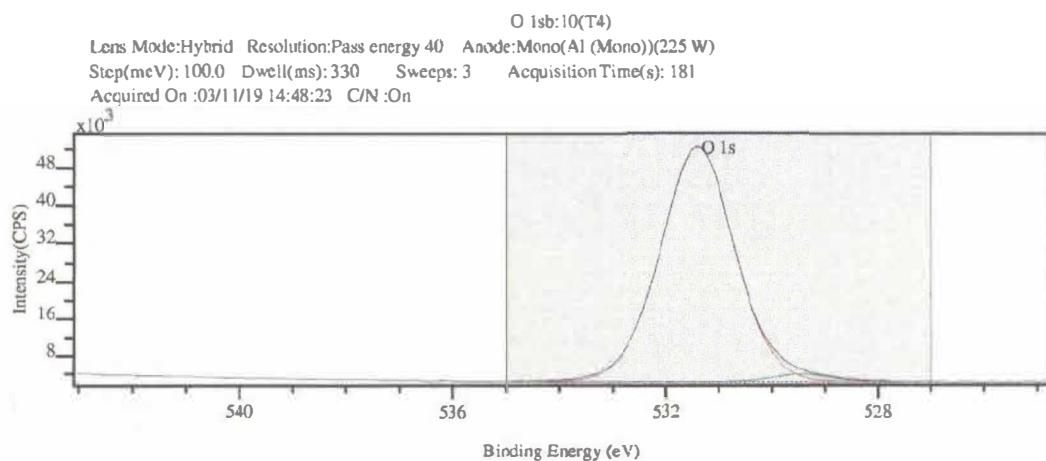
Spectre XPS de l'essai DOE-07-01.



**Spectre XPS de l'essai DOE-07-02.**



Spectre XPS de l'essai DOE-07-03.



**Spectre XPS de l'essai DOE-07-04.**

## Bibliographie

- 1- Gullichsen, J., Paulapuro, H., «Papermaking Science and Technology: Mechanical Pulping», Vol. 5, 1<sup>nd</sup> ed., Helsinski, Finlande (2000).
- 2- Wurzburg, O. B., «Modified Starches: Properties and Uses», CRC Press Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp.113-129 (1986).
- 3- Seong, H. S., Ko, S. W., «Synthesis, Application and Evaluation of Cationising Agents for Cellulosics Fibres», JSDC, 114 (4); 124-129 (1998).
- 4- Schempp, W., Kaufer, M., Krause, T., «Cationization of Pulp: Reactions and Kinetics», TAPPI Int. Dissolving Specialty Pulps Conf., pp. 171-175 (1983).
- 5- Giust, W., McLellan, F., Whiting, P. «Alkali Darkening and its Similarities to Thermal Reversion», J. Pulp Pap. Sci. 17 (3); J73-79 (1991).
- 6- Dorris, G. M., Gray, D.G., «Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). (2) Surface Composition of Mechanical Pulps», Cellulose Chem. Technol., Vol. 12, 721-734 (1978).
- 7- Gullichsen, J., Paulapuro, H., «Papermaking Science and Technology: Paper Physics», Vol. 16, 1<sup>ère</sup> ed., Helsinski, Finlande (2000).
- 8- Gess, J. M., «Retention of Fines and Fillers During Papermaking», TAPPI Press, Atlanta, p.4-5 (1998).
- 9- Gess, J. M., «Retention of Fines and Fillers During Papermaking», TAPPI Press, Atlanta, p.13-14 (1998).
- 10- Sjostrom, E., «Wood chemistry: fundamentals and applications», 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press (San Diego): p. 293 (1993.).

- 
- 11- Roberts, J. C., «Paper Chemistry», Chapman & Hall (NY); Blackie (Glasgow & London), 234 p. (1991).
  - 12- Fengel, D., Wegener, G., «Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions», Walter de Gruyter Inc. (200 Saw Mill River Rd., Hawthorne, NY 10532; or: Genthiner Str. 13, D-1000 Berlin 30): 613 p. (1984).
  - 13- Hon, D. N. S., Nobuo S., «Wood and Cellulosic Chemistry», New York:, Marcel Decker (1991).
  - 14- Siegbahn, K., Fahlman, A., Norberg, R., Hamrim, K., Hedman, J., Johansson, G., Karlson, S.E., Lindgren, I., Lindberg, B., «ESCA – Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy», Nova Acta Regiae Societatis Sci. Upsaliensis, 4 (20); 1-282 (1967).
  - 15- Einstein, A., «Heuristic Viewpoint on the Production and Conversion of Light» Ann. Physik, 17; 132-138 (1905).
  - 16- Ahmed, A., Adnot, A., Grandmaison, J. L., Kaliaguine, S., Doucet, J., «ESCA Analysis of Cellulosics Materials», Cellulose Chem. Technol., 21 (5); 483-492 (1987).
  - 17- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Mulender, G. E., «Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy», ed. Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Chapter 2 (1979).
  - 18- Dorris G., Gray D., «The Surfaces Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) I. Application to Cellulose and Lignin», Cellulose Chem. Technol., 12 (1); 9-23 (1978).
  - 19- Freudenberg, K., Neish, A.C., «Constitution and Biosynthesis of Lignin», Springer-Verlag, Berlin (1968).

- 
- 20- Laine, J., Stenius, P., Carlsson, G., Ström G., «Surface Characterization of Unbleached Kraft Pulps by Means of ESCA», *Cellulose*, 1 (2); 145-160 (1994).
  - 21- Laine, J., Stenius, P., Carlsson, G., Ström G., «The Effect of ECF and TCF Bleaching on the Surface Chemical Composition of Kraft Pulp as Determined by ESCA», *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 11 (3); 201-210 (1996).
  - 22- Gouy G., «Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte», *J. Phys. Radiu*, 9; 457-467 (1910).
  - 23- Gouy G., «Electrocapillarity Functions», *Ann. Phys.*, Series 9 (7); 129-184 (1917).
  - 24- Chapman, L., «A Contribution to the Theory of Electrocapillarity», *Philosophical Magazine*, Series 6 (25); 475-481 (1913).
  - 25- Stern, O., «The Theory of the Electrolytic Double-Layer», *Elektrochemie ind Angewandte Physikalische Chemie*, 30; 508-516 (1924).
  - 26- Ravina, L., «Everything you Want to Know about Coagulation & Flocculation», Zeta-Meter Inc., 4<sup>th</sup> edition (1993).
  - 27- Derjaguin B. V., Landau L., Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Soils and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes», *Acta Physiochem. URSSR*, 14 ; 633 (1941).
  - 28- Verwey, E. J., Overbeek J. T. G., «Theory of the Stability of Lyophobic Colloids», Elsevier, New York (1948).
  - 29- Carre B., «Contribution to a Better Understanding of the Retention and Flocculation Mechanism Occurring during Papermaking», Doctoral thesis, Polytechnics National Institute of Grenoble, France (1992).
  - 30- Gullichsen, J., Paulapuro, H., «Papermaking Science and Technology: Papermaking Chemistry», Vol. 4, 1<sup>ère</sup> ed., Helsinski, Finlande (2000).

- 
- 31- Uwatoko, T., «Cationic Pulps», Kagaku Kogyo 25 (3); 360-363 (1974).
  - 32- Kaufer, M., Krause, T., Schempp, W., «Preparation of Cationic Pulps», Papier 34 (12); 575-579 (1980).
  - 33- McKelvey, J. B., Benerito, R. R, «Epichlorohydrin-Triethanolamine Reaction in the Preparation of Quaternary Cellulose Anion Exchangers», J. Appl. Polymer Sci. 11 (9); 1693-1701 (1967).
  - 34- Gess, J. M., Harding, M. J., Gaines, R. C., «Method for Preparation of Cationic Cellulose», Weyerhaeuser Co. (United States), Can. pat. 1,249,584, (Jan. 1989).
  - 35- Gruber, E., Granzow, C., Ott, T., «Cationization of Cellulose Fibers in View of Applications in the Paper Industry», Book of the 212<sup>th</sup> ACS National Meeting, Orlando (1997).
  - 36- Leary, G., Giampaolo, D., «The Darkening of TMP and BTMP During Peroxide Bleaching», J. Pulp Pap. Sci. 25 (4); J141-143 (1999).
  - 37- Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp Bleaching-Principles and Practice», TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp 97-100 (1996).
  - 38- Cotton, E. A., Wilkinson, G., «Advanced Inorganic Chemistry», 4<sup>th</sup>ed., Wiley-Interscience, New York, p.535 (1980).
  - 39- Dence, C. W., Reeve, D. W., «Pulp Bleaching-Principles and Practice», TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, pp 468 (1996).
  - 40- Moldenius, S., «Some Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulps», Ph D. diss., Royal Institute of Technology, Depart. of Cellulose Techn., Stockholm, Sweden, p. 3 (1983).

- 
- 41- Leduc, C., Garceau, M., Daneault, C., Robert, S., «Bleaching of Mechanical Pulp with Sodium Percarbonate and Amineborane – Bleaching Response and Brightness Stability», *J. Pulp Paper Sci.*, 28 (5); 171–175 (2002).
  - 42- Statgraphics for Windows 4.1, Statistical graphics corp. (1994).
  - 43- JMP version 5.0.1a, SAS institute (2002).
  - 44- Britt, K. W. «Mechanisms of Retention During Paper Formation», *Tappi Journal* 56 (10); 46-49 (1973).