

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

UTILISATION D'AGENTS FLUORESCENTS COMME INHIBITEURS

DE RÉVERSION PHOTOCHEMIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS

PAR

PHILIPPE MARTIN

NOVEMBRE 2000

7661

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

Depuis toujours, l'homme a cherché de nouveaux moyens pour conserver ses pensées par écrit. Que ce soit par des fresques peintes sur les murs des cavernes ou imprimé sur du papier, la conservation de ces informations ou de ces récits a toujours été d'une grande importance. Bien sûr, plusieurs moyens ont été employés dans ce but avant d'en arriver au papier que l'on connaît aujourd'hui. C'est en 1838, à Halifax, que Charles Fennerty fabriqua la première pâte à papier à partir de bois. Au fil des années, d'autres moyens de conservation de l'information écrite tel les films ou l'informatique ont vu le jour. Cependant, aucun n'a su jusqu'à maintenant éliminer le support papier qui, dans certains cas, est le seul moyen légal de présenter de l'information. Cela nous porte à croire que le papier a et aura encore une importance marquée dans notre société moderne. Il ne suffit qu'à l'industrie à rester à la fine pointe et surtout à l'écoute des besoins du marché.

De nos jours, le papier est presque exclusivement fabriqué à partir de pâtes de bois, à l'exception de certains papiers de grades spéciaux. Les méthodes de mise en pâte et de fabrication du papier ont certes évoluées au fil des années mais la matière première reste toujours la même. De nos jours, certaines contraintes environnementales, économiques ou de nouvelles demandes des consommateurs ont amené les industries papetières à changer leur façon de faire. Elles doivent donc produire du papier de meilleure qualité et à moindre coût selon les besoins des clients.

La protection de l'environnement fait maintenant partie intégrante de notre mode de vie et l'industrie papetière n'y échappe pas. Certains pays importateurs de papier exigent maintenant que les produits papetiers contiennent un certain pourcentage de fibres recyclées ou qu'ils soient fabriqués sans utiliser de chlore élémentaire dans le blanchiment. Ces exigences ont amené les producteurs de papiers à concentrer leur efforts à valoriser les pâtes à haut rendement. Ces pâtes, d'où leur nom, conservent la presque totalité de la matière première et minimisent l'utilisation de produits chimiques lors de la mise en pâte. Cependant, elles ont l'inconvénient de s'altérer rapidement à la lumière et le jaunissement résultant limite leur utilisation à des produits de courte durée de vie. Le présent

projet porte donc sur l'exploration de différentes avenues possibles menant à l'augmentation de la stabilité de blancheur des pâtes à haut rendement. Il a été démontré par le passé que certains composés peuvent ralentir le jaunissement. Il serait donc envisageable, en modifiant les paramètres d'utilisation de ces composés d'améliorer leur efficacité comme inhibiteurs de réversion photochimique. Ces travaux font suite à ceux entrepris par M. Steve Bourgoing dans le cadre de son projet de maîtrise en chimie.

Remerciements

J'aimerais profiter de l'occasion pour remercier mon directeur de recherche, le Docteur Sylvain Robert, professeur au département de chimie-biologie, directeur des études de cycles supérieurs en sciences des pâtes et papiers et chercheur au Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour son professionnalisme, sa grande disponibilité et ses précieux conseils.

Je tiens également à remercier tout le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers et tout particulièrement les étudiants et stagiaires avec qui j'ai eu le plaisir de travailler soit: Steve Bourgoing, Éric Leclerc et Clément Toussaint. Un merci tout particulier au CRSNG pour le financement du projet ainsi qu'à Clariant Canada et Eastern Color & Chemicals pour les composés chimiques utilisés lors de la réalisation de ce projet.

Résumé

Ce n'est pas d'aujourd'hui que l'homme cherche à conserver ou communiquer ses pensées, ses réalisations ou ses volontés par écrit. Des premières fresques sur les murs de caverne au papier d'aujourd'hui, il s'en est écoulé du temps. C'est en 1838 que Charles Fenerty, un canadien de Halifax, fabriqua la première pâte à papier à partir de bois. Avec l'arrivée de la micro-informatique et des ordinateurs personnels, on a longtemps craint une chute de la consommation de papier, mais il n'en fut rien. Le consommateur préfère encore lire une version imprimée d'un journal ou d'une revue que de la consulter sur l'écran de son ordinateur personnel. Cela nous porte à croire que le papier est, et sera encore longtemps, important dans notre société moderne. L'industrie du papier se porte donc encore bien, malgré les avènements technologiques.

Aujourd'hui, c'est le bois qui sert presque exclusivement à fabriquer le papier, mis à part quelques exceptions pour des papiers de grades très spéciaux. Avec le temps, les méthodes de fabrication de papier à partir de bois se sont perfectionnées et ont remplacées toutes les autres façons de faire. Maintenant, dû au revirement écologique et aux contraintes économiques que notre société vit, une importante quantité de producteurs de pâtes et papiers ont changé leur façon de faire. Le marché du papier est en constante évolution, la compétition est féroce, les consommateurs sont de plus en plus exigeant et veulent sans cesse le meilleur rapport qualité prix. Donc, l'industrie se doit d'être performante et ce, à moindre coût.

De plus, le nouveau courant environnemental qui s'étend à l'échelle de la planète a fait naître un grand nombre de normes qui ont changé les règles du jeu. Certains pays qui achètent notre papier exigent par exemple qu'il contienne certains pourcentage de fibres recyclées ou qu'il soit exempt de résidus chlorés. L'industrie se doit de favoriser les procédés de mise en pâte et de fabrication du papier les plus économiques et les moins polluant possible. Une des façons les plus économiques de fabriquer du papier est sûrement à partir de pâtes à haut rendement (PHR). Comme l'indique son nom, c'est un procédé

qui minimise l'utilisation de produits chimiques, ce qui en fait un procédé des plus propres.

Mais, les pâtes à haut rendement sont limitées dans leurs utilisations à cause de leur faible stabilité de blancheur. En effet, elles ont tendance à jaunir rapidement à la lumière du soleil. Il devient donc intéressant d'étudier l'effet de l'application de divers agents fluorescents en surface de feuilles produites à partir de pâte à haut rendement. Il est possible que de tels produits puissent avoir un effet bénéfique sur la stabilité de blancheur. À la lumière des résultats obtenus suite à l'étude de divers produits commerciaux, nous devrions être en mesure de dire si, cette voie de protection s'avère suffisamment efficace pour étendre l'utilisation de pâte à haut rendement à d'autres usages que ceux qui lui sont réservés actuellement.

Mots Clés

Réversion, jaunissement, inhibition, photochimie, fluorescence, FWA, triazines, pâtes à haut rendement, acide diaminostilbènedisulphonique

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Mots Clés.....	vi
Table des Matières	vii
Liste des Figures.....	x
Liste des Tableaux.....	xii
Liste des Équations	xiii
Liste des Abréviations.....	xiv
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Du bois au papier	1
1.2 La valorisation des PHRs, une nécessité.....	2
1.3 Les problèmes rencontrés.....	3
1.4 La lignine	4
1.5 Les chromophores les plus importants.....	5
1.6 L'objectif du projet.....	12
1.7 L'intérêt grandissant pour les pâtes à haut rendement.....	12
Chapitre 2 - Théorie	14
2.1 La fluorescence	14
2.2 Les qualités d'un bon agent fluorescent	16
2.2.1 Définition.....	16
2.2.2 Propriétés	17
2.3 Une utilisation simple et efficace.....	17

2.4	Les particules minérales ultra fines: une autre avenue?	18
Chapitre 3 - Matériel et méthodes		19
3.1	Les agents fluorescents utilisés	19
3.2	Combinaison d'un agent fluorescent avec un antioxydant	22
3.3	Les méthodes spectroscopiques	23
3.3.1	Les méthodes traditionnelles	23
3.3.2	La sphère intégrante	23
3.3.3	Notions essentielles sur la théorie de Kubelka et Munk:	26
3.3.4	Précisions sur la théorie de Kubelka-Munk	28
3.4	Fabrication des échantillons	29
3.4.1	La pâte utilisée	29
3.4.2	Traitement de la pâte au DTPA	29
3.4.3	Technique des feuilles minces	30
3.4.4	Préparation de la suspension	30
3.4.5	Fabrication des feuilles minces	31
3.4.5.1	Matériel	31
3.4.5.2	Pressage	31
3.4.5.3	Séchage	32
3.4.6	Préparation des échantillons en vue de l'étude spectroscopique	32
3.4.6.1	Trempe et pulvérisation des feuilles minces à l'aide d'agents fluorescents	32
3.4.6.2	L'analyse spectroscopique	33
3.5	Analyses spectrofluorimétriques	40
3.5.1	Tests de résistance des FWA	40
3.6	Utilisation de particules minérales ultra fines	41
Chapitre 4 - Résultats		42
4.1	Résultat de l'étude cinétique réalisée par spectroscopie de réflectance UV-Visible	42
4.1.1	Pourcentage d'agent utilisé pour l'expérimentation	43
4.1.2	Longueur d'onde maximale d'absorption des agents	44
4.1.3	Résultats des courbes cinétiques	45

4.2	Résultats des analyses spectrofluorimétriques.....	50
4.2.1	Tests de résistance aux UV	50
4.3	Résultat de l'étude cinétique réalisée par spectroscopie de réflectance UV-Visible pour le système FWA - Antioxydant.....	53
4.4	Effet de l'application des agents sur la coloration du papier.....	55
4.5	Résultats de couchage avec les particules ultra fines de TiO_2	56
Chapitre 5 - Discussion		58
Chapitre 6 - Conclusions.....		65
Bibliographie.....		67
Annexes.....		71

Liste des Figures

Figure 1-1	Structure modèle pour la lignine de bois mou.	2
Figure 1-2	Transitions électroniques possibles dans une molécule	4
Figure 1-3	Principaux groupements colorés dans le papier	5
Figure 1-4	Formation du radical phénoxy.....	7
Figure 1-5	Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet).....	8
Figure 1-6	Rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique	9
Figure 1-7	Rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4.....	10
Figure 1-8	Réactions d'oxydo-réduction des <i>p</i> -quinones et des hydroquinones	11
Figure 2-1	Diagramme d'énergie de Jablonski (système photoluminescent)	15
Figure 2-2	Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution.....	16
Figure 3-1	Structure de base de nos agents fluorescents dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulphonique.....	19
Figure 3-2	Structure de la molécule UQTR-3.....	22
Figure 3-3	Atténuation d'une radiation monochromatique	24
Figure 3-4	Le papier, un matériel opaque et diffusant	25
Figure 3-5	Schéma du trajet optique de la sphère intégrante	25
Figure 3-6	Spectre de transmittance pour le contrôle au $t=0$	35
Figure 3-7	Variation du k vs la longueur d'onde pour le contrôle	36
Figure 3-8	Δk vs longueur d'onde pour les différents temps d'irradiation	37
Figure 3-9	Cinétiques d'apparition des chromophores.....	38
Figure 4-1	Courbes cinétiques de comparaison des contrôles des différentes expériences.....	43
Figure 4-2	Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés	46
Figure 4-3	Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 1 mois de réversion	48
Figure 4-4	Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 6 mois de réversion	49

Figure 4-5	Variation de l'intensité de fluorescence par rapport à la longueur d'onde	50
Figure 4-6	Variation de l'intensité de fluorescence par rapport au temps suite à une irradiation UV	51
Figure 4-7	Pourcentage de perte de fluorescence après 1 mois d'irradiation UV	52
Figure 4-8	Pourcentage de perte de fluorescence après 6 mois d'irradiation UV	52
Figure 4-9	Cinétiques d'apparition des chromophores pour le système FWA – Antioxydant.	54
Figure 4-10	Effet de l'application des produits sur la coloration du papier	55
Figure 4-11	Profil granulométrique des échantillons de TiO_2	57

Liste des Tableaux

Tableau 1-1	Potentiel de consommation de PCTM estimé en fonction de la stabilité de blancheur qu'elles présentent (en millions de tonnes par année).....	13
Tableau 3-1	Structures des autres agents fluorescents utilisés.....	21
Tableau 3-2	Temps de réversion dans le réacteur photochimique	34
Tableau 3-3	Temps d'irradiation UV pour les mesures de fluorescence	40
Tableau 3-4	Propriétés physiques des produits utilisés.....	41
Tableau 4-1	Pourcentages utilisés pour chacun des produits	44
Tableau 4-2	Longueur d'onde maximale d'absorption des chromophores selon l'agent utilisé	45
Tableau 4-3	Paramètres de l'équation cinétique (3-7) pour chaque FWA.....	47
Tableau 4-4	Longueurs d'onde d'absorption maximales pour les différents produits.....	53
Tableau 5-1	Résumé des résultats expérimentaux	58
Tableau 5-2	Classement relatif des FWA utilisés	59
Tableau 5-3	Substituants utilisés pour étudier l'effet du degré de sulfonation.....	61

Liste des Équations

$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot b \cdot c$	Équation 3-1 24
$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty$	Équation 3-2 26
$k_\lambda = 2\varepsilon_\lambda c$	Équation 3-3 26
$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right]$	Équation 3-4 27
$R_\infty + \frac{1}{R_\infty} = \frac{R_0 - R_B + R_W}{R_W R_0} + R_B$	Équation 3-5 28
$\Delta k = S_i f(R_\infty)_i - S_t f(R_\infty)_t$	Équation 3-6 28
$k_t = k_\infty + A_1 e^{-c_1 t} + A_2 e^{-c_2 t}$	Équation 3-7 38
$\% \text{ de réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{contrôle}}} \times 100 \right)$	Équation 4-1 47
$\% \text{ de perte} = \left(\frac{\text{Int}_0 - \text{Int}_t}{\text{Int}_0} \right) \times 100$	Équation 4-2 51

Liste des Abréviations

A	Absorbance
ACPP	Association Canadienne de Pâte et Papier
b	Parcours optique en cm
c	Concentration
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
Ctrl.	Contrôle
DTPA	Diéthylènetriaminepentaacétate de sodium
FWA	"Fluorescent Whitening Agent"
h ν	Photon
ISO	International Standard Organisation
k	Coefficient d'absorption de la lumière
λ	Longueur d'onde
MWL	"Milled wood lignin", i.e. lignine de Björkman
nm	Nanomètre ou 10 ⁻⁹ mètre
ns	Nanoseconde ou 10 ⁻⁹ seconde
P	Puissance du faisceau émergeant
P ₀	Puissance du faisceau incident
PCTM	Pâte chimicothermomécanique
PHR	Pâte à haut rendement
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PTM	Pâte thermomécanique
R _∞	Réflectance mesurée
R ₀	Réflectivité sur fond noir
R _B	Réflectivité sur fond blanc
R _D	Réflectance diffuse
R _S	Réflectance spéculaire
S	Coefficient de diffusion de la lumière
UV	Ultraviolet
Δk	Variation du coefficient d'absorption de la lumière

Chapitre 1 - Introduction

Comme on le sait, depuis la découverte de la fabrication du papier à partir de pâtes de bois par Fennerty [1], l'industrie papetière se doit de produire des produits de meilleures qualités à un coût inférieur afin de demeurer concurrentielle. Dans cette optique, la valorisation des pâtes à haut rendement (PHR) est une avenue intéressante et réaliste. Avec toutes les améliorations apportées aux procédés de mise en pâte, il est maintenant possible d'obtenir des pâtes chimicothermomécaniques (PCTM) qui ont des propriétés physiques suffisamment proches de celles des pâtes chimiques. Il serait donc pensable de substituer une partie de la pâte chimique par une PCTM dans certains produits. Toutefois, les PHR ont une faible stabilité de blancheur et cette caractéristique empêche, pour le moment, d'étendre la plage d'utilisation de telles pâtes. Afin d'expliquer ce phénomène, regardons les différents procédés de mise en pâte.

1.1 Du bois au papier

Le bois est constitué de trois éléments principaux, la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Quelque soit le procédé de mise en pâte utilisé, on retrouve ces trois éléments en plus ou moins grandes quantités dans le papier. Industriellement, on dénombre deux grandes méthodes de mise en pâte: soit un procédé chimique et un procédé mécanique. Évidemment, il est possible de les combiner pour obtenir diverses variantes. Les moyens physiques comme chimiques sont mis en œuvre pour réussir à séparer les fibres du bois les unes des autres. Dans les pâtes chimiques, on utilise des agents chimiques pour éliminer la lignine et ainsi favoriser la séparation des fibres. La lignine est, en quelque sorte, la colle qui assemble les fibres et donne de la rigidité aux végétaux, supérieurs.

En fait la lignine est un haut polymère à caractère aromatique, non polyholosique, dont le motif fondamental élémentaire est l'unité phénylpropane. Elle est sensible à divers types d'agents chimiques et présente un point de ramollissement vers 180°C. La figure 1-1 présente une structure modèle de lignine de bois mous [2].

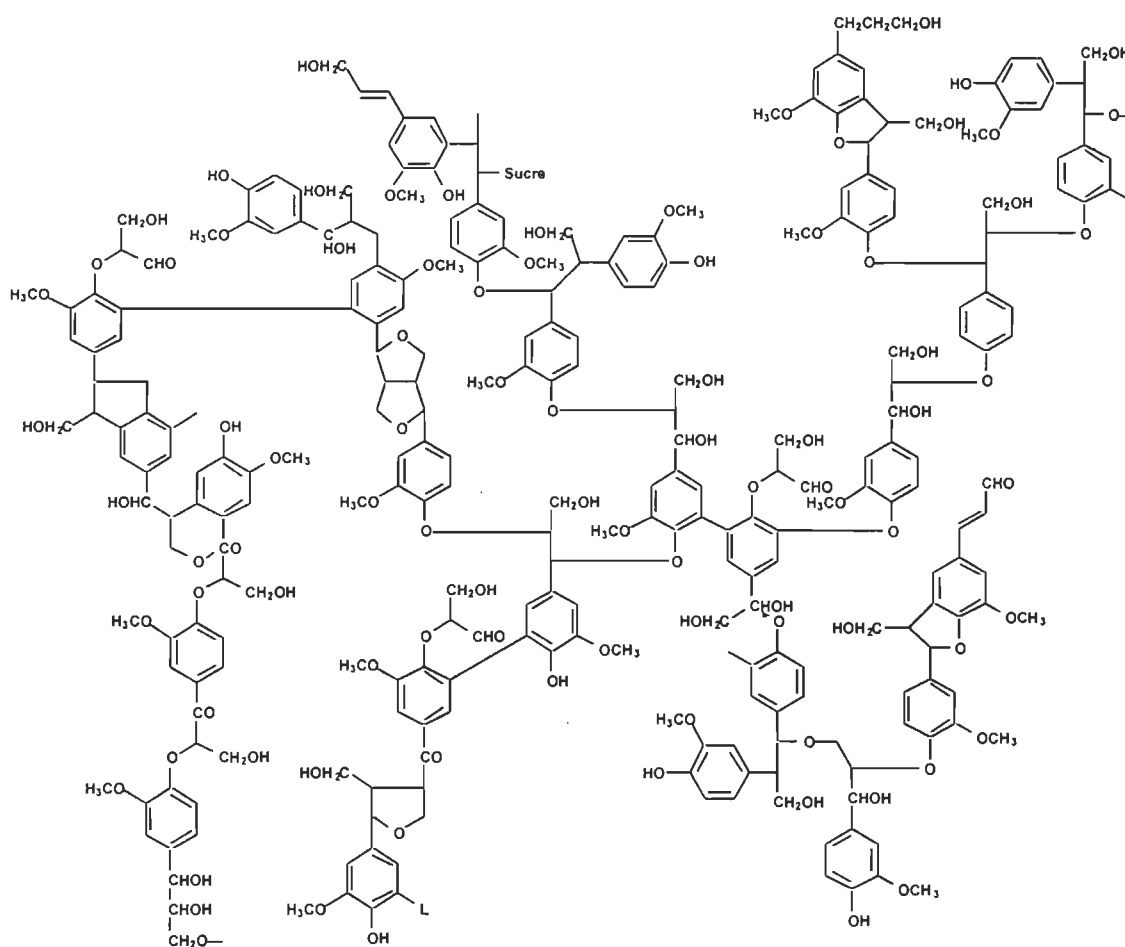


Figure 1-1 Structure modèle pour la lignine de bois mou.

1.2 La valorisation des PHRs, une nécessité

La méthode la moins coûteuse et une des moins polluantes de fabriquer du papier est sûrement à partir de PHR. Dans ce procédé de mise en pâte, la lignine n'est pas dissoute mais plutôt ramollie par traitement à la chaleur ou par certains agents chimiques. La séparation des fibres se fait ensuite à l'aide d'un défibreux mécanique. Il en résulte donc une économie de matière première importante, par rapport aux procédés de mise en pâte chimique, car pour un même tonnage de bois au départ, on obtient de 15 à 35% de plus de rendement par le seul fait de conserver la lignine. Du même coup, on réduit le risque de problèmes environnementaux potentiels du fait que peu de produits chimiques nocifs sont utilisés pour dissoudre la lignine. D'autres éléments sont à considérer si l'on observe les différences entre les pâtes chimiques et les pâtes mécaniques [3]:

1. En plus du problème important de perte de matières premières, il faut également considérer les coûts énormes et grandissants associés aux systèmes de récupération des usines de pâtes kraft. Ils contribuent autant, sinon plus, aux coûts de fabrication des pâtes.
2. Bien que les installations requises pour fabriquer des pâtes mécaniques soient moins coûteuses, les coûts d'opération des raffineurs utilisés dans de telles usines sont très importants. Au Canada, le faible coût de l'énergie électrique explique en partie la popularité de ce procédé de mise en pâte.
3. Il n'y a pas que le côté économique qui guide l'industrie vers une utilisation accrue des pâtes mécaniques. Celles-ci ont un bouffant, une opacité et des propriétés optiques et d'imprimabilité intéressantes pour les usines de papiers de grades supérieurs et à haute valeur ajoutée.

1.3 Les problèmes rencontrés

Malgré les économies engendrées dans le procédé de mise en pâte ou au niveau de la conservation de la matière première, l'utilisation des PHR est toujours restreinte à la production de produits imprimés à courte durée de vie. Ce phénomène s'explique parce que, comme mentionné dans l'introduction, les PHR sont peu résistantes à la réversion de blancheur. Le papier fabriqué avec ce type de pâte tend à devenir jaune avec le temps et ce assez rapidement. Cette caractéristique indésirable est principalement due à la grande quantité de lignine contenue dans la pâte [4].

Dans ce travail, l'objectif est de développer une méthode permettant de diminuer le niveau de réversion de blancheur sur les PHR, plus particulièrement sur une pâte thermomécanique (PTM). Le phénomène de réversion survient lorsque le papier est exposé à quelques facteurs dont les deux principaux sont:

- La température, qui peut engendrer des pertes de blancheur de l'ordre de 5 points ISO [4].

- La lumière, qui peut engendrer une perte jusqu'à 30 points ISO [4].

C'est sur cette réversion due à l'exposition à la lumière que nous allons travailler afin de diminuer son importance.

1.4 La lignine

Le jaunissement du papier est dû en grande majorité à la présence de lignine et plus spécialement aux nombreux groupements sensibles à la lumière qu'elle contient. Il a été établi que tous les composés organiques sont aptes à absorber les radiations électromagnétiques car ceux-ci contiennent des électrons de valence pouvant être excités à des niveaux électroniques supérieurs. Par contre, seules certaines molécules contiennent des électrons de valence avec des énergies de valence suffisamment basses pour être excitées par des longueurs d'ondes du visible ou de l'ultraviolet.

Il est connu qu'il existe trois types d'orbitales moléculaires différentes (σ , n , et π) qui donne lieu à quatre types de transitions électroniques comme on peut le voir sur la Figure 1-2 [5].

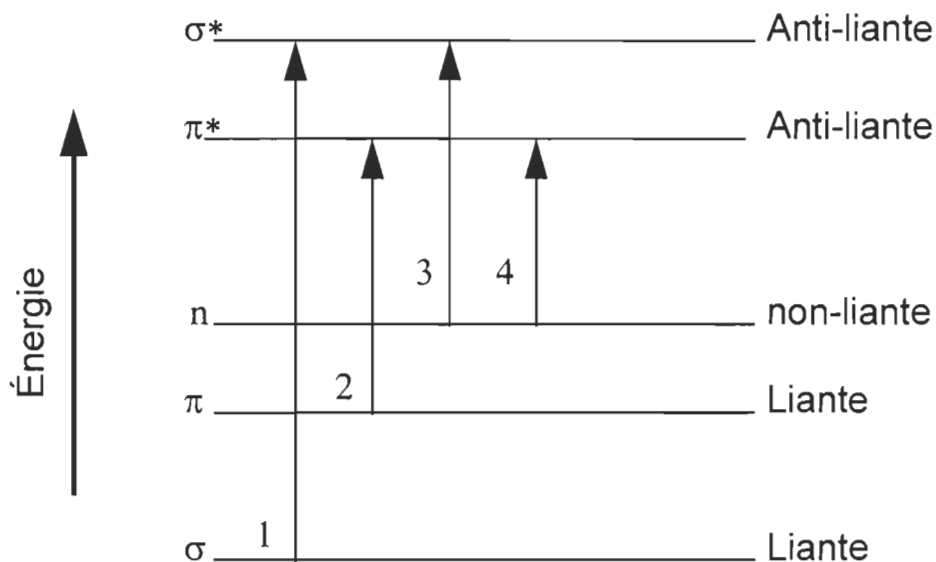


Figure 1-2 Transitions électroniques possibles dans une molécule

Seules les transitions 2 et 4 c'est à dire, $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sont suffisamment peu énergétiques pour avoir lieu en milieu naturel. Les transitions 1 et 3 nécessitant un grand apport d'énergie, il est improbable de les rencontrer dans des conditions normales d'observation. L'absorption d'énergie de photons appartenant aux domaines du visible et de l'ultraviolet est donc limitée à quelques groupements fonctionnels qui présentent des transitions électroniques de types $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces groupements sont appelés groupements chromophores [5]. Dans la lignine, les principaux groupements responsables de la sensibilité à la lumière sont les groupements carbonyles, phénoliques, les quinones ainsi que les doubles liaisons conjuguées. Ce sont ces groupements qui, en absorbant les photons du proche ultraviolet, forment les radicaux qui sont la cause de la génération de substances colorées dans le papier [6].

1.5 Les chromophores les plus importants

Il y a plusieurs substances colorées dans le papier et parmi les plus importantes, on retrouve par exemple la coniféraldéhyde et les stilbènes (Figure 1-3) [21]:

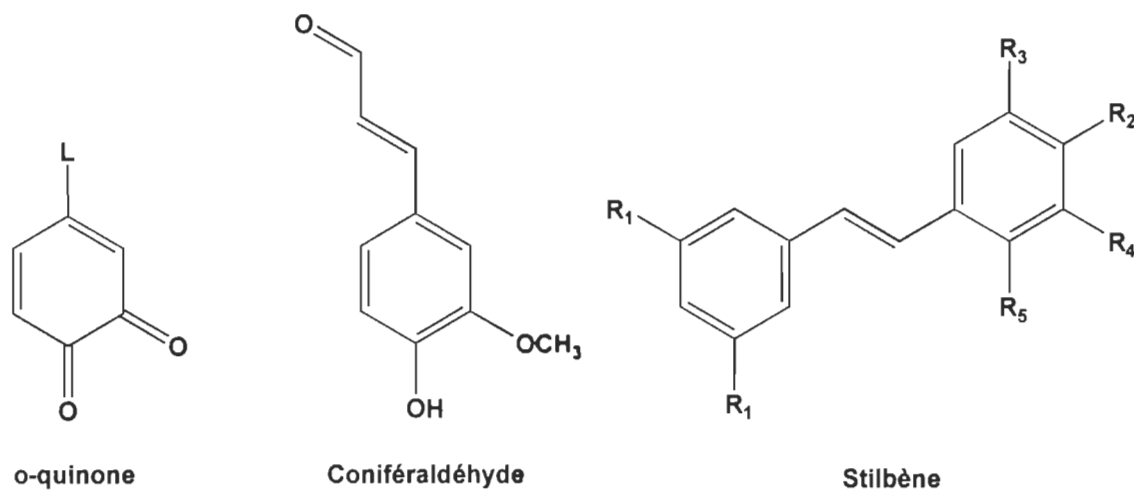


Figure 1-3 Principaux groupements colorés dans le papier

Les stilbènes sont principalement formés suite au blanchiment avec le peroxyde [6,7]. Cependant, une seule étude a prouvé la présence de stilbènes dans une pâte de bois mou blanchie [8]. D'autres études ne sont pas arrivées aux mêmes conclusions ce qui rend moins certaine la présence de stilbènes dans la pâte [9,10]. Les chromophores les plus importants que l'on retrouve dans le papier sont sans aucun doute les o-quinones. Celles-

ci comptent pour environ 75% des groupements colorés de la lignine après réversion photochimique [11]. Les *o*-quinones sont formées dans la lignine suite à des réactions photochimiques comme on peut le voir dans les mécanismes proposés dans la littérature.

Quoique la formation des *o*-quinones ne soit pas encore complètement élucidée, plusieurs synthèses sont proposées et elles sont présentées en détail dans les Figure 1-4, Figure 1-5, Figure 1-6, Figure 1-7 et Figure 1-8 qui suivent.

Fait important à noter, les *o*-quinones, après leur formation, ont un effet de catalyse sur le processus de jaunissement. Elles absorbent l'énergie lumineuse et peuvent la transmettre à une molécule voisine qui à son tour, peut se transformer en *o*-quinone. Il a été démontré que le groupement carbonyle et les groupements phénoxyyles jouent un rôle important dans la réversion photochimique. Ils ne forment pas directement de chromophores mais agissent comme « catalyseur » ou « sensibilisateur » [12].

Jusqu'à maintenant quelques mécanismes ont été identifiés comme responsables de la formation des *o*-quinones:

- 1) L'absorption directe de la radiation U. V par le groupement phénolique sur le cycle pour former un radical phénoxy [13]

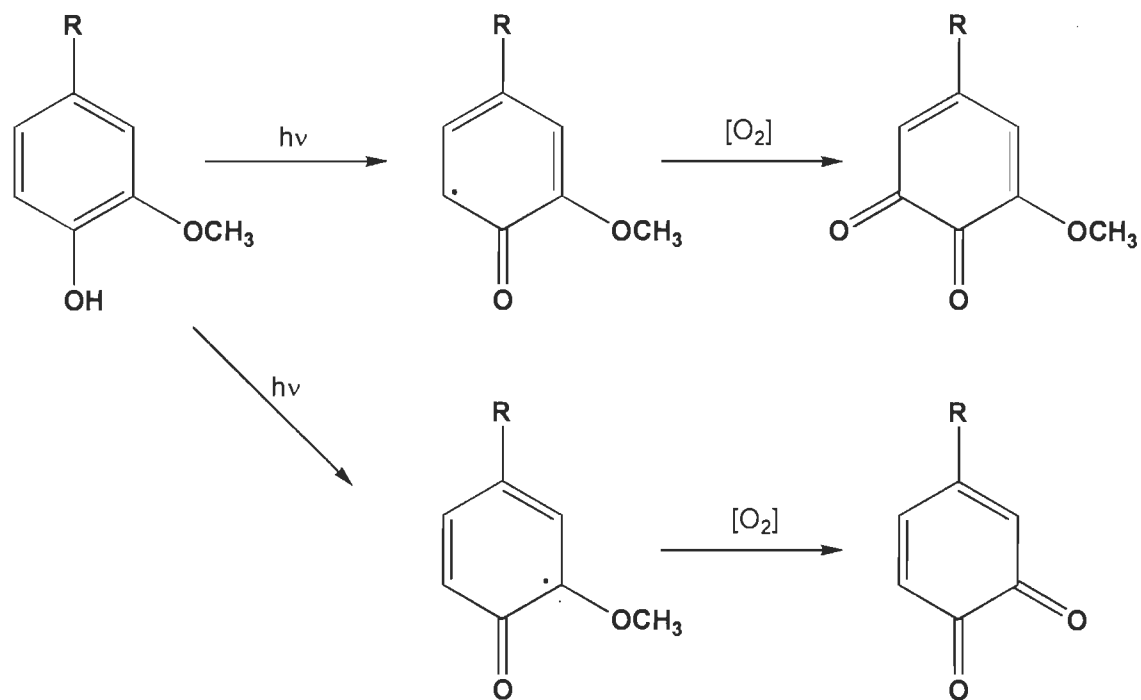


Figure 1-4 Formation du radical phénoxy

- 2) Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet) pour former un radical phénoxy qui mènera à une o-quinone [14].

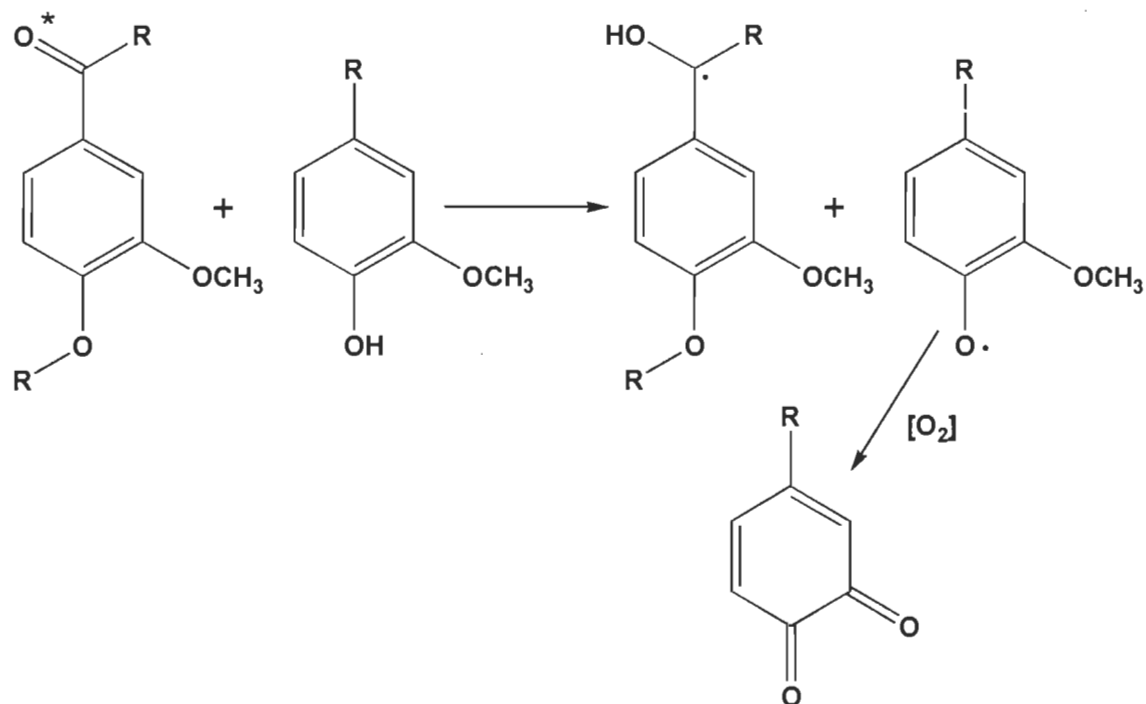


Figure 1-5 Arrachement du proton du groupement phénol par un groupement carbonyle excité (état triplet).

- 3) rupture du lien phénacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique pour former deux radicaux [15].

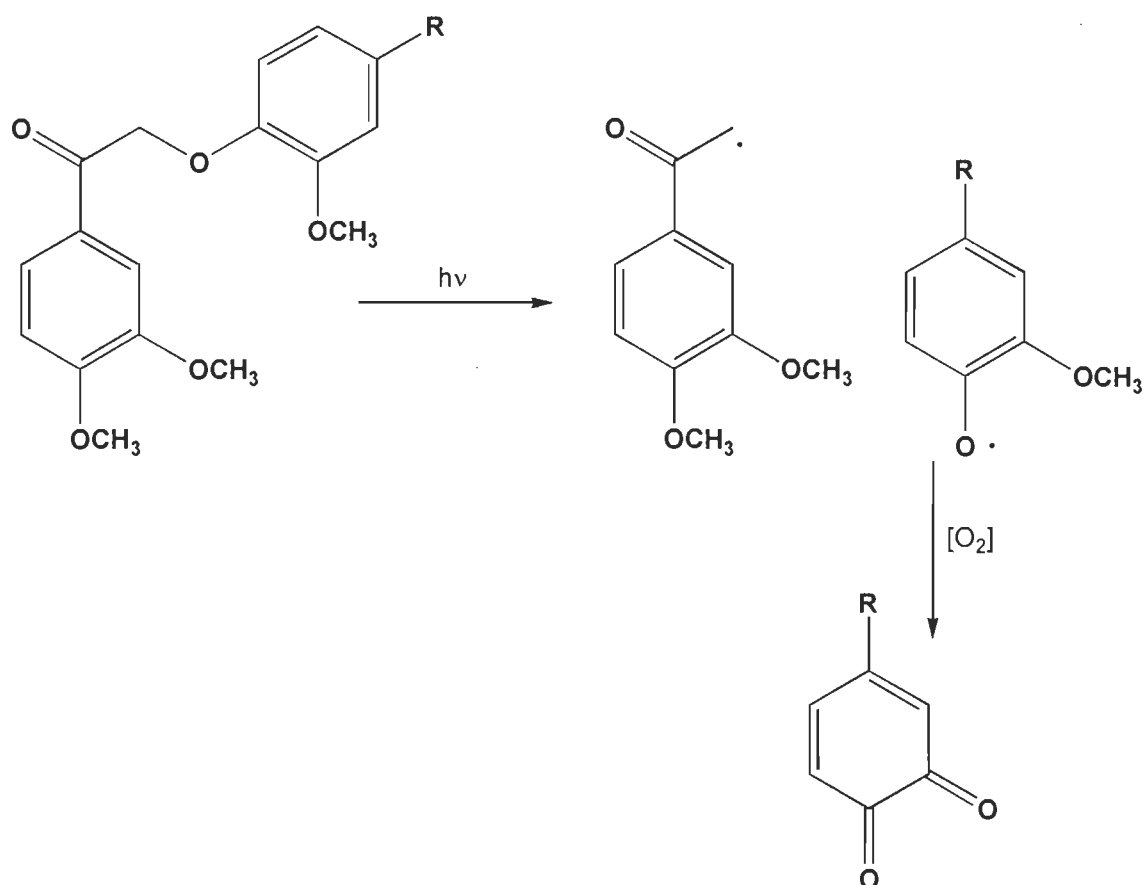


Figure 1-6 Rupture du lien phénylacyl- α -O-aryléther d'une molécule non phénolique

- 4) formation d'un radical phénoxy suite à la rupture du lien éther dans les radicaux ayant une structure du type β -guaiacylglycérol [6]

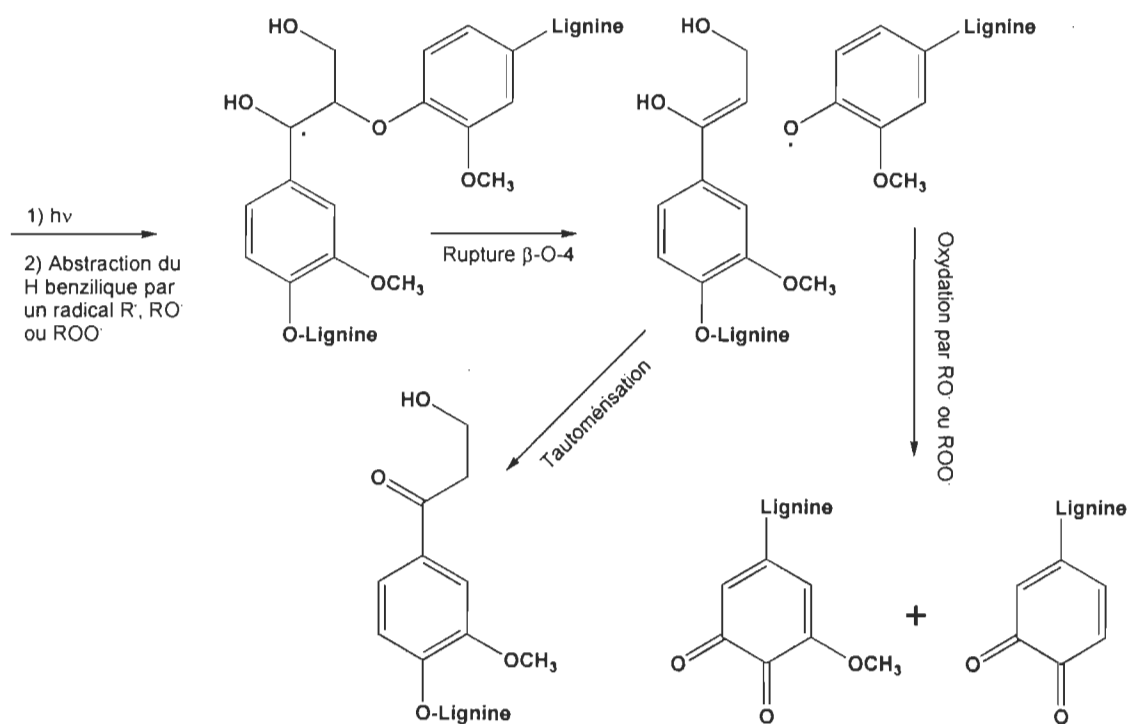


Figure 1-7 Rupture homolytique du lien β -O d'un radical cétyle β -O-4.

5) Mécanisme alternatif impliquant les couples *p*-quinone et *p*-hydroxyquinone [16].

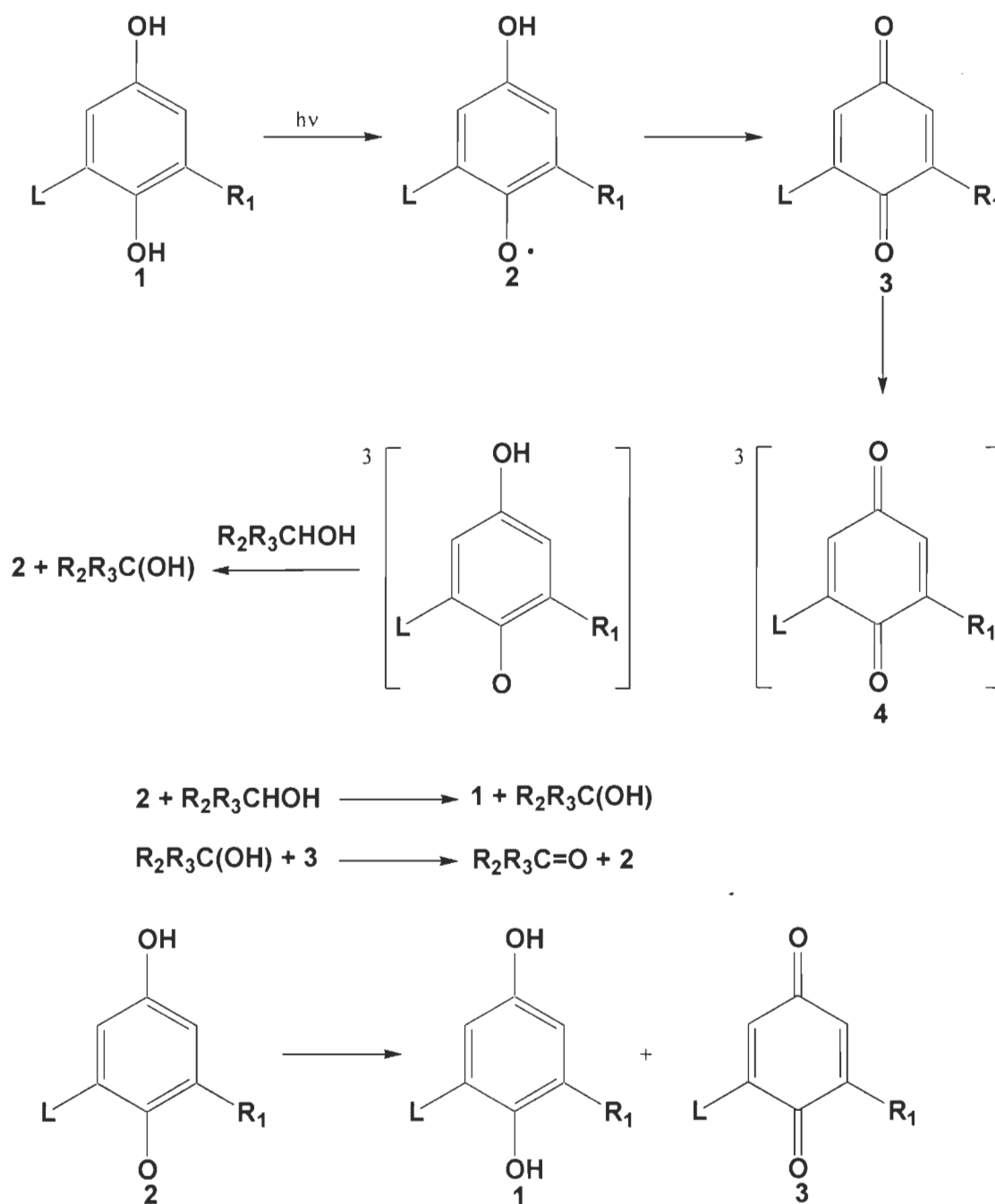


Figure 1-8 Réactions d'oxydo-réduction des *p*-quinones et des hydroquinones

Comme on peut le voir, les mécanismes passent par la formation de radicaux libres, et ce sont ces radicaux libres en présence d'oxygène qui forment des groupements chromophores.

1.6 L'objectif du projet

L'objectif principal de notre projet est de vérifier l'efficacité de différents agents fluorescents qui seraient susceptibles de ralentir la réversion photochimique des pâtes à haut rendement et donc, de limiter leur jaunissement.

Un second objectif est d'étudier les effets de l'association de l'agent fluorescent le plus efficace avec un additif tel que l'acide ascorbique.

L'intérêt économique et industriel est clair. On arriverait à produire du papier à moindre coût qui conserve sa blancheur plus longtemps. On pourrait donc utiliser ce papier pour des usages qui lui sont actuellement interdits; par exemple, pour l'impression de revues mensuelles ou périodiques appelés à ne pas être conservés très longtemps (trois à six mois) ou encore pour du papier écriture (papier lettre ou papier pour photocopieur).

1.7 L'intérêt grandissant pour les pâtes à haut rendement

Une étude publiée en 1989 sur les pâtes chimicothermomécaniques (PCTM) démontre clairement que si l'on pouvait diminuer sensiblement la réversion de blancheur, la demande du marché surpasserait les capacités actuelles de production [17]. En effet, les PTCM produites aujourd'hui pourraient remplacer dans certains cas les pâtes chimiques dans la production de papier fin [12]. Le seul problème majeur pour lequel les solutions tardent à être trouvées est la réversion de blancheur. Le Tableau 1-1 montre que le potentiel de consommation dépasse largement ce qui est produit actuellement [12].

Il y a donc une grande demande pour les pâtes chimicothermomécaniques résistantes à la réversion de blancheur et c'est pourquoi il est très intéressant d'essayer de trouver un moyen efficace de réduire la photo-oxydation de la lignine [17]. Les pâtes thermomécaniques (PTM) ont été préférées aux PCTM lors de nos essais. Les PTM contiennent une plus grande quantité de lignine ce qui entraîne une réversion de couleur plus intense et plus rapide. Les PTM constituent une excellente alternative pour vérifier si le moyen préconisé pour réduire la photo-oxydation de la lignine est efficace. La solution proposée est l'utilisation d'un agent fluorescent comme inhibiteur de réversion photochimique.

Tableau 1-1 Potentiel de consommation de PCTM estimé en fonction de la stabilité de blancheur qu'elles présentent (en millions de tonnes par année)

Pas de Réversion avant	Potentiel de consommation	PTCM consommée actuellement
3 mois	2. 0	0. 6
6 mois	3. 7	1. 0
12 mois	7. 1	2. 0
36 mois	7. 7	2. 2
Période infinie	9. 9	2. 8

Chapitre 2 - Théorie

2.1 La fluorescence

L'apport d'un photon à une molécule organique contribue à l'exciter en passant de son état fondamental à un état d'énergie supérieure. D'une façon ou d'une autre, elle doit retourner à son état fondamental ou subir des changements physiques quelconques. Une molécule ne peut demeurer de façon permanente dans un état excité. L'état excité est en quelque sorte une situation inconfortable (instable) ou s'est retrouvée notre molécule.

On se doit, pour bien comprendre, d'expliquer quelque peu ce qui se passe lorsqu'une molécule absorbe une radiation électromagnétique. En général, quand une molécule absorbe de la lumière ayant suffisamment d'énergie, cela génère une transition électronique qui peut causer des changements dans les états d'énergies vibrationnelles et rotationnelles. Lorsqu'une molécule passe à un niveau électronique supérieur, elle peut perdre l'énergie acquise de plusieurs façons. Ces mécanismes sont présentés dans le diagramme de Jablonski (Figure 2-1) [5].

Les moyens utilisés par la molécule pour se libérer de ses surplus d'énergies sont appelés processus de désactivation. Il en existe deux grandes catégories soient les processus de désactivation radiatifs et les processus non radiatifs.

Les processus radiatifs sont ceux par lesquels la molécule excitée se libère de l'énergie absorbée en émettant un photon, qui de façon générale, est de plus basse énergie que celui reçu. La fluorescence et la phosphorescence sont deux phénomènes de désactivation radiatifs. Les processus de désactivation non-radiatifs, nous conduisent à deux possibilités, la dissipation de l'énergie acquise par relaxation vibrationnelle (processus par lequel l'énergie acquise est perdue par petites tranches suite à des collisions entre la molécule excitée et les molécules environnantes) ou à un transfert de cette énergie à une molécule voisine, soit par transfert d'électrons.

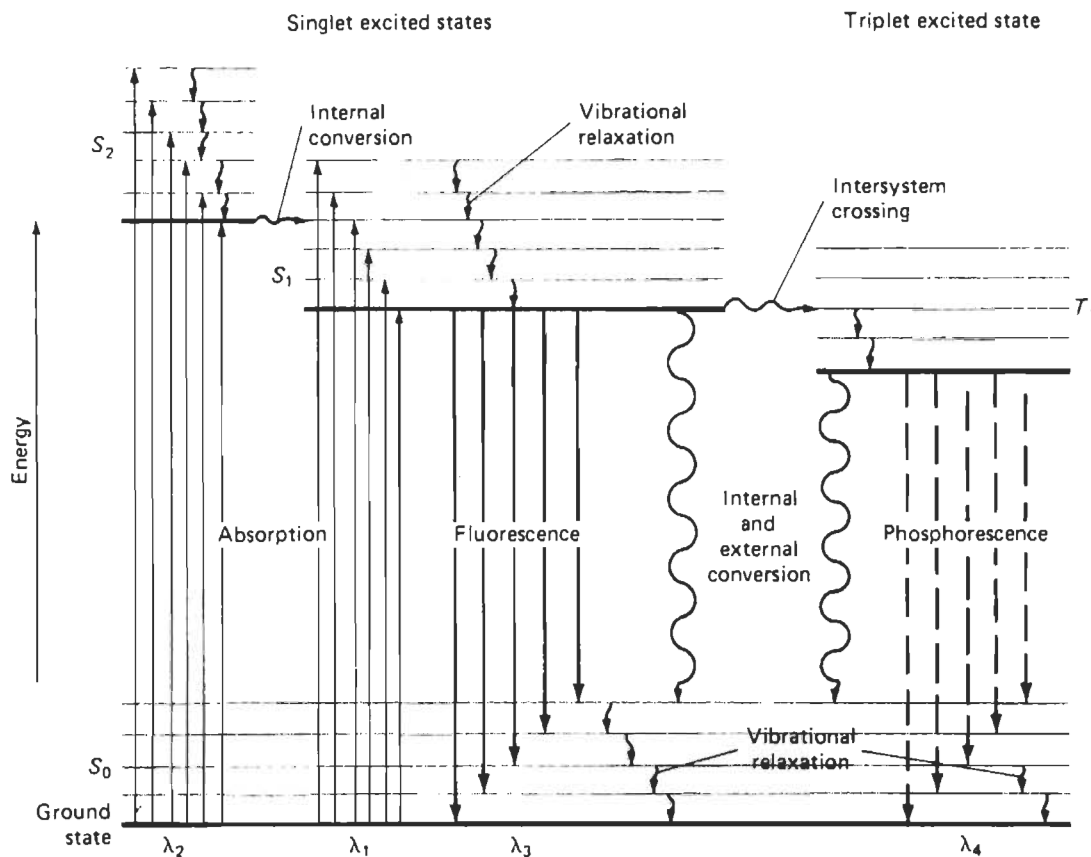


Figure 2-1 Diagramme d'énergie de Jablonski (système photoluminescent)

Parmi l'ensemble des processus de désactivation mentionnés, seules la relaxation vibrationnelle et la fluorescence sont désirables. Tous les autres processus peuvent se révéler nuisibles et favoriser la réversion de blancheur. La désactivation par transfert d'énergie par exemple, catalyse la réversion en fournissant à la lignine de l'énergie sur une plus grande période de temps. La phosphorescence quant à elle, est un procédé des plus lent qui offre peu de chance de se produire avant qu'il y ait désactivation de façon non-radiative. Ce qui ne nous laisse que la fluorescence et la relaxation vibrationnelle comme processus de désactivation non néfaste. Le problème avec la relaxation vibrationnelle, c'est qu'elle est difficilement mesurable (sauf par spectroscopie photo acoustique) et quantifiable. Il est donc difficile de prévoir l'efficacité d'un agent favorisant ce type de désactivation. Nous privilégierons plutôt ceux qui préconisent la fluorescence comme processus de désactivation. Ce sont les agents fluorescents ou FWA.

Nous désirons donc utiliser des molécules qui absorbent abondamment et qui émettent un rayonnement de fluorescence. Il serait souhaitable que nos FWA, émettent dans le visible et principalement dans la région du bleu du spectre. La raison en est simple, en augmentant artificiellement l'intensité du bleu émise par la feuille, on diminue l'effet du jaunissement dû aux *o*-quinones ceci par la complémentarité des deux couleurs. En réalité, elle apparaît plus blanche qu'elle ne l'est. Il s'agit ici d'un « trompe l'œil » souvent utilisé en industrie.

2.2 Les qualités d'un bon agent fluorescent

2.2.1 Définition

C'est une molécule organique utilisée dans la plupart des cas pour augmenter artificiellement la blancheur apparente d'un produit. Il a comme propriétés d'absorber dans le proche ultraviolet (spectre d'absorption) et d'émettre une partie de la lumière absorbée dans la région bleue du visible (spectre d'émission) (Figure 2-2), augmentant ainsi la quantité de lumière visible « réfléchi » par la feuille [21].

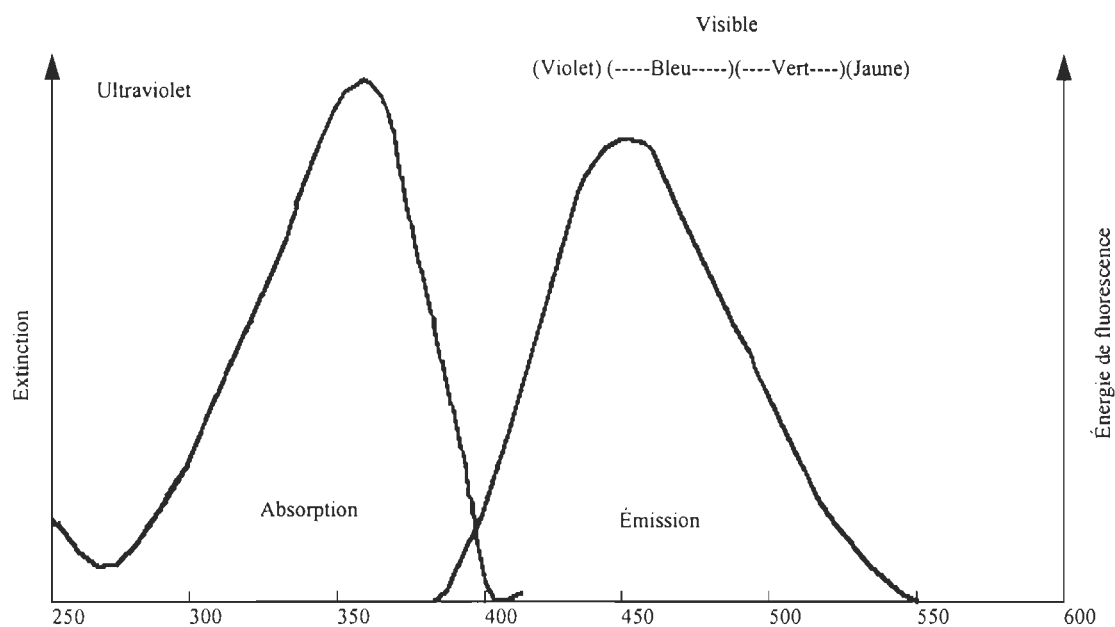


Figure 2-2 Spectre d'absorption et d'émission d'un agent fluorescent en solution

Ces agents sont incorporés dans de nombreux produits comme les papiers fins destinés à l'écriture ou l'impression, sur les tissus, dans certains plastiques et dans les lessives.

2.2.2 Propriétés

Comme nous l'avons vu précédemment, la lignine a besoin de l'énergie des photons que l'on retrouve dans le proche ultraviolet, pour amorcer le processus de réversion de blancheur. En introduisant dans notre papier, un produit qui est lui aussi sensible à ses photons, il y aura compétition pour la lumière.

Un bon agent fluorescent doit, pour être efficace:

- absorber dans la même région que la lignine (de 240 à 380 nm)
- avoir un coefficient d'absorptivité molaire important (ϵ)
- émettre un rayonnement de fluorescence dans la région du bleu (400-500 nm) pour contrer l'absorption naturelle de la lignine.

On désire donc un produit qui absorbe abondamment les photons ultraviolets, puisqu'ils sont la cause de la réversion de blancheur. Le produit choisi doit donc présenter un coefficient d'extinction (dans l'ultraviolet) plus grand que celui de la lignine. Cela témoignerait de sa grande affinité pour les UV que l'on considère nuisibles.

La lignine montre une forte absorption dans la région ultraviolette à cause de sa nature aromatique. La région photosensible où se forme les chromophores se situe entre 300 et 400 nm.

2.3 Une utilisation simple et efficace

D'autres exigences s'ajoutent, pour que l'on ait réellement un produit parfait, adapté à l'industrie. Pour être facilement utilisable, il devrait être soluble dans l'eau et pouvoir se présenter sous la forme d'un solide pur ou d'une solution. Le produit doit aussi être suffisamment stable pour être conservé quelques mois dans des conditions d'entreposage raisonnables, et cela avant et après son application sur le papier.

De plus, notre encre (car il faut le dire, un FWA n'est rien d'autre qu'une encre fluorescente) doit avoir deux qualités importantes. La première est la « substantivité » et ce terme est illustré comme étant la capacité d'une encre en solution aqueuse à être absorbée par les fibres de celluloses. L'autre qualité nécessaire est « l'affinité » qui est la capacité d'une encre à se lier efficacement avec la fibre. Ces deux qualités sont importantes puisqu'on veut que l'encre se rende bien sur le papier et, en plus, qu'elle se lie fortement sur celui-ci. Cela permettra au papier d'éviter de "déteindre" dans des conditions difficiles (eau, solution acide ...).

2.4 Les particules minérales ultra fines: une autre avenue?

Des travaux ont montré que les particules minérales ultra fines, entre 10 et 50 nm de taille, démontrent un pouvoir dispersant très fort face à la lumière [18]. De telles particules sont utilisées dans l'industrie des cosmétiques, notamment comme écrans UV dans les crèmes solaires. Cet effet d'écran UV est très intéressant puisqu'il permet de bloquer les radiations UV à la surface d'un corps et dépend de la taille des particules présentes. S'il était possible de fixer de telles particules sur du papier, une grande partie du photo jaunissement pourrait être enrayé, les radiations UV n'atteignant pas les fragments de lignine contenus dans la pâte. De plus, les particules minérales étant extrêmement stables, l'effet de dégradation, observé avec les molécules organiques, serait presque enrayé.

Chapitre 3 - Matériel et méthodes

3.1 Les agents fluorescents utilisés

Nous avons utilisé plusieurs agents inhibiteurs de réversion, de structures différentes mais appartenant à la même famille. Ce sont tous des produits commerciaux.

Les FWA que nous utilisons sont des dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulphonique. Ils sont déjà très utilisés dans le monde de l'industrie. C'est ainsi que leur production s'élevait à près de 80 % des 33,000 tonnes d'agents fluorescents produits en 1991 [17].

La Figure 3-1 présente les différents groupements que l'on retrouve sur un FWA normal. Comme nous pouvons le constater, le système π est très bien délocalisé. De plus, ce système π peut être étendu par ajout de groupements X et Y appropriés (augmentant la conjugaison).

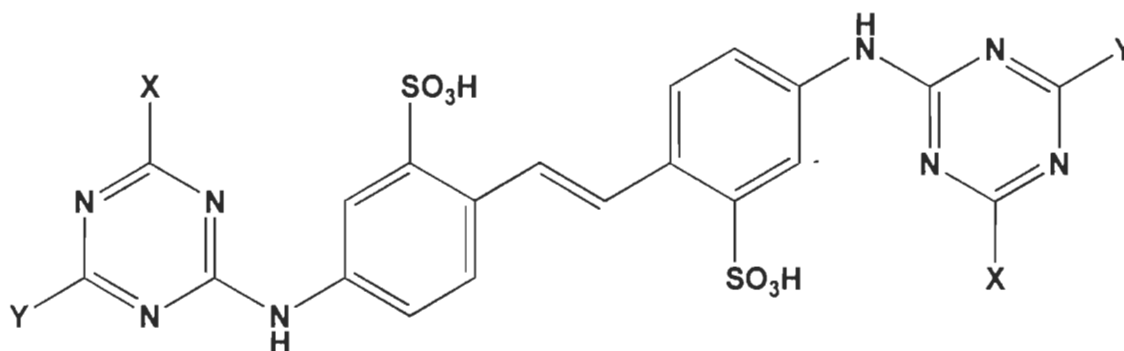


Figure 3-1 Structure de base de nos agents fluorescents dérivés de la molécule d'acide diaminostilbènesulphonique

Sur cette molécule, on retrouve deux groupements triazines liés au stilbène (un de chaque côté en position 4 et 4') par l'intermédiaire d'une amine secondaire hybridée en sp^2 , ce qui permet à l'orbitale p de l'azote de participer au système π et ainsi d'étendre la délocalisation. Le doublet d'électron présent sur l'amine fait en sorte que toute la molécule soit conjuguée d'un bout à l'autre. Cela explique pourquoi les transitions électroniques sont si faciles dans ce type de molécule.

Les groupements sulfonés ($-\text{SO}_3\text{H}$) qui s'y trouvent influent de façon considérable les propriétés physiques de la molécule. Plus le nombre de groupements sulfoniques est grand plus la solubilité du FWA augmente et plus l'affinité pour la fibre diminue. Les FWA sont classés en trois groupes selon le nombre de groupements sulfoniques qu'ils comportent. Les disulfonés sont ceux qui ont la plus grande substantivité, les tétrasulfonés sont dits de type universel et les hexasulfonés sont utilisés pour des usages spécifiques [19,20]. De plus, il a été démontré dans une étude antérieure que le nombre de groupements sulfoniques présents sur la molécule gouverne le pouvoir d'inhibition des agents [21].

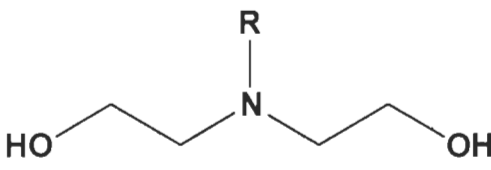
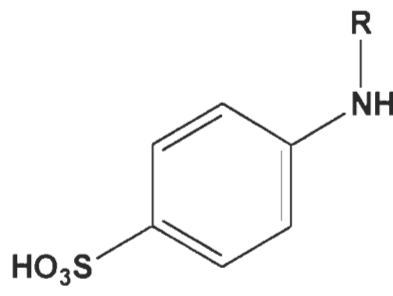
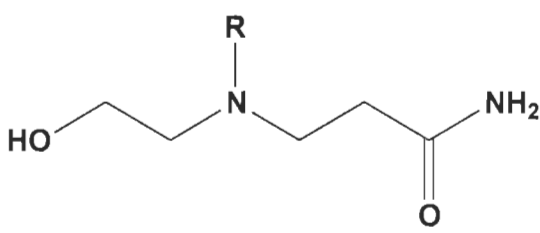
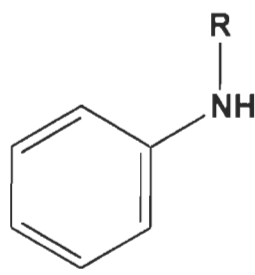
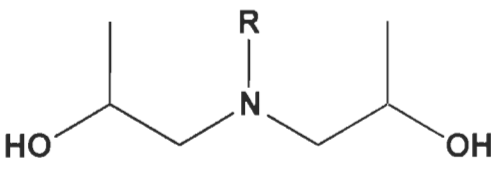
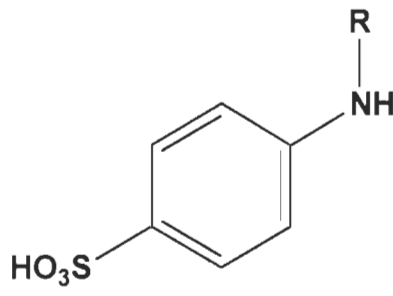
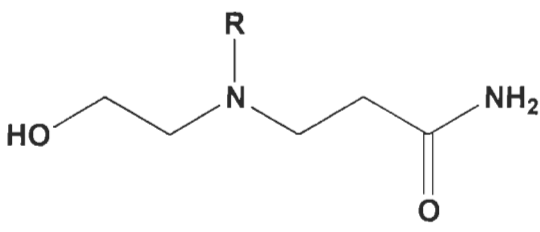
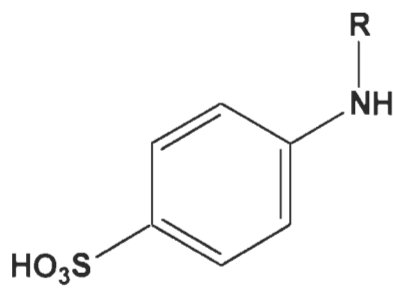
Les groupements X et Y ont eux aussi une grande influence sur les propriétés de la molécule. On remarque que la présence de groupements donneurs d'électrons peut accroître la longueur d'onde de fluorescence et d'absorption dans l'ultraviolet. Donc, on note un effet de déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde de l'émission (vers le rouge): effet bathochrome. Les groupements attracteurs, quant à eux, diminuent la longueur d'onde d'absorption et d'émission, donc déplacement vers le bleu: effet hypsochrome.

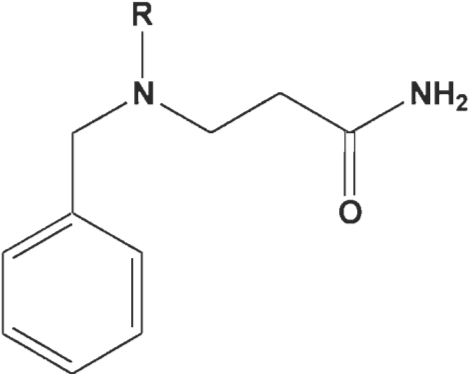
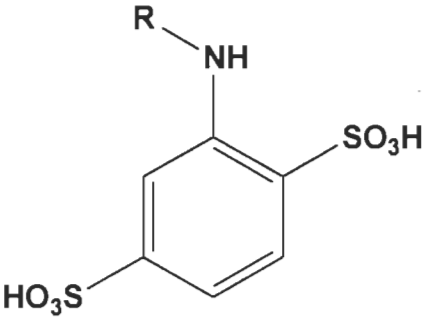
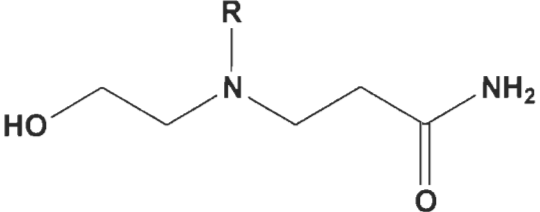
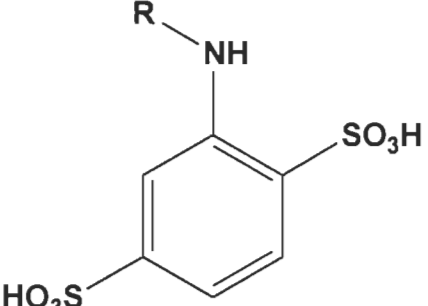
Pour les FWA utilisés dans cette étude, les structures sont montrées au Tableau 3-1 et à la Figure 3-2. Comme ce sont des produits commerciaux et que les structures sont confidentielles, les noms de chacun des FWA ont été codés afin de préserver la nature confidentielle de leur composition. Deux agents ont la même structure soit celle nommée UQTR-6. Les seules différences entre ces deux produits sont le degré de pureté de l'agent actif et la concentration de celui-ci dans la solution commerciale. Pour les besoins de cette étude, ils seront nommés UQTR-6 A et B dans les chapitres suivants. Un produit, le UQTR-3 (figure 3-2), a une structure de base différente des autres et ne contient pas de groupements X et Y étant donné son usage très spécifique. Les agents ont été utilisés sans purification supplémentaire et dans les mêmes conditions de façon à vérifier l'effet de chaque agent sur la réversion de blancheur du papier. Suite aux résultats obtenus, il sera possible d'évaluer le potentiel d'utilisation de ces FWA comme inhibiteurs de réversion photochimique.

Deux autres FWAs, nommés P et RB-6, ont été inclus dans cette étude mais leur structure exacte est encore inconnue jusqu'à maintenant. Des pourparlers sont en cours avec le fabricant afin d'obtenir ces informations.

Tableau 3-1 Structures des autres agents fluorescents utilisés.

Les groupements *X* et *Y* font référence aux substituants présentés à la Figure 3-1.

Code	X	Y
UQTR-1		
UQTR-2		
UQTR-4		
UQTR-5		

UQTR-6		
UQTR-7		

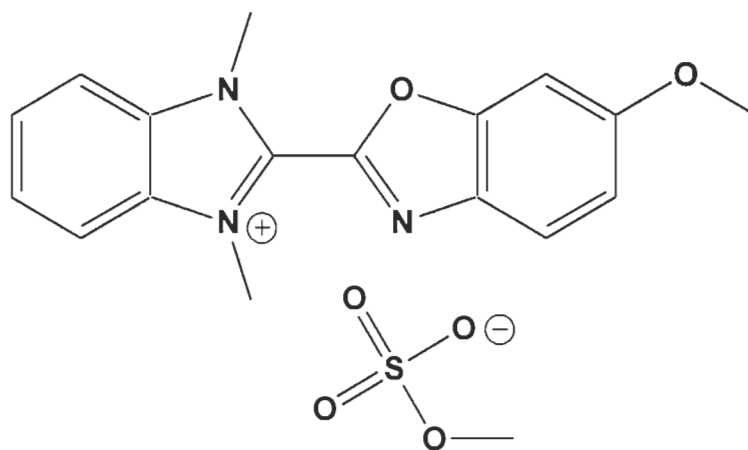


Figure 3-2 Structure de la molécule UQTR-3

3.2 Combinaison d'un agent fluorescent avec un antioxydant

De récents travaux ont démontré l'efficacité de radicauphage ("*radical scavengers*") nitroxydes et des absorbants UV du type hydroxyphénylbenzotriazole à freiner le jaunissement photochimique des pâtes mécaniques [22,23]. De tels systèmes ont complètement inhibé la réversion de blancheur sur des périodes allant jusqu'à 600 jours d'irradiation. Dans un autre ordre d'idées, d'autres études avaient déjà déterminé l'efficacité des an-

tioxydants comme inhibiteurs de réversion [24,25,26]. L'antioxydant utilisé lors de ces travaux est l'acide ascorbique, aussi connu sous le nom de vitamine C. Les résultats de ces travaux ont montré que l'acide ascorbique avait un effet bénéfique sur la réversion de blancheur. À la lumière de ces études, il est donc possible de croire que l'acide ascorbique peut agir à la fois comme inhibiteur de réversion de blancheur et comme stabilisateur pour nos FWA. Une combinaison de notre meilleur FWA avec l'acide ascorbique sera donc étudiée afin de vérifier cette hypothèse.

3.3 Les méthodes spectroscopiques

3.3.1 Les méthodes traditionnelles

Pour déterminer s'il est possible d'utiliser les FWA comme inhibiteurs de réversion photochimique, nous devons comprendre ce qui se passe dans la feuille suite à une irradiation. Les mesures utilisées de façon conventionnelle (blancheur ISO, coordonnées de couleur $L^* a^* b^*$) standardisées et reconnues par l'Association Technique Canadienne des Pâtes et Papiers (ATCPP) ne sont pas suffisantes. Elles apportent trop peu d'information et de précision sur ce qui se passe dans la feuille. Prenons par exemple la mesure de blancheur ISO utilisée pour évaluer la blancheur du papier. L'appareil qui sert à prendre les mesures de blancheur, balaie la surface d'une feuille dite d'épaisseur infinie (R_∞) avec un faisceau de lumière centré à 457 nm. En utilisant comme référence un corps noir (0 de réflectance ISO) et du BaSO_4 (100 % de réflectance ISO), on mesure le pourcentage de lumière réfléchi par la feuille à cette longueur d'onde spécifique et c'est cette mesure qui établit le degré de blancheur du papier. La réflectance est fonction de la facilité avec laquelle les composantes de la feuille diffusent et absorbent la lumière. Ces méthodes permettent de faire des comparaisons rapides et qualitatives mais qui demeurent limitées sur l'étendue spectrale.

3.3.2 La sphère intégrante

Dans le cas présent, pour comprendre et étudier les réactions photochimiques qui se produisent dans nos échantillons, il est important de disposer d'un appareillage capable de

suivre les variations de leur constitution sur toute la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible. D'où l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-Visible Cary 3 de Varian équipé d'une sphère intégrante à réflectance diffuse (de la même compagnie) pour prendre nos mesures de réflectance. Le choix de ce type d'équipement s'impose puisqu'on travaille avec des échantillons solides, des feuilles de papier.

Lorsqu'un photon interagit avec un milieu matériel, il peut être absorbé, réfléchi, diffusé ou transmis. Dans le cas d'une solution, d'un gaz ou d'un solide transparent, isotrope et homogène, la lumière n'est que transmise ou absorbée, ce qui fait que le gradient du flux de photon à l'intérieur du milieu est purement exponentiel. Dans ce cas, la loi de Beer-Lambert s'applique. En effet, considérons une solution, un gaz ou un solide contenant c moles par litre de molécules absorbantes ayant un parcours optique de b cm. L'absorbance dans ces conditions sera donnée par l'équation de Beer-Lambert (Équation 3-1) où P_0 est l'intensité initiale du faisceau, P l'intensité du faisceau émergent et ϵ le coefficient d'absorptivité molaire (Figure 3-3).

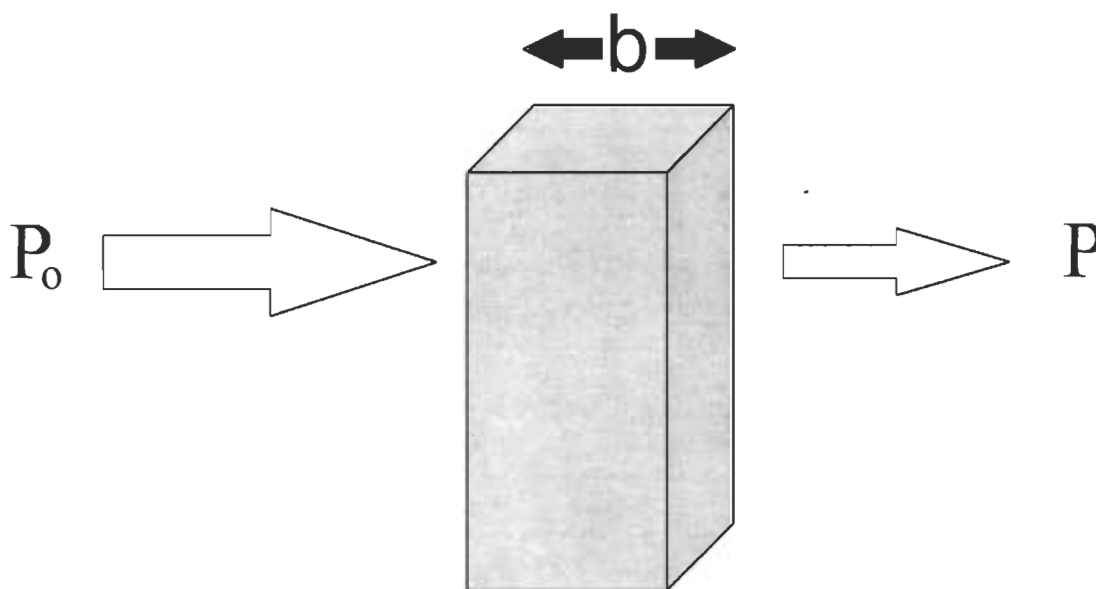


Figure 3-3 Atténuation d'une radiation monochromatique

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Équation 3-1}$$

Le papier est un matériel opaque et diffusant (Figure 3-4).

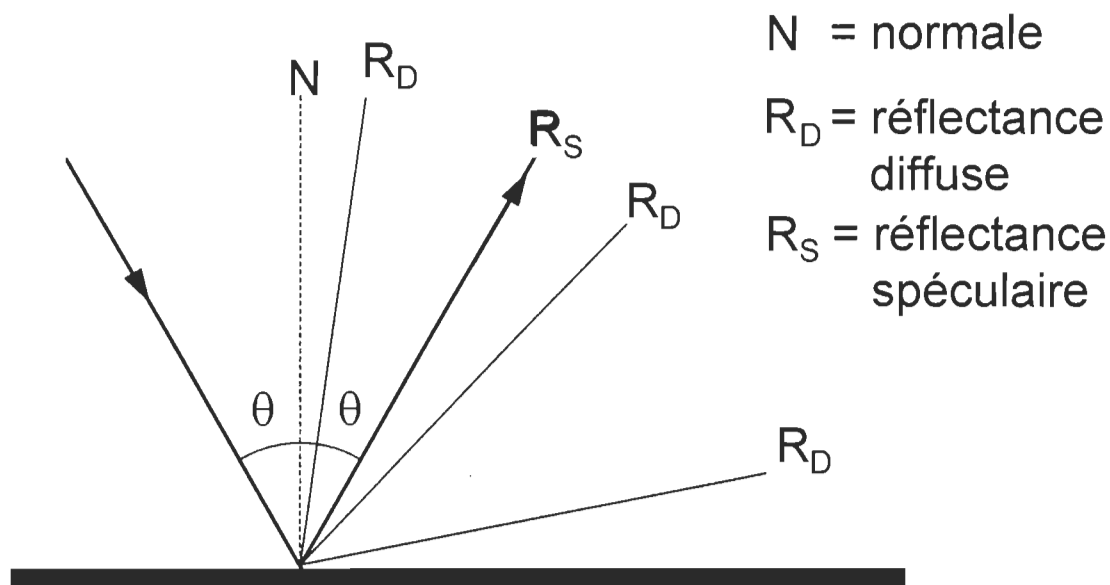


Figure 3-4 Le papier, un matériel opaque et diffusant

Comme mentionné précédemment, la loi de Beer-Lambert n'est applicable que pour une solution, un gaz, ou un solide transparent, isotrope et homogène. Comme on le sait le papier est un solide qui n'est pas translucide, on ne peut donc pas avoir recours à la loi de Beer-Lambert et nous devons appliquer les relations de Kubelka-Munk.

Dans le cas d'un matériel opaque et diffusant comme le papier, le faisceau qui émerge est nul. Ainsi, l'équation 3-1 n'est pas applicable. Nous allons donc travailler en réflectance (ou transmittance). Pour ce faire, on utilise un dispositif appelé *sphère intégrante* dont le schéma apparaît à la Figure 3-5.

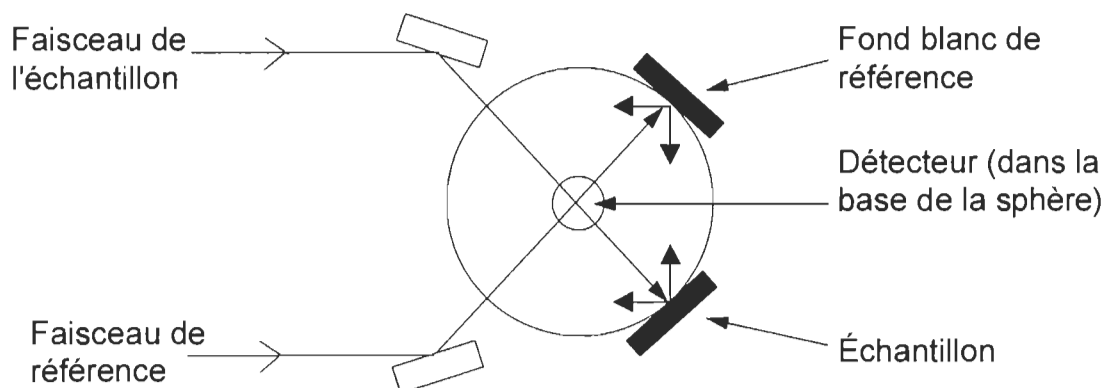


Figure 3-5 Schéma du trajet optique de la sphère intégrante

Le principe en est simple, le faisceau incident en provenance du monochromateur frappe l'échantillon (la feuille de papier) et est réfléchi à l'intérieur de la sphère, qui est conçue de façon à répartir les rayons réfléchis vers son centre où se trouve le détecteur. Ainsi, les rayons réfléchis sont recueillis et analysés au détecteur.

3.3.3 Notions essentielles sur la théorie de Kubelka et Munk:

Il existe une relation qui lie la réflectance et la concentration des chromophores présents dans une feuille, c'est la fonction de rémission de Kubelka et Munk, $f(R_\infty)$, que l'on retrouve à l'équation 3-2. Cette fonction permet d'étudier les milieux diffusants à condition que les zones hétérogènes de l'échantillon soient petites comparativement avec son épaisseur et que la réflexion spéculaire (R_s) soit négligeable, ce qui est le cas pour le papier. On considère alors l'échantillon comme un empilement de couches qui peuvent simultanément absorber ou diffuser la radiation électromagnétique.

$$f(R_\infty) = k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad \text{Équation 3-2}$$

- R_∞ = réflectance mesurée d'une feuille d'épaisseur infinie
- k = coefficient d'absorption de la lumière
- s = coefficient de diffusion de la lumière

Le coefficient d'absorption k est proportionnel à la concentration en chromophores. Il permet donc de suivre les variations de la concentration en chromophores lors de l'analyse cinétique.

Le coefficient k est donné par l'équation 3-3 qui est une relation similaire à la loi de Beer-Lambert.

$$k_\lambda = 2\varepsilon_\lambda c \quad \text{Équation 3-3}$$

Où:

- λ = Longueur d'onde donnée en nm.
- ε = coefficient d'extinction de Beer-Lambert
- c = concentration de l'absorbant (chromophore)

Dans le cas où plusieurs chromophores sont présents à une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption (k) sera fonction de la somme des absorptions de chaque chromophore

Selon l'équation (2), (k) pourrait suivre les variations de R_∞ à condition que le coefficient de diffusion (s) soit constant. Mais ce n'est pas le cas. Il y a deux raisons à cela:

- la diffusion (s) est fonction de la qualité de la surface du papier. Si suite à un traitement chimique ou physique, la surface des fibres est altérée, cela aura automatiquement des répercussions sur la diffusion. Donc, on ne peut comparer différents échantillons sur la simple mesure de la réflectance, on doit tenir compte des changements qui surviennent dans la constante de diffusion.
- les chromophores comme les *o*-quinones se forment suite à l'irradiation ultraviolette. Mais comme l'intensité du rayonnement diminue à mesure que l'on pénètre plus profondément dans la feuille, jusqu'à devenir nulle pour devenir nulle pour une feuille très épaisse, il y aura donc un gradient de concentration en chromophores produits.

Donc, pour déterminer (k), qui est directement relié à la concentration des chromophores, il faut connaître la valeur de (s).

Ce coefficient peut-être déterminé expérimentalement en prenant le spectre d'une feuille très mince transmettant la lumière sur fond noir R_0 de réflectivité connue. Il est démontré que dans ces conditions, le coefficient de diffusion est donné par l'équation 3-4 dans laquelle (w) est le grammage de la feuille mince, R_0 est la réflectivité sur fond noir, et R_∞ est, comme vu précédemment, la réflectivité sur feuille épaisse [27].

$$s = \frac{1}{w} \frac{R_\infty}{1 - R_\infty^2} \ln \left[R_\infty \left(\frac{1 - R_\infty R_0}{R_\infty - R_0} \right) \right] \quad \text{Équation 3-4}$$

Cette façon de procéder demande l'utilisation à la fois d'une feuille mince et d'une feuille épaisse, qui doivent être produites dans les mêmes conditions. Pour contourner

cette difficulté, une autre méthode sera utilisée, elle prévoit deux spectres sur une même feuille mince, l'un sur un fond noir comme ci haut et l'autre sur un fond blanc de réflectivité (R_w) connue. Le fond blanc est fait d'une poudre de polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui est compactée à raison de 1 g/cm^3 de façon à en faire une pastille de 6 mm.

Dans cette équation 3-5, nous sommes à même de calculer la réflectance que posséderait une feuille si elle était d'épaisseur infinie. Dans cette équation, (R_b) est la réflectivité de l'échantillon sur fond blanc, (R_0) la réflectivité sur fond noir, et (R_w) la réflectivité du fond blanc connue.

$$R_{\infty} + \frac{1}{R_{\infty}} = \frac{R_0 - R_b + R_w}{R_w R_0} + R_b \quad \text{Équation 3-5}$$

Une fois la valeur de (R_{∞}) calculée, les équations 3-2 et 3-4 peuvent être utilisées directement pour évaluer le coefficient d'absorption (k).

Dans ce type d'étude spectroscopique, on présente les résultats selon la variation du coefficient d'absorption (Δk) par rapport à sa valeur initiale. Il est en effet plus simple de suivre la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps que de suivre le coefficient lui-même. Le Δk est calculé à partir de l'équation 3-6 où l'indice (i) signifie initiale et (t) signifie après traitement. Un Δk positif signifie une augmentation de la quantité de chromophores absorbant à une longueur d'onde donnée, et une diminution implique la disparition de ceux-ci.

$$\Delta k = S_i f(R_{\infty})_i - S_t f(R_{\infty})_t \quad \text{Équation 3-6}$$

3.3.4 Précisions sur la théorie de Kubelka-Munk

En plus des hypothèses mentionnées dans la section précédente, les équations de Kubelka-Munk assument également que toute la lumière incidente est soit absorbée ou diffusée. Il n'y a pas de possibilité d'une absorption suivie d'une émission. Donc, la valeur obtenue par la procédure décrite à la section 3.3.3 est plus précisément décrite comme étant un coefficient d'absorption de la lumière apparent. Il n'existe pas de moyens pour

contourner ce problème lorsque les mesures de réflectance sont prises avec un spectrophotomètre normal équipé d'une sphère intégrante. Il est à noter qu'un fabricant a récemment développé un colorimètre de fluorescence bifocal qui peut séparer la réflectance de la fluorescence.

3.4 Fabrication des échantillons

3.4.1 La pâte utilisée

Les études spectroscopiques ont été faites à l'aide de pâte thermomécanique non blanchie (PTM) fournie par la compagnie KRUGER Inc. de Trois Rivières. Cette pâte a été choisie pour sa forte activité au niveau de la réversion de blancheur ce qui en fait un bon étalon afin de déterminer l'effet d'un agent fluorescent sur le jaunissement. L'usage de ce type de pâte pour le remplacement des pâtes chimiques dans les papiers fins n'est toutefois pas envisagé. Cette pâte est réalisée à partir de deux espèces d'arbres, soit 25 % de sapin baumier (*Abies balsamea*) et de 75 % d'épinette noir (*Picea mariana*). Si on observe le spectre de réflectance de la pâte, on note une diminution importante de la réflectance dans la région inférieure à 400 nm. Cette diminution est attribuable à certaines unités structurales de la lignine qui absorbent dans cette région. Il est donc intéressant lors de l'analyse du papier à fort contenu de lignine d'obtenir un spectre le plus détaillé possible dans la région de 300 à 500 nm pour suivre l'effet de divers traitements sur ses différents groupements.

3.4.2 Traitement de la pâte au DTPA

La pâte qui est utilisée est traitée avec 0.2 % de diéthylènetriaminepentaacetate de sodium (DTPA), Versenex 80. Le DTPA est un agent chélatant qui est utilisé pour séquestrer les métaux lourds indésirables qui peuvent interférer dans les réactions de blanchiment. La pâte est amenée à une concentration de 3 % p/p en ajoutant de l'eau chaude déminéralisée, le mélange devrait être à 60°C. On ajoute alors la charge de DTPA et on agite le tout. On laisse agir durant 15 minutes en agitant toutes les 5 minutes. Ensuite on lave la pâte et on ramène le tout à la consistance désirée. Cette étape est réalisée afin de

recréer le plus adéquatement les caractéristiques de la pâte produite en usine, en prévision d'une éventuelle utilisation industrielle d'un des agents fluorescents de cette étude.

3.4.3 Technique des feuilles minces

Nous utiliserons la technique des feuilles minces puisqu'elle est efficace, sûre et reproductible. De plus, les équations de Kubelka-Munk nécessitent pour être applicable de pouvoir obtenir la valeur du coefficient de diffusion de la lumière (s). En effet, il est essentiel de connaître la valeur de (s) pour calculer les valeurs du coefficient d'absorption de la lumière (k).

Comme expliqué précédemment juste avant l'équation 3-4, on ne peut calculer (s) qu'à partir de feuilles minces. Quoique qu'excellente, cette méthode est très exigeante car elle demande l'utilisation de feuilles extrêmement minces. On parle ici de feuilles ayant un poids au mètre carré de 10 grammes ce qui est deux fois et demie plus mince que l'esuie-tout optique Kimwipes que nous utilisons pour nettoyer le matériel servant aux expérimentations (grammage: 25 g/m²).

La fabrication de feuilles minces parfaites tient plus de « l'art que de la science ». Il s'agit d'acquérir « un tour de main » assez spécifique. La méthode de conception des feuilles minces est la même que celle utilisée pour réaliser des feuilles conventionnelles, à quelques étapes près.

3.4.4 Préparation de la suspension

On prend 10 grammes de pâte sèche que l'on passe au mélangeur durant 5 minutes avec deux litres d'eau bouillante déminéralisée. Ensuite on verse le mélange dans une chaudière propre contenant 4 litres d'eau déminéralisée. Après avoir bien mélangé, il est maintenant possible de faire nos feuilles minces selon la méthode décrite par Schmidt et Heitner [28].

3.4.5 Fabrication des feuilles minces

Étant donné qu'il est très difficile de fabriquer des feuilles minces uniformes, de 15 cm de diamètre, ayant pour poids de 0,2 g à l'aide d'une pâte thermomécanique, nous devons en fabriquer environ une trentaine pour ensuite effectuer une sélection pour ne garder que les 10 meilleures.

3.4.5.1 Matériel

On prépare les feuilles minces en filtrant dans une formette standard approuvée et respectant les normes de l'ATCPP la quantité de pâte requise. Pour ce faire nous avons besoin d'un filtre de Téflon de 74 μm de maille, placé sur un treillis métallique standard. Une fois le treillis métallique et le Téflon placé on s'assure qu'il n'y a plus d'air entre eux. On remplit ensuite très lentement la formette d'eau déminéralisée et on ajoute le volume nécessaire de suspension de pâte ($V = 226 \text{ mL}$) et on mélange avec l'agitateur prévu à cet effet. On ouvre le drain et on laisse s'écouler l'eau très lentement. Dès que l'eau arrive à affleurement du Téflon, on ferme le drain. Les fibres de bois se sont alors réparties plus ou moins uniformément sur le filtre et la feuille mince est formée. On recueille par la suite celle-ci à l'aide d'un papier filtre Whatman de 18.5 cm de diamètre, que l'on place directement sur la feuille, suivi de deux buvards.

3.4.5.2 Pressage

On presse ensuite la feuille avec le rouleau après avoir placé la plaque métallique prévue à cette fin. On enlève la plaque métallique, on retourne le tout puis on remplace le buvard mouillé du dessous. On effectue alors un nouveau pressage à l'aide du rouleau. On retire à nouveau la plaque et délicatement on sépare le Téflon de la feuille mince (le papier filtre est toujours présent).

On effectue toujours une feuille témoin qui sera séchée et pesée pour vérifier le poids. Le témoin sec devrait peser de 0,2 à 0,25 g. Une fois cette vérification faite, on peut fabriquer d'autres feuilles en prenant soin de bien laver à grande eau notre Téflon, entre chaque utilisation, afin qu'il ne colle pas au papier.

Ensuite, les feuilles doivent être pressées comme le sont les feuilles conventionnelles en suivant les normes de l'ATCCP à l'aide d'une machine de pressage sous pression. On empile 4 à 5 feuilles minces que l'on sépare par un papier buvard et une plaque métallique. Le pressage est d'une durée de 5 minutes à environ 5 bars.

On retire avec délicatesse et minutie le papier filtre Whatman collé à la feuille mince ce qui la laisse sur la plaque métallique.

3.4.5.3 Séchage

On les laisse sécher toute la nuit dans une salle à humidité contrôlée, sur les plaques afin qu'elles restent bien tendues. Une fois séchées, les 10 feuilles les plus uniformes sur les 30 fabriquées serviront à faire nos tests.

3.4.6 Préparation des échantillons en vue de l'étude spectroscopique

Pour tester un produit, on doit avoir 2 feuilles minces sans imperfection. Dans chaque feuille, on découpe trois carrés de 5 cm de côté. Ainsi 6 carrés de 25 cm² serviront de support pour chaque type d'agent fluorescent. Ils seront annotés à l'aide d'un chiffre et d'une lettre. Le chiffre représente la feuille utilisée et la lettre sert à identifier le produit avec lequel la feuille a été traitée.

3.4.6.1 Trempage et pulvérisation des feuilles minces à l'aide d'agents fluorescents

Avant de prendre des spectres, les feuilles doivent être enduites d'agents fluorescents. Pour ce faire, nous utilisons deux techniques différentes.

La première consiste à préparer une solution d'eau déminéralisée et d'agent à 1 % de concentration qui est ensuite pulvérisée à la surface de nos feuilles à l'aide d'un pulvérisateur fait selon certaines spécifications. Suite à la première pulvérisation, on les laisse sécher et on vérifie si le poids d'agent ajouté est suffisant. S'il ne l'est pas, on pulvérise de nouveau et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la quantité voulue.

L'autre façon est plus rapide. On ajoute une faible masse d'agent fluorescent à un très petit volume de solvant de façon à ce que toute la solution soit absorbée par la feuille mince et qu'une fois sèche le poids d'agent soit celui désiré. La quantité d'agent est calculée en pourcentage poids/poids, donc poids d'agent sur poids de feuille sèche. Les normes dans l'industrie québécoise sont de 0.1 à 3 % en poids [29]. La quantité à ajouter est souvent fonction du produit lui-même. Comme ces produits sont légèrement colorés (jaunes), il faut limiter la quantité pour conserver la blancheur initiale du papier et ainsi éviter un effet de verdissement [20,29].

Dans le cadre de notre expérimentation, nous utiliserons tout d'abord le trempage puis ensuite la vaporisation de nos feuilles pour atteindre le pourcentage souhaité d'agent. Le solvant utilisé est l'eau pour tous nos produits.

3.4.6.2 L'analyse spectroscopique

Une fois nos échantillons prêts, l'étude spectroscopique peut débuter. On analyse l'effet de nos agents inhibiteurs par référence avec un échantillon de contrôle. Chaque série de feuilles, comprenant un contrôle et 3 FWA, comprend six échantillons chacune soit 24 feuilles au total par expérimentation. Pour chacune des feuilles, on effectue six spectres: trois sur fond blanc et trois sur fond noir. Tous les spectres d'une série (18 spectres) sur fond blanc et sur fond noir vont alors être moyennés. Les spectres obtenus sont archivés pour chacun des quatre groupes.

Les données recueillies lors d'une telle séance sont archivées sur disque dur et sur disquette à l'aide du programme d'exploitation du spectrophotomètre UV-Visible Cary 3 (version révisée, Varian). Plusieurs séances sont nécessaires pour réaliser une étude cinétique. Le nombre de séances est fonction de la cinétique de réversion choisie. Dans notre cas, les feuilles sont exposées 12 fois au rayonnement ultraviolet et cela durant des temps variables (Tableau 3-2). Cette exposition est nécessaire si l'on veut observer l'apparition des groupements colorés dans nos feuilles minces et comparer les résultats obtenus avec ou sans produit inhibiteur. Le temps total de 60 heures d'irradiation UV correspond à une année entière d'exposition à la lumière solaire.

Tableau 3-2 Temps de réversion dans le réacteur photochimique

Les temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif minutes / heures
T0	0 min	0 min
T1	2 min	2 min
T2	5 min	7 min
T3	13 min	20 min
T4	20 min	40 min
T5	20 min	60 min / 1 h
T6	1 h	120 min / 2 h
T7	3 h	300 min / 5 h
T8	7 h	720 min / 12 h
T9	8 h	1200 min / 20 h
T10	10 h	1800 min / 30 h
T11	15 h	2700 min / 45 h
T12	15 h	3600 min / 60 h

Le réacteur photochimique Rayonet utilisé est distribué par la compagnie Southern New England Ultraviolet Company (Harden, Connecticut). Cet appareil est muni de 16 lampes RPR -3500A d'une puissance totale de 24 Watts entre 300 et 420 nm, centrée à 350 nm selon une courbe pseudo gaussienne. Le flux de photons produit par la Rayonet est de: $1,5 \text{ à } 5 \times 10^{16} \text{ photons. sec}^{-1} \text{cm}^{-3}$.

Pour chacun des temps, on compte donc un spectre sur fond blanc et un sur fond noir de chacun des types de feuilles (Figure 3-6). Le traitement des données a consisté à remplacer les 18 spectres d'une série par un spectre moyen (un échantillon avec un fond pour un temps donné).

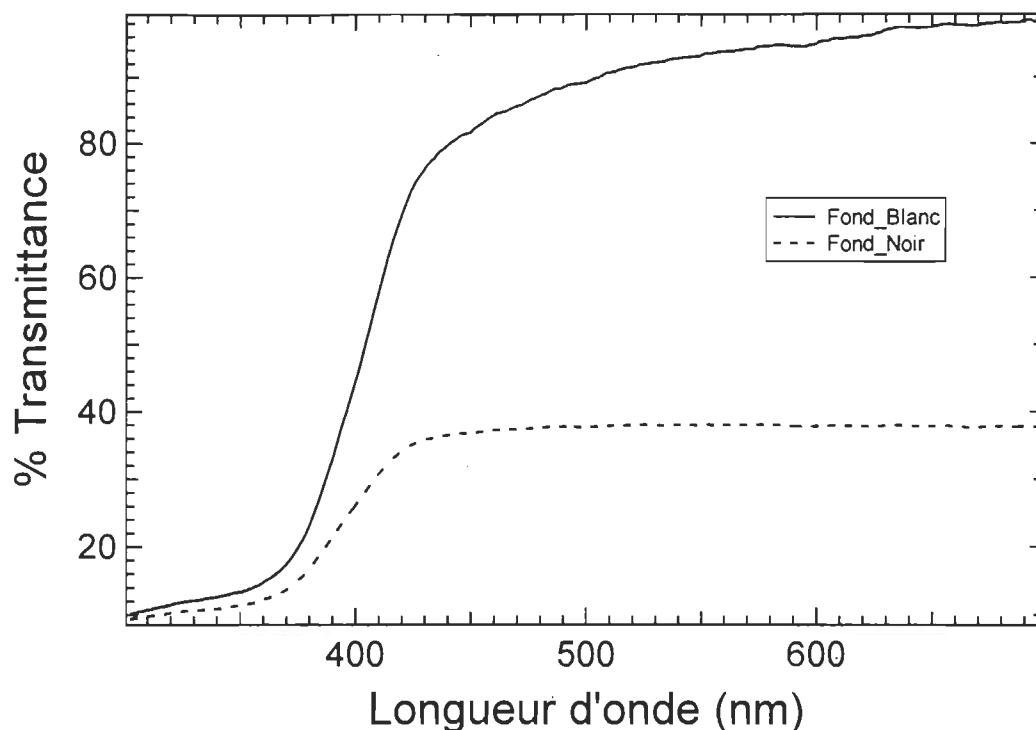


Figure 3-6 Spectre de transmittance pour le contrôle au $t=0$

Les spectres obtenus sont alors lissés. (sur 7 points avec un pas de 1 nm, de 300 à 700 nm). Dès que l'ensemble de la réversion photochimique est terminé pour une expérience et que toutes les données expérimentales sont archivées, le traitement peut débuter.

A partir des spectres lissés, nous calculons les valeurs de s et de k à l'aide du logiciel Microsoft Excel™ et des équations 3-2, 3-4 et 3-5 vues précédemment. Les spectres nécessaires à cette opération sont les spectres moyens de réflectance sur fond blanc donnant (R_b), les spectres moyens sur fond noir (R_0) ainsi que les mesures de blanc réalisées (R_w) aux différents temps de réversion. (de k_0 à k_{12}). Cela permet d'obtenir des spectres de k en fonction de la longueur d'onde (λ). On obtient donc 13 spectres pour chaque échantillon. Un exemple de spectre est présenté à la Figure 3-7. Cet exemple livre les résultats obtenus avec les feuilles du contrôle (ou traitées avec un agent quelconque) pour chacun des temps.

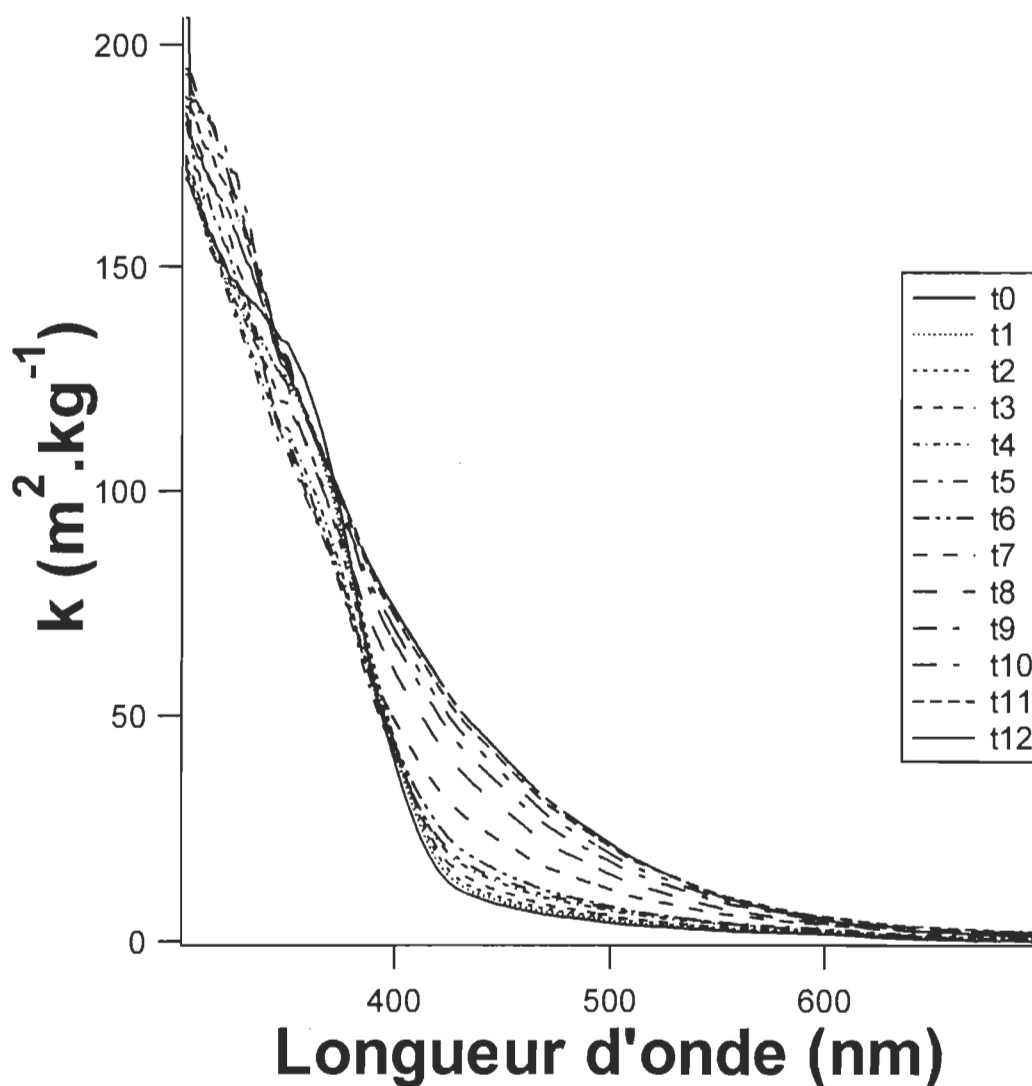


Figure 3-7 Variation du k vs la longueur d'onde pour le contrôle

Il est difficile d'observer l'effet de l'irradiation ultraviolette avec ce type de graphique. On remarque toutefois qu'il y a deux régions intéressantes où les valeurs de (k) varient. Ces régions se trouvent entre 350 et 370 nm et entre 400 et 450 nm. Mais cela n'est en réalité pas très clair.

Il est plus facile de comparer des spectres de différence de coefficient d'absorption (Δk) que des spectres de coefficient d'absorption (k). C'est pourquoi on utilise les spectres d'équation $\Delta k = f(\lambda)$ établis en soustrayant le spectre de k obtenu après un temps donné de réversion (t) et celui avant réversion pour le contrôle (CTRL T0). On réalise donc après cette opération 12 spectres par série d'échantillons (de k_1-k_0 jusqu'à $k_{12}-k_0$).

Un exemple de spectre de Δk est présenté pour le contrôle à la Figure 3-8.

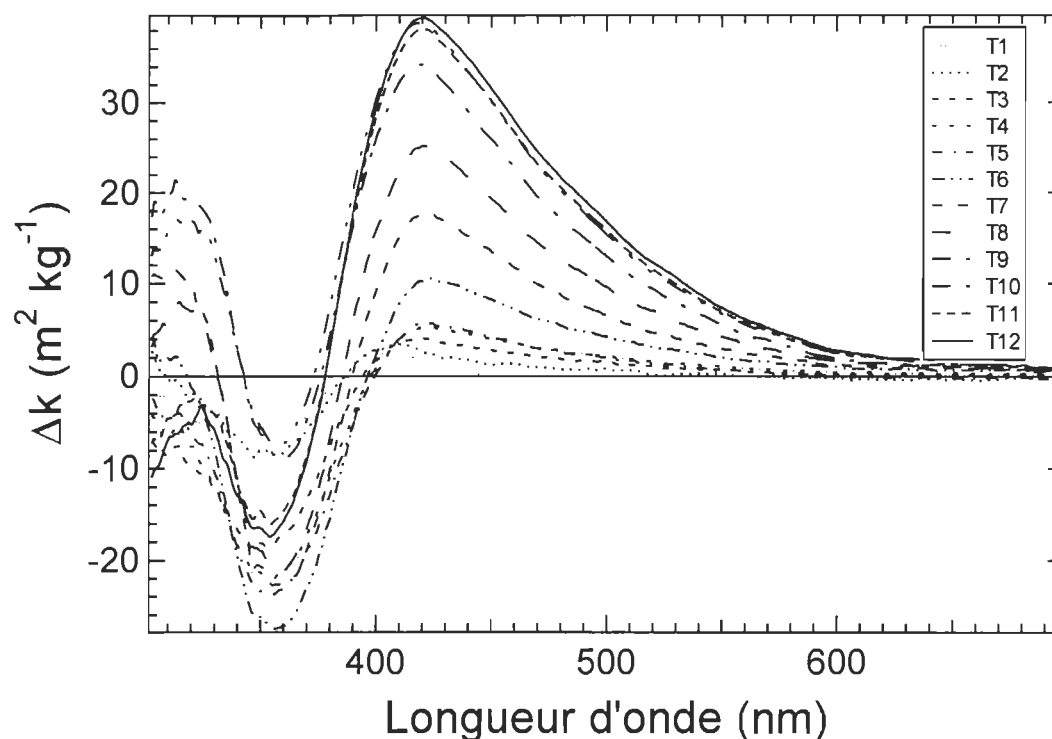


Figure 3-8 Δk vs longueur d'onde pour les différents temps d'irradiation

Ainsi, les variations de k semblent être plus caractéristiques et mettent plus en évidence les effets de la réversion photochimique. Il paraît évident que la région s'étendant de 360 nm à 420 nm devra être étudiée avec beaucoup d'intérêt et de précision. Rappelons que le Δk est la variation du coefficient d'absorption et qu'elle est directement proportionnelle à la variation de la quantité de chromophores. Si une augmentation de Δk est observée à une longueur d'onde donnée, cela implique qu'il y a eu apparition de chromophores, alors qu'une diminution implique une disparition d'un chromophore. Il est possible, à partir des valeurs de Δk en fonction du temps, de calculer la vitesse d'apparition des chromophores à une longueur d'onde donnée (environ 420 nm). Pour ce faire, nous réalisons les courbes de variation de k (à la longueur d'onde choisie) en fonction du temps à l'aide du logiciel de traitement mathématique Igor Pro version 3. 14 de Wavemetrics Inc. On obtient ainsi une courbe comme celle présentée à la Figure 3-9 qui

provient d'une étude antérieure utilisant d'autres agents fluorescents commerciaux dont les noms commerciaux apparaissent dans la légende [21].

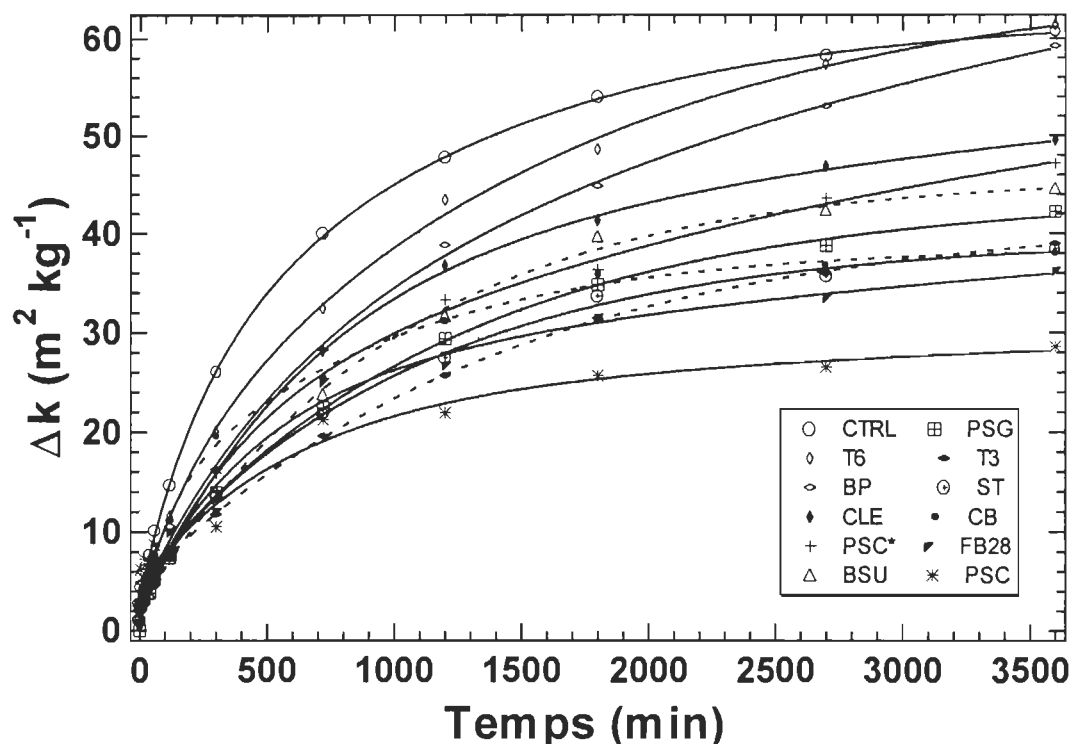


Figure 3-9 Cinétiques d'apparition des chromophores

La cinétique chimique concerne la cadence, le rythme, par lequel les concentrations de réactifs et des produits se modifient, bref la vitesse d'atteinte de l'état d'achèvement [30].

Comme la courbe de la Figure 3-9 exprime l'évolution d'absorbance de l'échantillon en fonction du temps donc l'évolution de la concentration en chromophores en fonction du temps, nous sommes devant ce qu'il convient d'appeler « une cinétique d'apparition de chromophores ». L'équation cinétique qui régit ces courbes est une double exponentielle de la forme suivante (équation 3-7):

$$k_t = k_{\infty} + A_1 e^{-c_1 t} + A_2 e^{-c_2 t} \quad \text{Équation 3-7}$$

Dans cette équation (k_t) représente le coefficient d'absorbance au temps donné (t), (k_∞) est le coefficient d'absorbance à temps infini (t_∞), (A_1) et (A_2) les constantes pré-exponentielles et (C_1) et (C_2) sont les exposants qui déterminent la vitesse d'apparition des chromophores.

Donc, en établissant les courbes de Δk à une longueur d'onde donnée, on peut comparer les vitesses d'apparitions ou de disparition des chromophores pour les différents agents utilisés.

Un agent efficace devrait diminuer la vitesse de formation des chromophores, et donc faire en sorte que les exposants (C_1) et (C_2) et que la concentration en chromophores à t_∞ soient les plus petits possibles. Un agent efficace fera aussi en sorte d'augmenter les constantes (A_1) et (A_2) en valeur absolue.

Le choix d'une double exponentielle comme modèle mathématique de la cinétique d'apparition des chromophores s'est imposé de lui-même vu la faible corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle à simple exponentielle.

Les courbes $\Delta k = f(\lambda)$ et $\Delta k = f(t)$ avec $\Delta k = k_t - k_{ctrl\ t0}$ permettent de mettre en évidence le jaunissement total du papier (de l'échantillon). Cela correspond au jaunissement dû au simple dépôt par trempage ou pulvérisation de l'agent fluorescent considéré et celui relatif à la réversion de blancheur due à l'action des ultraviolets. Toutefois, si on considère les courbes $\Delta k = f(\lambda)$ et $\Delta k = f(t)$ avec $\Delta k = k_t - k_{t0}$, seul le jaunissement dû au vieillissement du papier est pris en compte. On parle de jaunissement relatif.

Les deux courbes (Figure 4-1) suivent une cinétique comparable. Elles sont simplement décalées vers le haut, l'une par rapport à l'autre. La plus haute représente la cinétique d'apparition des chromophores et met en évidence la teinte jaune induite par le produit après ajout. Celle du bas caractérise seulement les modifications photochimiques de notre échantillon.

Cette étude permet de distinguer les produits naturellement jaunes et ceux qui ne le sont pas et d'effectuer une étude de la cinétique de réversion ne considérant que l'évolution du jaunissement des échantillons.

3.5 Analyses spectrofluorimétriques

Ces études ont été faites à l'aide d'un spectrofluorimètre Luminescence LS50B de Perkin-Elmer. L'appareil n'étant pas équipé d'un support pour échantillon solide, il fut nécessaire d'en fabriquer un. À l'aide de ce support, il fut possible d'obtenir des spectres de fluorescence afin de vérifier la résistance de nos FWA à la dégradation photochimique UV.

3.5.1 Tests de résistance des FWA

Afin de mener ces tests, des feuilles minces ont été traitées avec nos FWA à raison de 3% p/p. Ces feuilles ont ensuite été découpées en languettes s'adaptant aux dimensions du support à échantillon. L'intensité de fluorescence des produits est mesurée en réflectance. Afin de vérifier la compétitivité d'absorption des UV des agents avec la lignine, l'excitation des échantillons se fait à 350 nm étant donné que c'est la région d'absorption de la lignine. Les temps de réversion utilisés sont présentés au Tableau 3-3.

Tableau 3-3 Temps d'irradiation UV pour les mesures de fluorescence

Les temps	Temps d'exposition	Temps cumulatif minutes / heures
T0	0	0
T1	15	15
T2	15	30
T3	30	60 / 1
T4	240	300 / 5
T5	600	900 / 15
T6	900	1800 / 30
T7	1800	3600 / 60

Par la suite, on établit graphiquement, sur le spectre d'émission, la longueur d'onde de fluorescence maximale pour chacun des produits. Cette longueur d'onde ne varie pas en fonction du temps d'exposition aux UV. Un graphique de la variation de l'intensité (Δ_{int}) en fonction du temps permet ensuite d'établir les cinétiques de dégradation des agents fluorescents. Étant donné que les analyses ont été réalisées en émission et non en absorption, les Δk sont donc une expression de la variation de la fluorescence et non une mesure de l'apparition des chromophores nuisibles.

3.6 Utilisation de particules minérales ultra fines

Les particules étudiées sont des particules de dioxyde de titane (TiO_2) ultra fines fabriquées par la compagnie Ishihara et distribuées par L.V. Lomas. Le C-PAM provient de Ciba. La grosseur des particules primaires de TiO_2 varie entre 0.01 et 0.05 μm . L'utilisation d'un liant devient nécessaire puisque les particules ont peu ou pas d'affinité avec les fibres. L'agent liant choisi est le polyacrylamide cationique (C-PAM). Le latex, habituellement utilisé dans les sauces de couchage, a été remplacé car celui-ci entraîne une réversion supplémentaire. Les particules de TiO_2 et le liant ont été mélangés dans l'eau chaude à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse et ont ensuite été déposées sur une feuille par couchage, sur une coucheuse de laboratoire, afin d'obtenir une couche la plus mince possible ($\pm 12 \mu\text{m}$). Les propriétés des produits utilisés figurent au Tableau 3-4.

Tableau 3-4 Propriétés physiques des produits utilisés

Particules TiO_2	TTO-51A	TTO-55A	TTO-55B
Taille (μm)	0.01-0.03	0.03-0.05	0.03-0.05
C-PAM	175	182	455
Charge (%)	25	25	5

Toutes les particules de TiO_2 utilisées ont subi un traitement de surface à l'alumine (Al_2O_3) afin de leur assurer une bonne dispersabilité. Toutes les sauces de couchage avaient un contenu en TiO_2 de 10% p/p et un contenu de C-PAM de 0.5% p/p par rapport à la quantité de TiO_2 utilisée.

Chapitre 4 - Résultats

L'ensemble de nos résultats est présenté dans ce chapitre sous forme de tableaux et de figures. De brefs commentaires viennent aider à la compréhension et à l'interprétation de ces résultats. Comme ces expériences sont reliées entre elles et qu'il ne sera possible de faire les corrélations et les discussions avant d'avoir présenté tous les résultats, cette étape de synthèse et d'analyse sera présentée au chapitre suivant.

4.1 Résultat de l'étude cinétique réalisée par spectroscopie de réflectance UV-Visible

La première partie des résultats concerne les études de cinétique suivies par spectroscopie de réflectance UV-Visible. Dix produits commerciaux ont été mis à l'essai à l'aide de la technique des feuilles minces. Ces essais mettent en relief l'efficacité de chaque produit en tant qu'inhibiteur de jaunissement. Étant donné que l'espace est limité à l'intérieur du photoréacteur et que la durée de l'expérimentation est importante, le travail a été réalisé en 4 parties. Chaque partie de l'expérimentation comprend l'étude cinétique complète de trois agents fluorescents et d'une série de feuille de contrôle permettant de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Étant donné que l'étude complète portait sur dix produits et que quatre plans complets d'expérimentations comprend l'essai de douze produits, la dernière étude comprenait donc le dernier agent à étudier ainsi qu'une reprise des deux agents ayant montré le plus grand pouvoir d'inhibition. Ces études ont été réalisées du mois de mai 98 au mois de mai 99.

Comme mentionné précédemment, la reproductibilité de la méthode a pu être vérifiée en mesurant le jaunissement de feuilles de contrôle non-traitées lors de chaque partie de l'expérimentation. Cette vérification est nécessaire compte tenu du temps relativement long entre chaque série de mesure. Les résultats de cinétique obtenus pour les différents contrôles sont montrés à la Figure 4-1. La quasi superposition des courbes démontre clairement la reproductibilité de la méthode lorsque les expériences sont faites dans les mêmes conditions d'expérimentation.

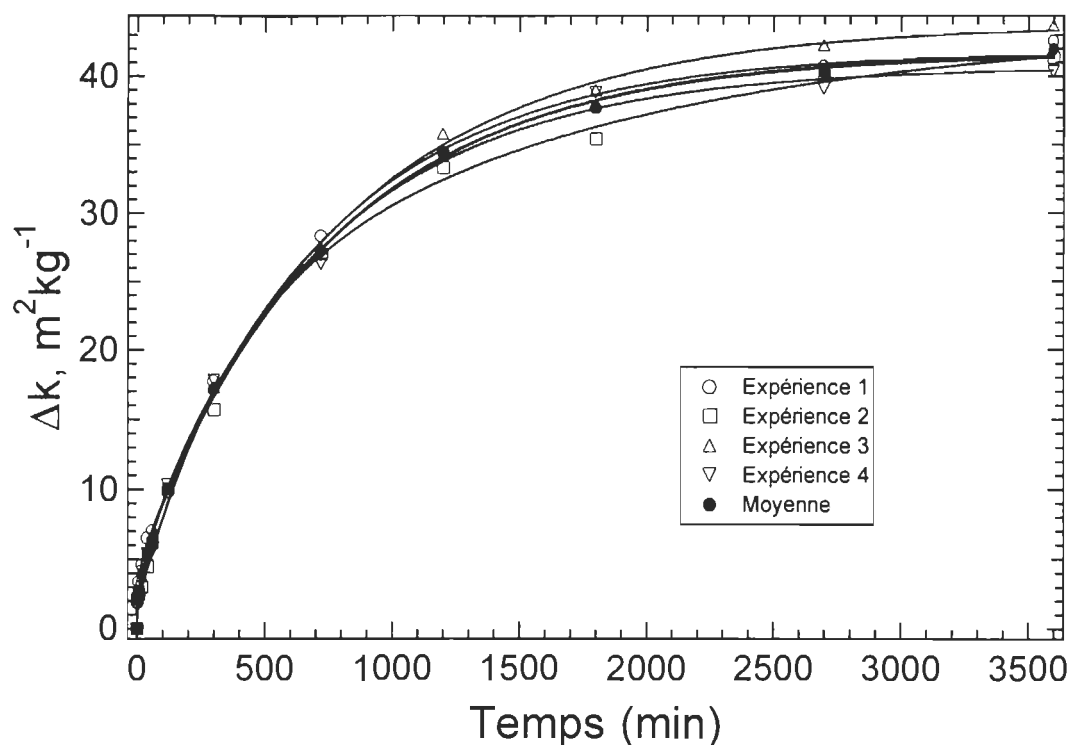


Figure 4-1 Courbes cinétiques de comparaison des contrôles des différentes expériences

4.1.1 Pourcentage d'agent utilisé pour l'expérimentation

Au cours des différentes expérimentations, la quantité de FWA déposée à la surface des feuilles a toujours été maximale. Ce maximum est ajusté pour que l'effet de verdissement ne soit pas trop apparent à l'œil nu donc, i.e. que l'apparence de la feuille ne diffère pas de celle des feuilles de contrôle. L'effet de verdissement peut être causé par les azureur optique dû à la formation d'excimères [20,29]. Le pourcentage d'agent en poids (% p/p) ajouté à la surface des feuilles varie légèrement selon le produit utilisé mais la moyenne se situe autour de 4%. Comme le but de cette partie est de comparer l'efficacité d'inhibition des agents entre eux, il est important de le faire sur une base commune. Ici, le point de verdissement a été choisi pour établir la quantité maximale d'agent à ajouter. Comme la résistance à cet effet de verdissement est une qualité intrinsèque de chaque produit, il est important qu'elle constitue le point de comparaison de cette étude. C'est pour cette raison que les pourcentages d'agents appliquées sur les feuilles varient de 3 à 6 %. Une étude de comparaison des agents fluorescents à pourcentage équivalent devra faire l'objet

de travaux futurs pour vérifier l'effet de la concentration d'agent appliquée sur l'inhibition du jaunissement. Les pourcentages exacts des agents ajoutés à la surface des échantillons figurent au Tableau 4-1.

Tableau 4-1 Pourcentages utilisés pour chacun des produits

Produit	% p/p moyen sur l'échantillon
UQTR-6B	6.2
UQTR-7	6.0
RB-6	4.9
UQTR-3	4.8
UQTR-4	4.6
UQTR-5	4.6
UQTR-6A	4.2
UQTR-2	3.8
UQTR-1	3.3
P	3.1

4.1.2 Longueur d'onde maximale d'absorption des agents

Après avoir irradié nos feuilles dans le photoréacteur, des composés colorés se sont formés comme prévu. Il aurait été plausible de croire que tous les échantillons auraient montré un maximum d'absorption à 420 nm étant donné que cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption des chromophores formés. Cependant, les maximums observés varient selon l'agent fluorescent présent à la surface des feuilles (voir Tableau 4-2 et Annexes 1 à 10). Les écarts étant parfois importants, les valeurs de Δk utilisées pour les calculs subséquents ont été pris où l'absorption était maximale. Ce choix se justifie facilement car c'est à l'endroit où l'absorption est maximale qu'il est important de mesurer sa variation. Même si la présence d'un FWA déplace la longueur d'onde maximale d'absorption des composés colorés, le problème reste entier tant que ceux-ci font sentir leur présence sur le spectre d'absorption. Ce déplacement de la longueur d'onde maximale d'absorption peut être dû à l'effet de verdissement mentionné plus tôt comme étant la base du poids d'agent à ajouter. Cette effet déplacerait la lon-

gueur d'onde d'absorption vers la région verte du spectre (plus grande longueur d'onde) en raison de la formation de dimères lorsque deux molécules de FWAs sont trop près l'une de l'autre, donc lorsque la concentration d'agent fluorescent à la surface des feuilles est trop grande.

Tableau 4-2 Longueur d'onde maximale d'absorption des chromophores selon l'agent utilisé

Produit	Longueur d'onde maximale
UQTR-6B	417 nm
UQTR-7	423 nm
P	425 nm
UQTR-6A	427 nm
RB-6	428 nm
UQTR-4	428 nm
UQTR-5	431 nm
UQTR-2	436 nm
UQTR-3	439 nm
UQTR-1	442 nm

Sachant les valeurs de ces longueur d'ondes, il est maintenant possible, en prenant les valeurs du Δk à cette longueur d'onde pour chaque temps, d'obtenir une courbe cinétique d'apparition des chromophores pour chaque produit testé.

4.1.3 Résultats des courbes cinétiques

Il est important de rappeler certains points avant de présenter ces résultats. Pour qu'un produit soit efficace, il faut premièrement que le taux de formation des chromophores soit plus bas que celui observé sur les feuilles de contrôle et deuxièmement, il faut que la quantité finale de chromophores formés soit moins importante que celle observée sur les contrôles. Il est maintenant facile de voir, sur les courbes de la figure 4-2, quels sont les produits qui sont efficaces comme inhibiteurs de jaunissement.

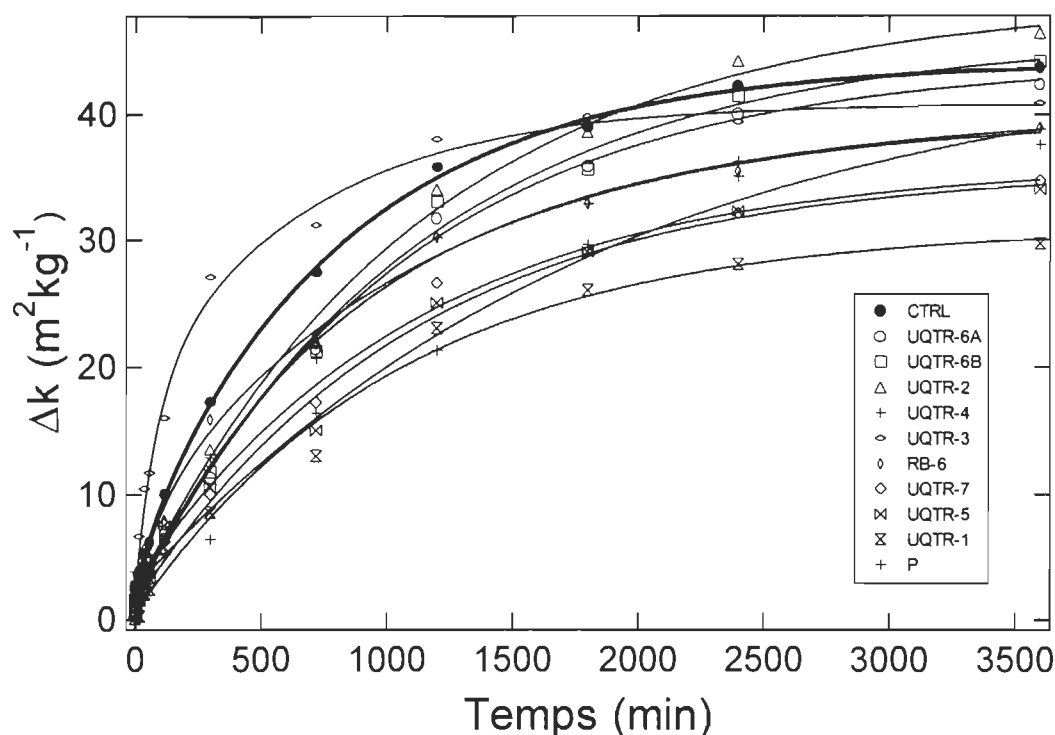


Figure 4-2 Cinétiques d'apparition des chromophores pour les agents utilisés

De l'apparence de ces courbes, il est possible de visualiser l'efficacité des FWA sur l'inhibition de la réversion de blancheur. Toutes les courbes situées sous la courbe des feuilles de contrôle, en trait gras, montrent toutes une réduction de la quantité finale de chromophores formés ainsi qu'une réduction de la vitesse d'apparition de ces chromophores.

Afin de quantifier ces données visuelles, il est possible, par traitement informatique, d'obtenir les paramètres de l'équation 3-7 qui régit les courbes cinétiques. Ces données apparaissent au Tableau 4-3.

Étant donné que les produits sont classés par ordre croissant de k_{∞} les produits apparaissant au haut du tableau constituent les meilleurs inhibiteurs de réversion car la quantité de chromophores formés à temps infini est inférieure. Cependant, il faut aussi tenir compte de la vitesse d'apparition des chromophores en considérant les constantes pré-exponentielles et les exposants.

Tableau 4-3 Paramètres de l'équation cinétique (3-7) pour chaque FWA

Produit	k_{∞}	A_1	$C_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	A_2	$C_2 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	χ^2
UQTR-1	31.063	-15.02	9,292	-15.37	9,743	15.37
UQTR-5	35.738	-15.69	8,788	-18.65	9,136	18.98
UQTR-7	36.188	-33.12	8,816	-3.09	218,280	8.74
RB6	39.911	-32.01	8,814	-6.27	97,776	8.66
UQTR-4	40.665	-20.58	6,811	-18.38	15,546	5.95
UQTR-3	40.919	-23.24	14,699	-15.87	120,030	13.07
Contrôle	44.179	-38.37	11,917	-3.53	100,080	1.70
UQTR-6A	44,311	-21,10	9,329	-21.47	9,130	4.48
P	45.408	-21.30	5,298	-21.43	5,118	15.10
UQTR-6B	46.246	-22.03	8,940	-22.23	8,589	11.93
UQTR-2	49.073	-23.28	8.650	-23.52	8.666	10.35

Il faut mentionner que dans notre cas, plus l'exposant est petit, plus la vitesse d'apparition des chromophores est petite. Comme le facteur pré-exponentiel est multiplié par le terme l'exponentielle de $-c_x t$, plus la constante c_x sera petite, plus la valeur de l'exponentielle sera près de 1 ($e^0=1$). C'est donc dire qu'à mesure que le temps augmente, la résultante de l'exponentielle diminue et, par le fait même, le produit avec la constante pré-exponentielle diminue lui aussi. La dernière colonne du Tableau 4-3 nous donne la valeur du χ^2 qui est un indice de concordance entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique. Plus la valeur de ce facteur est près de 1, plus les paramètres de la courbe sont fiables [31]. Même si aucune des courbes obtenues ne rencontre ce critère, l'interprétation des résultats reste valable car elle est faite en ne tenant compte que de l'ordre obtenu et non des valeurs exactes de chacun des points sur les courbes. Les valeurs de χ^2 utilisée proviennent directement du logiciel et sont analysées tel quel [32].

Afin de vérifier l'efficacité des produits à court et moyen terme, nous avons calculé le pourcentage de réduction de formation des chromophores avec l'équation 4-1:

$$\% \text{ de réduction} = 100 - \left(\frac{\Delta k_{\text{produit}}}{\Delta k_{\text{contrôle}}} \times 100 \right) \quad \text{Équation 4-1}$$

Les résultats de ces analyses sont montrées aux Figures 4-3 et 4-4.

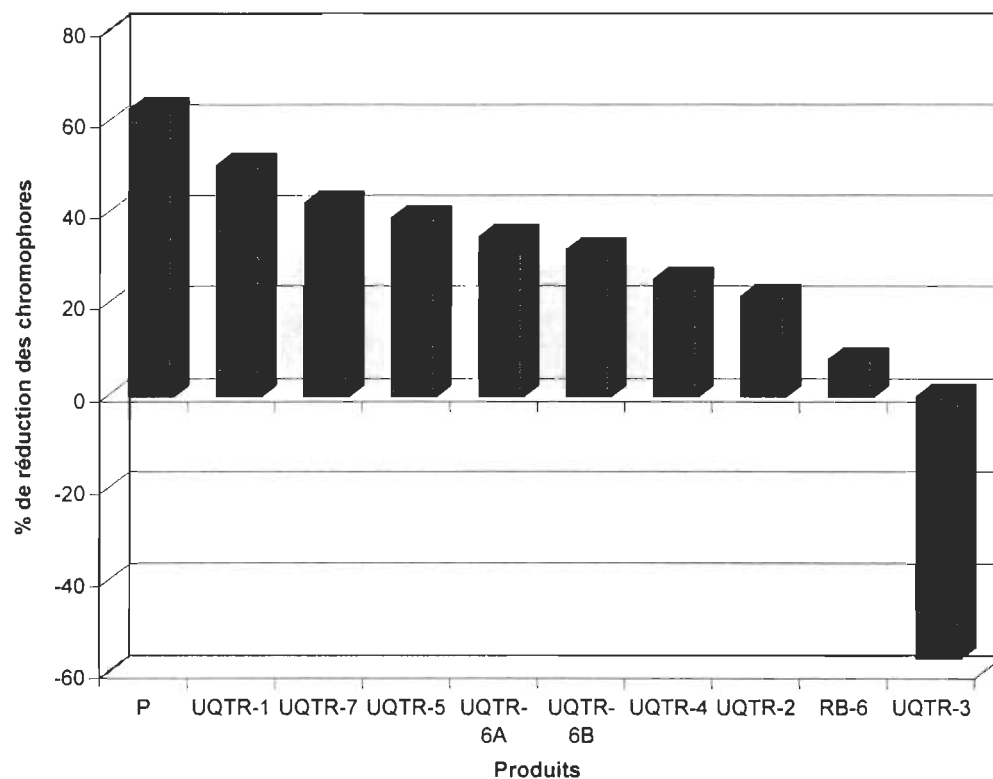


Figure 4-3 Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 1 mois de réversion

Comme on peut le constater dans ces figures, certains produits sont efficaces sur de courtes périodes de temps, d'autres sur de plus longues périodes alors que certains, le UQTR-3 plus particulièrement, causent un jaunissement plus rapide pour les périodes étudiées. Les périodes de 1 et 6 mois d'irradiation (5 et 30 heures d'irradiation UV) ont été choisies afin d'illustrer le comportement des FWA à court terme et moyen terme. Le comportement à long terme est illustré par la valeur de k_{∞} vue précédemment.

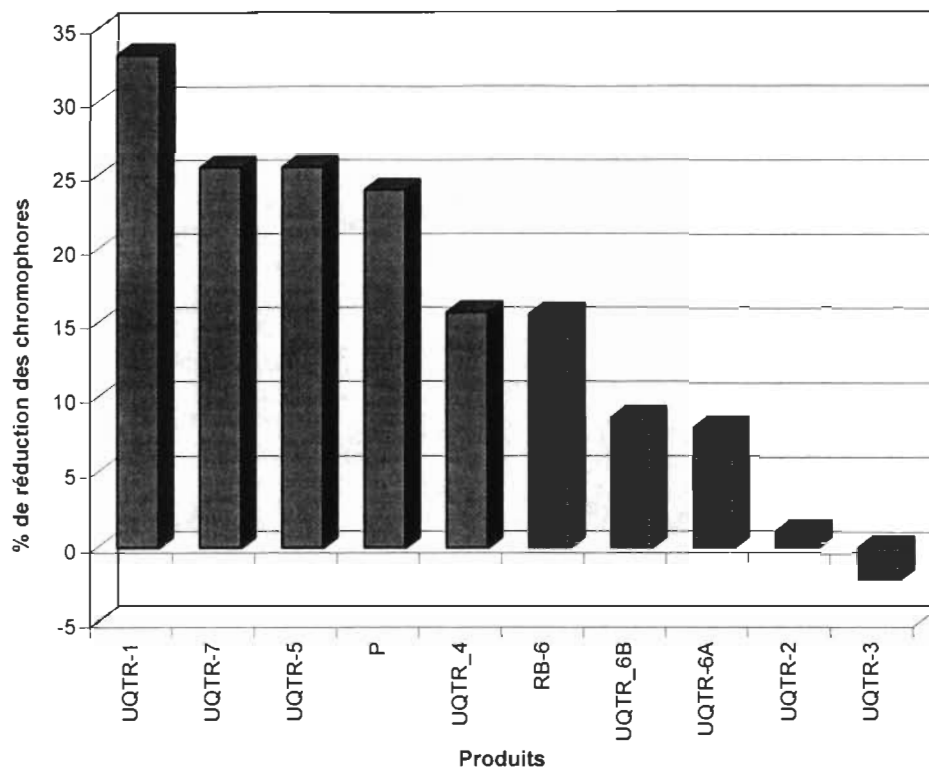


Figure 4-4 Pourcentage de réduction de formation de chromophores après 6 mois de réversion

En mettant en rapport les résultats de la Figure 4-2, du Tableau 4-3 et des Figures 4-3 et 4-4, il est possible de tirer les conclusions suivantes:

- Le produit UQTR-1 présente la plus faible vitesse d'apparition de chromophores et la plus petite valeur de Δk à temps infini
- Le produit UQTR-3 engendre une vitesse de jaunissement beaucoup plus rapide malgré une légère diminution de la quantité de chromophores à temps infini
- Les produits UQTR-5 et UQTR-7 montrent de bons résultats concernant le taux de formation et la quantité de chromophores produits
- Le produit P est efficace à court terme mais perd de son efficacité à long terme allant jusqu'à engendrer une quantité finale de composés colorés importante
- Tous les autres produits montrent une efficacité très moyenne

4.2 Résultats des analyses spectrofluorimétriques

4.2.1 Tests de résistance aux UV

Pour la réalisation de ces tests, une quantité équivalente d'environ 4% p/p d'agent a été ajoutée à la surface de nos échantillons. Suite à cet ajout, des mesures de fluorescence ont été prises au temps initial et après chaque irradiation donnant ainsi une série de courbe comme à la Figure 4-5. Suite aux résultats d'une étude antérieure [21], aucunes mesures de rendement quantique de fluorescence n'ont été faites. Comme on peut le constater, l'intensité de fluorescence vers 430 nm diminue avec l'augmentation du temps total d'irradiation ce qui implique que les FWA ajoutés sur les feuilles perdent leur efficacité par une transformation conformationnelle ou qu'ils se dégradent. Comme pour l'étude précédente, il est possible de tracer une courbe cinétique, à l'aide des courbes présentées aux Annexes 11 à 20, qui montrera ici la vitesse de dégradation des agents fluorescents suite à une irradiation UV intense. Ces courbes sont présentées à la Figure 4-6.

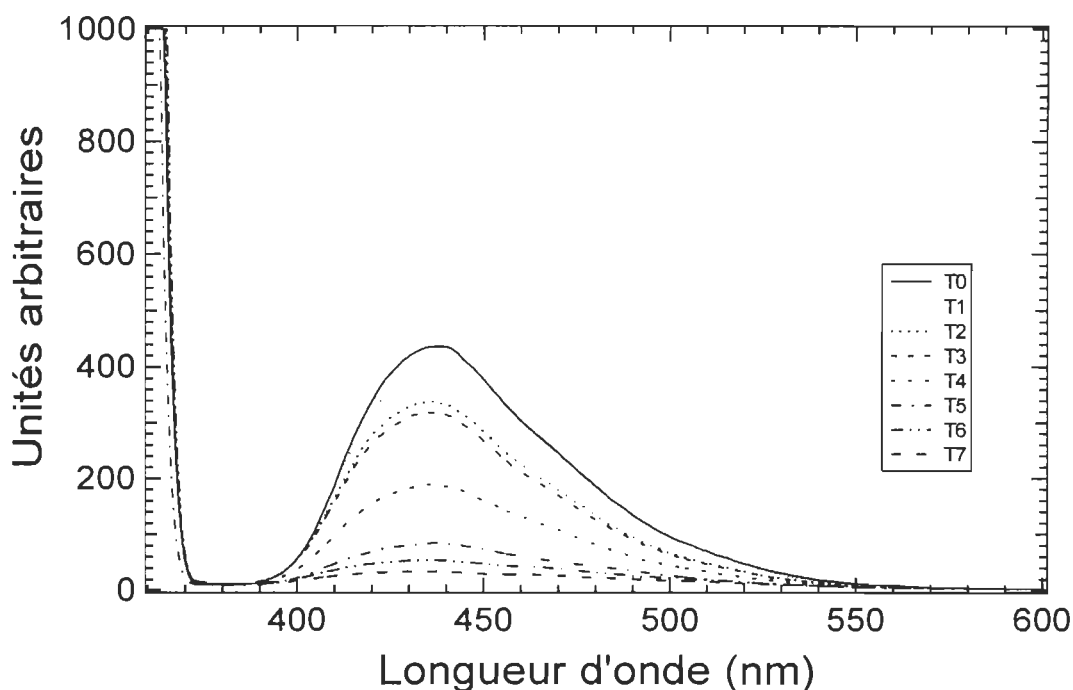


Figure 4-5 Variation de l'intensité de fluorescence par rapport à la longueur d'onde

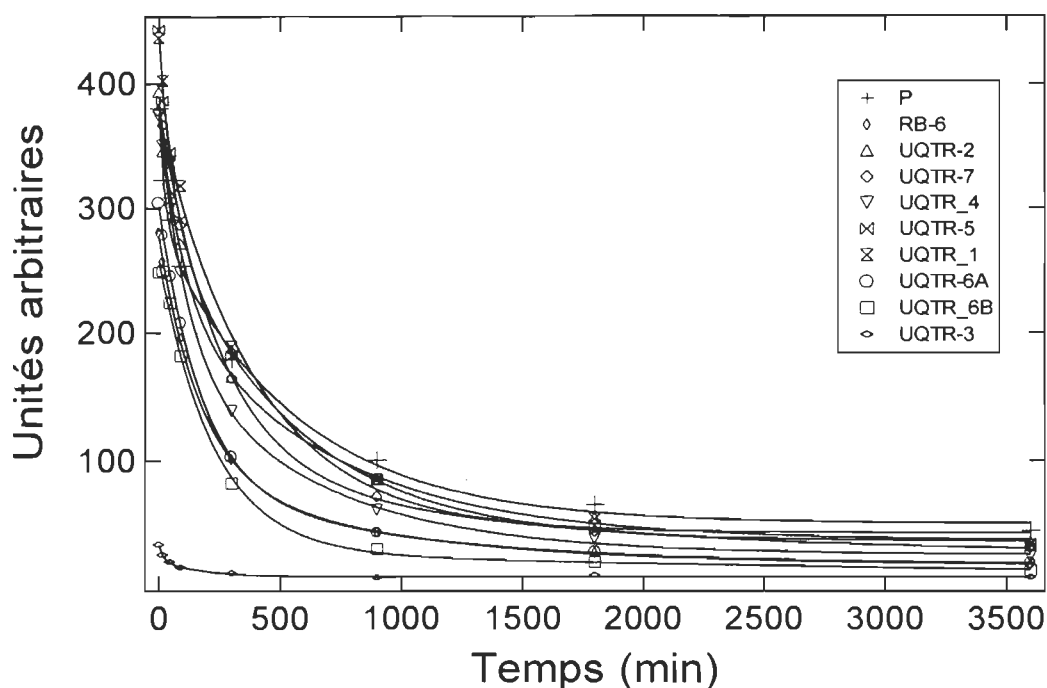


Figure 4-6 Variation de l'intensité de fluorescence par rapport au temps suite à une irradiation UV

Comme on peut le voir, tous les agents, sans exceptions, perdent rapidement une grande partie de leur fluorescence. Seul le produit UQTR-3 ne subit pas une chute de fluorescence aussi intense du fait que l'intensité de fluorescence initiale de ce produit est nettement inférieure à celle des autres FWA utilisés.

Tout comme dans l'étude précédente, il est possible de quantifier la perte de fluorescence des agents à court et moyens termes soit 1 et 6 mois et d'effectuer un classement sur cette base. Cette perte de fluorescence est calculée avec l'équation suivante (4-2):

$$\% \text{ de perte} = \left(\frac{\text{Int}_0 - \text{Int}_t}{\text{Int}_0} \right) \times 100 \quad \text{Équation 4-2}$$

Les termes Int_0 et Int_t font référence à l'intensité de fluorescence initiale et à l'intensité au temps désiré t respectivement.

Les résultats de cette analyse figurent aux Figures 4-7 et 4-8.

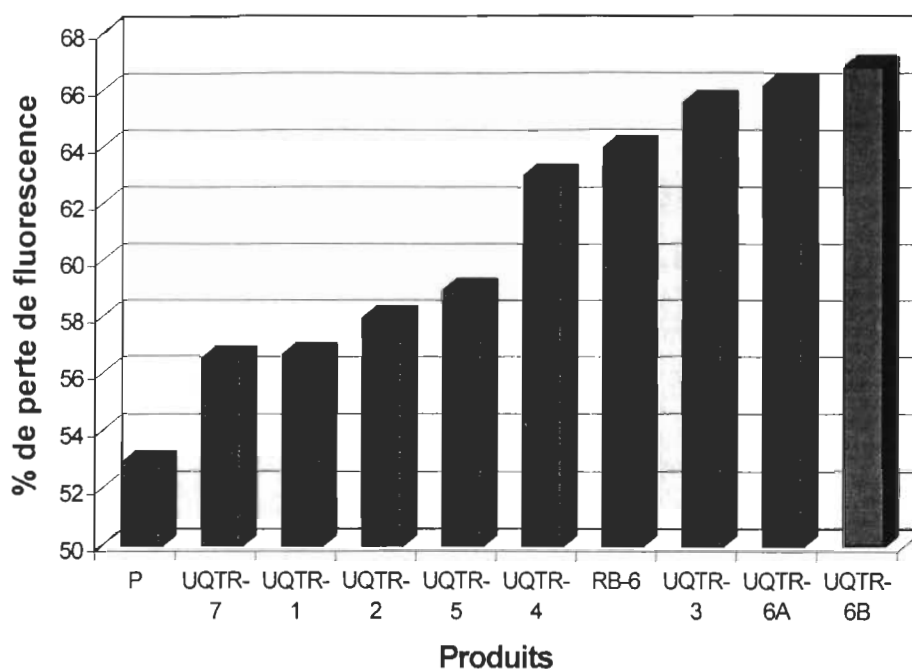


Figure 4-7 Pourcentage de perte de fluorescence après 1 mois d'irradiation UV

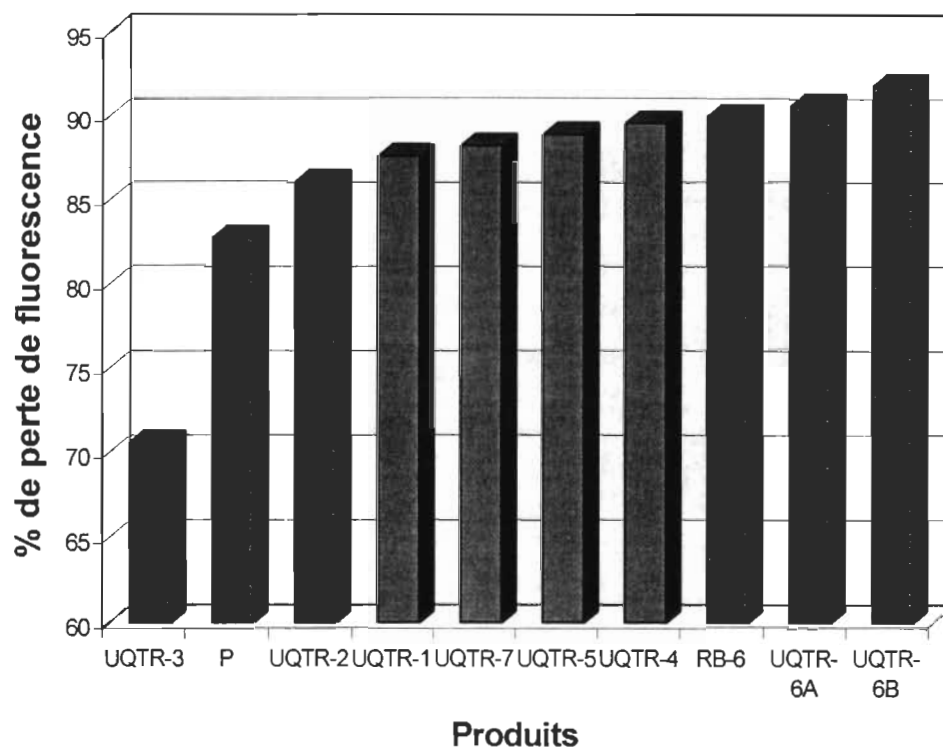


Figure 4-8 Pourcentage de perte de fluorescence après 6 mois d'irradiation UV

Comme on peut le voir, tous les produits perdent plus de 50% de leur intensité de fluorescence après seulement 5 heures d'irradiation UV. Qui plus est, cette perte grimpe jusqu'à plus de 80 % après 6 mois d'irradiation soit au milieu de notre étude. C'est donc dire qu'il y a soit dégradation de nos agents ou modification de ceux-ci pour former des molécules non fluorescentes. Ceci pose donc un problème que l'on doit résoudre afin d'éventuellement utiliser les FWAs dans l'industrie.

4.3 Résultat de l'étude cinétique réalisée par spectroscopie de réflectance UV-Visible pour le système FWA - Antioxydant

Les résultats présentés dans cette section prendront la même forme que ceux présentés dans la première section. Le système choisi est la combinaison du FWA le plus efficace, le UQTR-1, et de l'acide ascorbique comme antioxydant. Pour les besoins de cette étude, l'agent fluorescent et l'acide ascorbique ont tous les deux été ajoutés à raison de 2% p/p. Comme le poids moléculaire de l'acide ascorbique est inférieur à celui de l'agent fluorescent, ce composé se retrouve donc en excès au niveau du nombre de moles de produit présent sur la feuille. Cet excès a été délibérément ajouté pour assurer une bonne protection de l'agent fluorescent présent. Des spectres UV-Visibles similaires à ceux présentés dans la première partie des résultats ont été obtenus et les longueurs d'onde maximales d'absorption ont pu être déterminés et figurent au Tableau 4-4.

Tableau 4-4 Longueurs d'onde d'absorption maximales pour les différents produits

Produit	Longueur d'onde d'absorption maximale
UQTR-1	435 nm
Antioxydant	419 nm
UQTR-1 + Antioxydant	436 nm

On note ici que les longueurs d'onde maximales d'absorption des échantillons contenant le FWA sont plus hautes que celles des échantillons où il n'y en a pas. Ceci pourrait s'expliquer par une concentration d'agent appliquée trop près ou dépassée la limite de l'effet

de verdissement. Des travaux en ce sens devront être faits afin de valider cette affirmation.

Avec ces longueurs d'ondes et les courbes de Δk en fonction de la longueur d'onde (présentés en annexe), il est maintenant possible d'obtenir les courbes cinétiques présentées à la Figure 4-9.

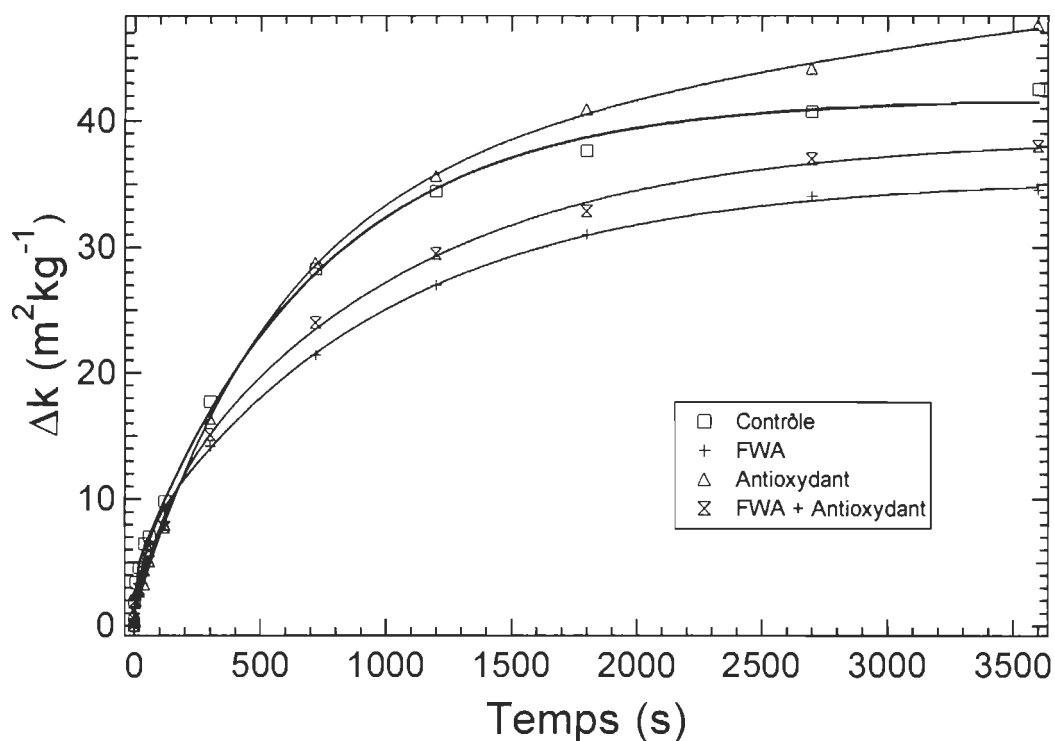


Figure 4-9 Cinétiques d'apparition des chromophores pour le système FWA – Antioxydant.

Comme on peut le voir, l'ajout de l'acide ascorbique n'entraîne pas l'effet de protection escompté causant même un jaunissement plus intense sur la feuille uniquement traitée avec l'acide ascorbique. Cette augmentation de jaunissement est probablement due au fait que le pH des solutions d'acide ascorbique était près de 7. À ce pH, l'acide ascorbique est sous forme d'ion ascorbate et ceux-ci sont plus sensibles à l'oxydation donc, à la décoloration. De plus, l'efficacité d'inhibition de l'agent fluorescent semble diminuée par la présence d'acide ascorbique ce qui n'est aucunement le résultat souhaité.

4.4 Effet de l'application des agents sur la coloration du papier

Du fait que les agents utilisés sont tous jaunes en solution, il semblait nécessaire de vérifier si l'application même du produit induisait une coloration non désirée. Pour ce faire, les résultats de la dernière expérience avec le système FWA – Antioxydant ont été recalculés de façon à tenir compte de ce facteur. Les valeurs de Δk ont donc été calculées par rapport non plus au k de la feuille traitée avec l'agent au temps initial, comme mentionné à la section 3.4.6.2, mais bien par rapport au k de la feuille de contrôle, qui n'a subi aucun traitement, au temps initial. Nous sommes donc en mesure de voir l'étendue de la teinte jaune induite par l'application de produit sur la feuille. Les résultats de ce test sont présentés à la Figure 4-10.

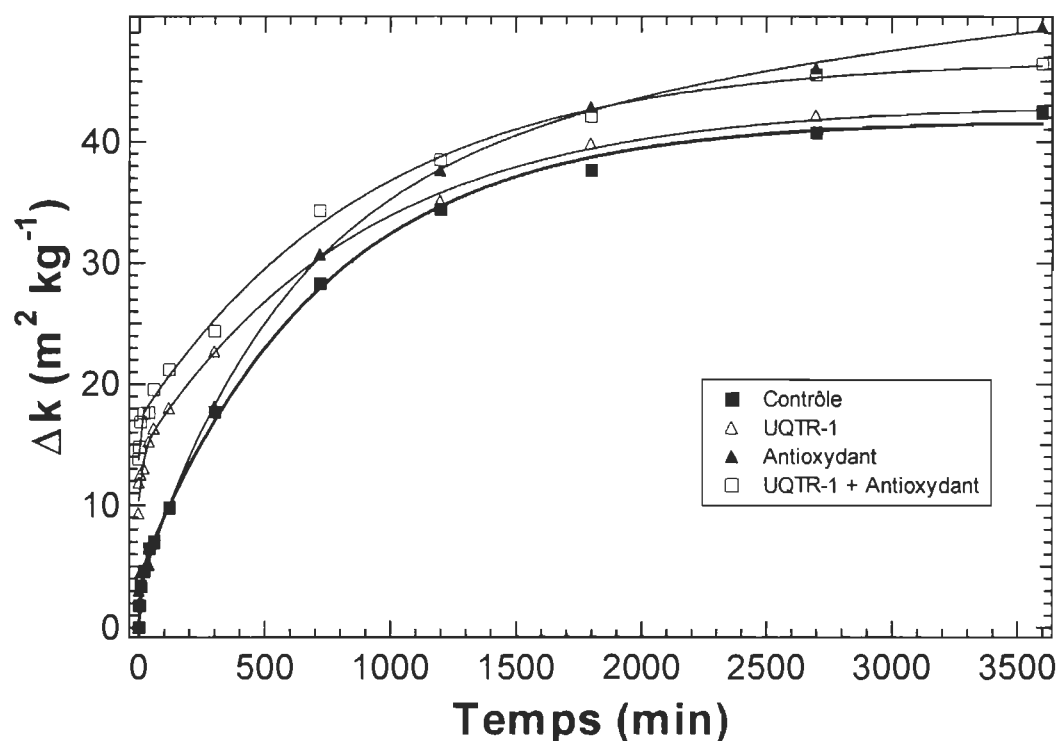


Figure 4-10 Effet de l'application des produits sur la coloration du papier

À la lumière de ces résultats, il est maintenant clair que le simple ajout d'un FWA sur les échantillons de papier induit déjà une coloration jaune. De par la nature fluorescente des agents et du fait que la réémission se fasse dans la région bleu du spectre, ce jaunissement est difficilement perceptible à l'œil nu mais il est impossible de nier son existence à

la lumière des courbes précédentes. On voit clairement que la courbe de l'échantillon supportant le FWA possède un Δk d'environ $13 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ supérieur par rapport à celui du contrôle ce qui n'est pas négligeable. Toutefois, ce jaunissement induit par le FWA ne devrait pas nuire à l'utilisation des ces composés dans le domaine papetier. Il est à noter que la différence de coloration est plus évidente au début qu'à la fin de l'irradiation ce qui va de soi étant donné que le jaunissement photochimique du papier est beaucoup plus important comparativement à celui causé par le FWA.

4.5 Résultats de couchage avec les particules ultra fines de TiO_2

Cette partie de l'expérimentation fut beaucoup plus ardue et les résultats obtenus ne sont pas très encourageants, du moins par rapport aux hypothèses de base. Aucun résultat quantifiable n'a pu être compilé lors de cette partie d'expérimentation. Il a été impossible d'appliquer adéquatement les particules à la surface de la feuille afin de pouvoir mesurer le pouvoir dispersant d'une couche de dioxyde de titane. Plusieurs problèmes, de rétention et de dispersion notamment, sont intervenus lors du processus de couchage le rendant inadéquat pour les besoins de l'étude. En effet, les couches obtenues n'étaient pas uniformes et montraient des agglomérats de particules très évidents.

Suite au manque d'informations sur la dispersion des particules, nous avons effectué des analyses granulométriques afin de vérifier le profil de taille des différentes particules utilisées (Figure 4-11).

Dans la légende de la Figure 4-11, les échantillons 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux produits TTO-51A, TTO-55A et TTO-55B. À notre surprise, les résultats obtenus montrent que les données obtenues du fournisseur sont erronées quant à la taille des particules. En effet, il est vrai que la taille des particules primaires varie entre 0.01 et $0.05 \mu\text{m}$, mais on retrouve en majorité des agglomérats de particules primaires dans l'échantillon commercial.

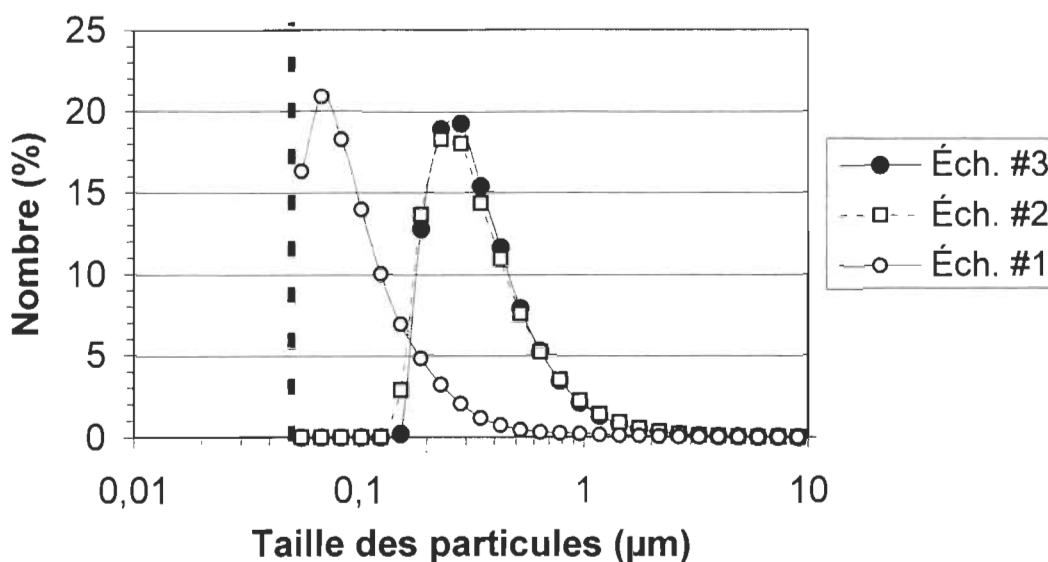


Figure 4-11 Profil granulométrique des échantillons de TiO_2

On ne parle pas ici de particules secondaires car les agglomérats observés peuvent être brisés par un traitement chimique approprié afin d'obtenir les particules primaires. Étant donné la limite de détection de l'appareil, il n'était pas possible de déterminer avec certitude l'absence de particules primaires dans les échantillons. Une étude de sédimentation a donc été effectuée en dispersant 400 g du produit TTO-51A dans l'eau et en laissant reposer le tout. Cette analyse permet de déceler la présence de petites particules dans un échantillon car celles-ci demeurent en suspension alors que les particules de plus grosse taille se déposent au fond. Après 6 semaines au repos, un échantillon d'eau du surnageant a été récolté puis évaporé afin de déterminer la présence de petites particules. L'analyse par différenciation de poids a démontré que le surnageant ne contenait aucune particule de petite taille. C'est donc dire que le profil de taille de l'échantillon analysé est assez uniforme et que le résultat obtenu par granulométrie est exact.

Il est à noter que la littérature ne fait aucunement mention de travaux effectués avec des particules ultra fines de dioxyde de titane ce qui rend l'expérimentation plus difficile. Seuls des travaux utilisant des pigments (taille 200 μm) ont été répertoriés et les techniques utilisées ne sont pas applicables aux particules ultra fines [33].

Chapitre 5 - Discussion

Suite aux résultats présentés dans le chapitre précédent, il est possible de résumer les résultats des deux premières sections soit l'analyse par spectroscopie UV-Visible et l'analyse spectrofluorimétrique. Le tableau 5-1 présente donc le résumé des résultats. En analysant ces données, il est possible d'établir certaines corrélation entre l'efficacité et la stabilité des différents produits.

Tableau 5-1 Résumé des résultats expérimentaux

Produit	k_{∞}	Rapport de Δk après		Perte de fluorescence après	
		300 min.	1800 min.	300 min	1800 min.
UQTR-1	31.06	50,43	33,28	56,67	87,59
UQTR-5	35.73	38,81	25,59	58,96	88,89
UQTR-7	36.18	41,99	25,59	56,55	88,21
RB6	39.91	7,87	15,61	63,99	90,02
UQTR-4	40.66	25,31	15,75	63,01	89,55
UQTR-3	40.91	-56,72	-2,17	65,58	70,62
Contrôle	44.17	0,00	0,00	-----	-----
UQTR-6A	44,31	34,61	7,94	66,17	90,62
P	45.40	62,67	24,05	52,90	82,76
UQTR-6B	46.24	31,77	8,64	66,78	91,81
UQTR-2	49,07	21,52	1,05	57,99	86,08

Le meilleur agent parmi ceux que nous avons utilisés est sans aucun doute le UQTR-1 qui montre les meilleures données de vitesse de jaunissement et de jaunissement total à temps infini. Par la suite, le classement est plus difficile, chaque produit ayant ses forces et ses faiblesses.

Toutefois, il est possible d'établir un classement relatif en attribuant une valeur numérique à la position de chaque FWA pour chacune des paramètres calculés. Le classement obtenu est présenté dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2 Classement relatif des FWA utilisés

Produit	k_{∞}	Rapport de Δk après		Perte de fluorescence après		Moyenne
		300 min.	1800 min.	300 min	1800 min.	
UQTR-1	1	2	1	3	4	2,2
UQTR-7	3	3	2	2	5	3
P	8	1	4	1	2	3,2
UQTR-5	2	4	3	5	6	4
UQTR-4	5	7	5	6	7	6
RB6	4	9	6	7	8	6,8
UQTR-2	10	8	9	4	3	6,8
UQTR-3	6	10	10	8	1	7
UQTR-6A	7	5	8	9	9	7,6
UQTR-6B	9	6	7	10	10	8,4

Dans ce tableau, les valeurs attribuées pour chaque paramètres correspondent au rang que ce produit occupe dans le classement des produits pour chaque paramètre. Ainsi, le meilleur produit reçoit la valeur 1 et le moins efficace la valeur 10. Il faut toutefois mentionner que ce classement est relatif car aucun poids n'est donné à chaque paramètre. Ainsi, la valeur de chaque paramètre est considérée égale dans le calcul de la moyenne, celui-ci étant basé uniquement sur les valeurs des classements de chaque produits pour chaque paramètre. Il est cependant possible de dire que cette méthode simplifiée donne une bonne approximation.

On peut donc classer les produits par groupe selon leur ordre relatif:

- Le meilleur produit est le UQTR-1
- Les produits UQTR-7 et P, avec une moyenne d'environ 3 viennent à la suite mais ont chacun un paramètre faible soit la réduction de la formation de chromophores à temps long pour le P et la perte de fluorescence à temps moyen pour le UQTR-7

- Le produit UQTR-5 est seul dans le troisième groupe, son désavantage étant sa perte de fluorescence élevée sur toute la durée de l'expérimentation
- Le groupe suivant comprend les produits UQTR-4, RB-6, UQTR-2 et UQTR-3. Ceux-ci ont tous plus de désavantages que d'avantages par rapport aux autres
- Le dernier groupe comprend les produits UQTR-6A et B pour qui pratiquement tous les paramètres étudiés montrent des faiblesses. Pour ses produits, le degré de pureté de l'agent actif ainsi que la concentration de celui-ci dans la solution commerciale ne semble pas avoir d'incidences majeures sur l'efficacité d'inhibition.

Maintenant, comment expliquer l'ordre d'efficacité des produits UQTR-2, 5 et 7 en fonction du k_{∞} . En effet, ces trois produits partagent le même groupement en X et seul le degré de sulfonation global de la molécule, donné par le groupement Y, est différent (Tableau 5-3)

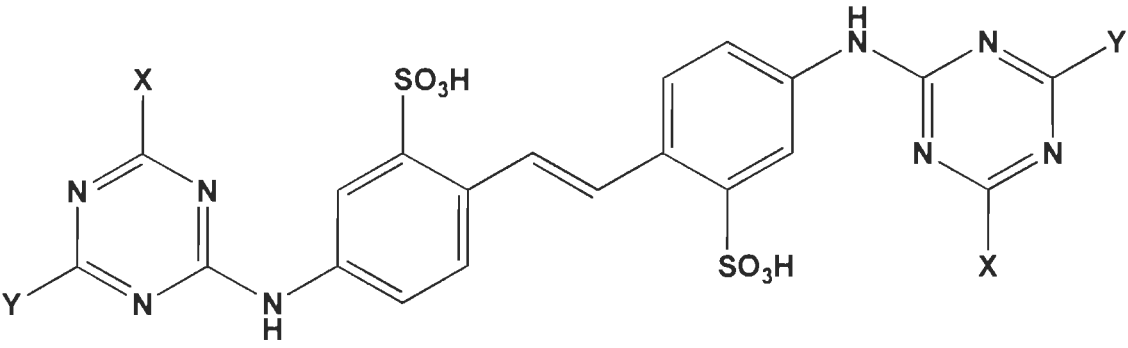
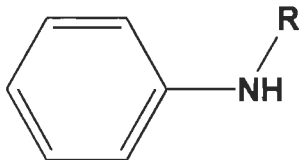
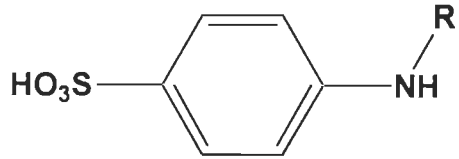
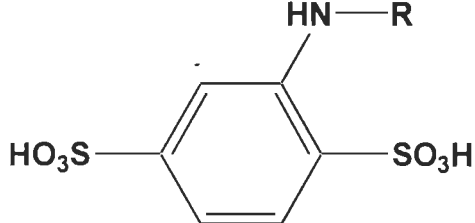
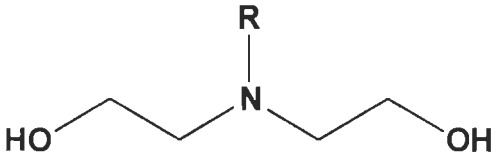
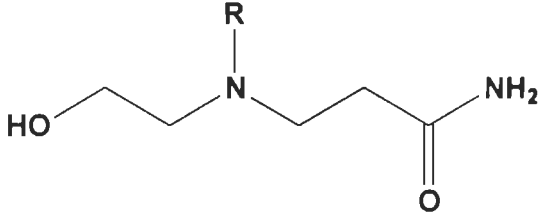
Les résultats d'une étude antérieure [21] avaient démontré que l'efficacité des FWA, de même structure de base (figure 3-1) et possédant un même groupement X, du type *N,N*-bis(2-hydroxyéthyl)amino, pouvait être reliée au degré de sulfonation, et suivait l'ordre suivant:



Les résultats de notre étude ont montré qu'en ce qui concerne l'efficacité de FWA ayant un groupement X différent de celui utilisé dans l'étude antérieure, dans notre cas du type *N*-(3-amino-3-oxopropyl)-*N*-(2-hydroxyéthyl)amino, l'ordre suit plutôt cette tendance:



Tableau 5-3 Substituants utilisés pour étudier l'effet du degré de sulfonation

 <p>Structure de base</p>	
Y Disulfoné	
Y Tétrasulfoné	
Y Hexasulfoné	
X étude antérieure	
X présente étude	

On voit donc que le produit tétrasulfoné demeure le plus efficace alors que le disulfoné et l'hexasulfoné inversent leur position. De plus l'écart entre le k_{∞} de l'hexasulfoné et du disulfoné est très important et se chiffre à environ $14 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ce qui est une différence très importante (voir Tableau 4-3 et Tableau 5-1). L'influence du groupement en X est importante en ce qui concerne l'efficacité des FWA. Le simple fait de remplacer un groupement hydroxyle (OH) par un groupement amide primaire (CONH_2) à une extrémité du substituant inverse l'efficacité des agents disulfonés et hexasulfonés. L'explication de cet ordre réside aussi dans le fait que le degré de sulfonation, par le différentes positions des groupements sulfonés sur le substituant Y, agit sur le nombre de formes de résonance possibles que la molécule peut adopter. En effet, la présence d'un groupement sulfoné en para du cycle du groupement Y, comme pour le produit tétrasulfoné UQTR-5 du Tableau 3-1, augmente le nombre de formes de résonance possibles alors que la présence de groupements en position *ortho* et *méta* ne permet pas toutes les mêmes formes de résonance en raison de la présence d'un groupement désactivant fort en position *méta* [21]. D'autres analyses, par simulation moléculaire notamment, nous permettront d'expliquer davantage ce phénomène.

L'objectif premier de notre étude était de réduire au maximum la quantité de chromophores dans le papier fabriqué à base de PHR. Afin de pouvoir utiliser ces pâtes dans les papiers fins, il faut à tout le moins qu'elles résistent trois mois à la réversion de blancheur [17]. Ceci implique donc que les produits utilisés lors de nos essais ne pourraient pas être appliqués directement en industrie afin de prévenir adéquatement le jaunissement des PHR. Il est toutefois important de mentionner que l'efficacité de ces agents pourrait être différentes pour différents types de pâtes à haut rendement blanchies ou non. Ici, seule une PTM de résineux non-blanchie a été utilisée en raison de sa forte tendance au jaunissement comme mentionné à la section 3.4.1. Cette avenue devra être explorée afin de valider le classement ci haut et d'évaluer le potentiel des mêmes agents sur différentes PHR.

Les analyses de fluorescence ont clairement démontrées que tous nos produits perdaient la quasi totalité de leur intensité de fluorescence pendant la première moitié de l'expéri-

mentation. Le point majeur à retenir de ces résultats est que tous nos produits se dégradent très rapidement dans les conditions expérimentales utilisées. Cette dégradation peut être attribuable à deux phénomènes: soit qu'un lien faible à l'intérieur de la structure du FWA se brise suite à une trop grande excitation, c'est à dire que la molécule se dissocie, soit que la molécule adopte une conformation qui la rende inefficace, comme l'isomérisation *cis-trans* des stilbènes. Il a été prouvé que les stilbènes en forme *cis* sont moins efficaces [20]. Cette observation nous amène à nous questionner sur les conditions expérimentales utilisées lors de l'étude. En effet, le type d'irradiation utilisée ici n'est aucunement le reflet de l'irradiation en milieu naturel. En effet, la lumière solaire n'irradie pas aussi intensément dans l'UV que les lampes qui équipent le photoréacteur. Le fait de bombarder intensément les FWA avec des rayons UV contribue fort probablement à leur dégradation hâtive. Il serait probablement souhaitable d'utiliser des lampes qui reflètent mieux la lumière solaire pour ce genre d'études. En effet, le type d'irradiation semble jouer un rôle important dans le processus d'inhibition du jaunissement. Une lampe CoolWhite, entre autre, du fait qu'elle émet plus de radiations dans la partie visible du spectre, tend à blanchir, en quelque sorte, le papier en détruisant les chromophores formés [22]. En effet, les chromophores, en absorbant les radiations émises par la lampe aux alentours de 420 nm, subissent une dégradation ce qui contribue à augmenter la stabilité de blancheur. L'idéal serait bien sûr d'exposer les échantillons directement à la lumière solaire mais cette technique est pratiquement irréalisable compte tenu des conditions climatiques changeantes et de la durée excessive qu'une telle expérimentation nécessiterait.

Les résultats obtenus avec le système FWA – Antioxydant sont quelques peu décevants. Compte tenu des informations tirées de la littérature, les résultats potentiels auraient dû être meilleurs. Cependant, ce comportement s'explique par le fait que l'acide ascorbique accélère le jaunissement thermique du papier [34]. Il a été démontré que l'acide ascorbique, par l'intermédiaire de réactions entre des dérivés ascorbates et la lignine, accélère le jaunissement des PHR quelle que soit leur nature. Étant donné que la température à l'intérieur du photoréacteur est d'environ 50°C lorsque celui-ci est en opération, les résultats obtenus sont tout à fait corrects et justifiables. Ces résultats impliquent également que

l'effet de protection du FWA par l'antioxydant escompté au début de l'expérimentation est soit très faible ou nul. C'est donc dire que dans notre cas, l'antioxydant n'a aucune ou peu d'interaction avec l'agent fluorescent. Cependant, d'autres types de composés antioxydants ayant déjà montré des résultats impressionnants [22], l'étude de ce type de système pourrait être poussée plus à fond afin de trouver un antioxydant capable de protéger efficacement les FWA. Comme les analyses de spectrofluorimétrie ont clairement démontré que les FWA sont sujets à une forte dégradation sous irradiation UV, il apparaît important de bien protéger les agents fluorescents afin de préserver au maximum leur efficacité.

Comme dernier point, les manipulations visant à déposer les particules minérales de TiO_2 à la surface de feuilles n'ayant pas donné de résultats valables, une nouvelle approche pourrait être envisagée. Il serait possible de vérifier le pouvoir dispersant de film de latex contenant des particules de TiO_2 . De cette façon, tous les problèmes de fixation des particules sur le support papier pourraient être contournés afin de vérifier l'efficacité des particules pour inhiber la réversion de blancheur. Cependant, des contraintes de temps nous ont empêchées de vérifier cette méthode mais il n'en demeure pas moins que cette procédure d'inhibition devra faire l'objet d'une attention toute particulière en raison du grand potentiel de telles particules. Il est à mentionner qu'advenant le cas où ces particules minérales montreraient l'efficacité d'inhibition espérée, le problème d'application sur la feuille demeure entier et devra être solutionné avant d'envisager toute forme d'utilisation industrielle. Pour ce qui est des analyses granulométriques, des consultations auprès d'experts en la matière nous ont appris qu'il était pratiquement impossible d'obtenir des échantillons de particules primaires seules. Ceci n'est possible que par un traitement chimique radical qui demande un temps énorme. Cependant, la taille des agglomérats étudiés étant beaucoup plus petite que la taille des particules de TiO_2 utilisés comme pigments dans le papier, l'hypothèse de l'utilisation du pouvoir dispersant des petites particules afin d'inhiber la réversion de blancheur demeure valable et doit être vérifiée.

Chapitre 6 - Conclusions

Les conclusions de cette étude sont décevantes en regard du but ultime fixé au départ malgré qu'elles soient encourageantes au niveau scientifique. Aucun produit étudié n'a montré une efficacité d'inhibition assez grande pour justifier, en ce moment, une substitution accrue de pâte chimique par des PHR, quelle qu'elle soit, dans les papiers destinés à des usages de moyenne durée. Le meilleur produit testé, le UQTR-1, ne montre pas de résultats suffisamment élevés pour protéger adéquatement une PTM contre la réversion de blancheur. Ceci implique donc que le problème est loin d'être résolu et que beaucoup d'efforts sont encore à mettre dans ce secteur. Il faut toutefois ajouter que les résultats obtenus dans cette étude ont contribué à une meilleure compréhension de l'effet des FWA sur l'inhibition du jaunissement et qu'ils nous encouragent à redoubler d'ardeur dans la suite des travaux.

Les études de fluorescence ont clairement démontrées la nécessité de trouver une méthode efficace afin de protéger les agents fluorescents contre la dégradation sous irradiation UV. Il est vrai que sous une irradiation normale, à la lumière solaire par exemple, ce facteur soit moins important. Il n'en reste pas moins que l'efficacité d'inhibition de l'agent fluorescent pourrait être augmentée en augmentant sa stabilité aux radiations UV. Cette stabilisation ne peut être effectuée par l'acide ascorbique étant donné son influence marquée sur le niveau du jaunissement thermique.

Cette étude nous confirme la nécessité d'envisager l'utilisation de sources lumineuses plus proches de la lumière solaire pour vérifier l'efficacité des agents fluorescents. Ceci dans le but de réduire la dégradation des FWA et d'ajouter l'effet de dégradation des composés colorés sous irradiation dans le visible. Ce facteur ainsi que l'utilisation d'autres types de pâtes à haut rendement ou chimiques, étendraient grandement le niveau de connaissances dans le domaine et donneraient une vue plus globale sur le sujet.

Il apparaît aussi nécessaire de développer des techniques pour déterminer de l'efficacité des agents fluorescents. On a vu, lors de cette étude, que la structure des produits et tout

particulièrement la nature des substituants présents sur celle-ci, ont une influence marquée sur le comportement des FWA face à l'inhibition de jaunissement. Le développement de telles méthodes permettrait ainsi de sauver énormément de temps d'expérimentation car certains produits moins efficaces pourraient être écartés avant même de débiter une étude. Il serait également possible de proposer de nouvelles molécules à synthétiser qui auraient des capacités d'inhibition plus importantes.

Il apparaît évident que la simple application d'une sauce contenant des particules de TiO_2 avec un liant n'est pas la méthode correcte afin d'obtenir un couchage uniforme. Il est donc impossible pour le moment d'évaluer de telles particules en tant qu'inhibiteurs de réversion. Cette voie d'inhibition mérite une attention particulière en raison du très haut potentiel des particules ultra fines comme écran UV.

De nouveaux types d'inhibiteurs, autres que ceux de la familles des stilbènes, devront aussi être étudiés. Que ce soit des molécules organiques ou minérales, il apparaît nécessaire d'envisager d'autres types de composés afin de vérifier leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de jaunissement.

Bibliographie

- 1 Gobeil, L., *"Papyrus I "* Imprimerie Tremblay, ville de la Baie, 1986.
- 2 Hon, D., Shiraishi, N., *"Wood and cellulosic chemistry"*, New York: Marcel Decker, Inc, 1991.
- 3 Schmidt, J.A., Heitner, C., *"Light-induced yellowing of mechanical and ultr-high yield pulps. Part 3. Comparison of softwood TMP, softwood CTMP and aspen CTMP."* J. Wood Chem. Technol. Vol. 15, 1995, p. 223-245.
- 4 Schmidt, J.A., Heitner, C., *"Use of UV-Visible diffusion reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers: a review"* Tappi Journal. Vol. 76, no. 2, 1993, p. 117-123.
- 5 Skoog, D.A., Leary, J.J., *"Principles of instrumental analysis"*, 4^e édition, Montréal, Saunders College Publishing, 1992.
- 6 Leary, G. J., *"Recent Progress in Understanding and Inhibiting the Light-Induced Yellowing of Mechanical Pulps"*. J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 20, no. 6, 1994, p. j154-j160.
- 7 Wong, D. F., Leary, G., Arct, G., *"The reaction of lignin model stilbenes with alkali and oxygen and its relevance to mechanical pulp bleaching"*, Res. Chem. Intermed., Vol. 12, 1995, p. 329-342.
- 8 Gellerstedt, G., Zhang, L., *"Formation and reactions of leucochromophoric structures in high yield pulping"*, J. Wood Chem. Technol., Vol. 12, no. 24, 1992, p. 387-412.
- 9 Ruffin, B., Castellan, A., Grelier, S., Nourmamode, A., Riela, S., Trichet, V., *"Evaluation of the contribution of lignin stilbene phenol units in the photoyellow-*

-
- ing of peroxide-bleached lignin-rich pulps*", J. Appl. Polym. Sci., no.69, 1998, p. 2517-2531.
- 10 Ruffin, B., Castellan, A., "*Photoyellowing of peroxyde-bleached lignin-rich pulps: a photochemical study on stilbene-hydroquinone chromophores issued from β -5 units of lignin during refining and (or) bleaching*", Can. J. Chem., vol. 78, no. 1, 2000, p. 73-83.
 - 11 Lebo, S. E., Lonsky, W.F.W., Mcdonough, T.J., Medvecz, P.J., Dimmel, D.R., "*The occurrence and light induced formation of ortho-quinonoid lignin structures in white spruce refiner mechanical pulp*" J. Pulp. Pap. Sci., Vol. 16, 1990, p. j139-j143.
 - 12 Schmidt, J.A., Heitner, C., "*Light-induced yellowing of mechanical pulp and ultrahigh-yield pulps: Effet of methylation, NaBH₄ reduction and ascorbic acid on chromophore formation*", J. Wood Chem. Technol., Vol. 11, 1991, p. 397-418.
 - 13 Matsuura, T., Yosshimura, N., Nishinaga, A., Saito, I., "*Photoinduced reactions – LVI – Participation of singlet oxygen in the hydrogen abstraction from a phenol in the photosensitized oxygenation*", Tetrahedron, Vol. 28, 1972, p. 4933-4938.
 - 14 Lin, S.Y., Kringstad, K.P., "*Mechanisms in the yellowing of the high-yeild Pulp by light. Structure, reactivity of free radical intermediates in photodegradation of the lignin*", Tappi Journal, Vol. 53, no. 12, 1970, p. 2296-2300.
 - 15 Gierer, J., Lin, S.Y., "*Photodegradation of lignin — A contribution to the mechanism of chromophore formation*", Svensk Papperstidning, Vol. 75, no. 7, 1972, p. 233.
 - 16 Agarwal, U.P. "*Assignment of the photoyellowing-related 1675 cm⁻¹ Raman/IR band to p-quinones and its implications to the mechanism of color reversion in mechanical pulps*", J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 18, No. 4, Avril 1998, p. 381-402.

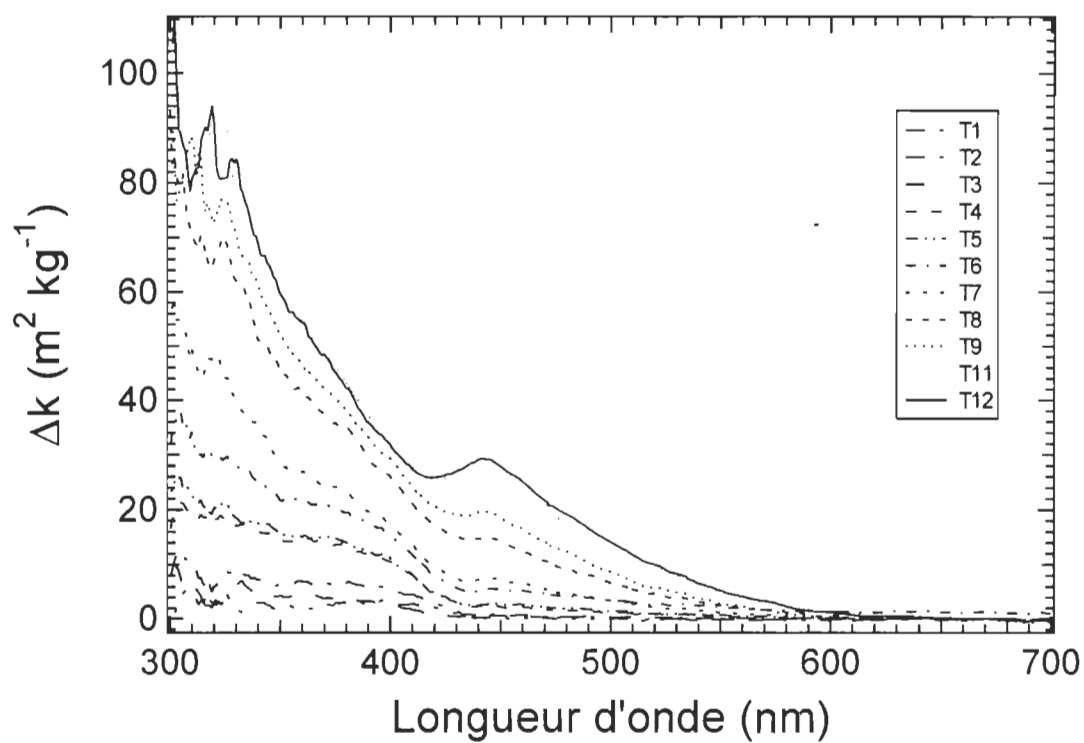
-
- 17 Cockram, Richard A., *"CTMP in fine papers"*, International Mechanical Pulping Conference, Helsinki, juin 1989, p. 20-24.
 - 18 Siegel, R., *"Les nanomatériaux"*, Pour la science, No. 232, Février 1997, p. 58-63.
 - 19 Parker, M., *"Fluorescent whitening agent for paper a current review"*, Paper Southern Africa, juillet-août, 1991, p. 46-48.
 - 20 Müller, F., Loewe, H.D., Bernhard, H. *"Fluorescent whiteners: New discoveries regarding their properties and their behaviour in paper"*. Paper Southern Africa, , 1993, avril, p. 4-22.
 - 21 Bourgoing, S., *"Photochimie de la lignine et inhibition de la réversion à l'aide de divers agents fluorescents"*, Mémoire de maîtrise en chimie, Université du Québec à Trois-Rivières, 1997.
 - 22 Cunkle, G., Seltzer, R., Wolf, J.P., McGarry, P., Yuan, Z., Heitner, C., Schmidt, J., *"Inhibition of brightness reversion of mechanical pulps"*, 10th annual symposium on wood and pulping chemistry, Tokyo, Juin 1999, p. 718-721.
 - 23 McGarry, P. Heitner, C., Schmidt, J., Seltzer, R., Cunkle, G., Wolf, J.P., *"Hindered nitroxide: a new yellowing inhibitor for mechanical pulps"*, J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 26, No. 2, Février 2000, p. 59-71.
 - 24 Ragauskas, A.J., *"Photoyellowing of mechanical pulp part 1: Inhibition of brightness reversion by unsaturated compounds"*, Tappi journal, 76, no. 12, 1993, p. 153-157.
 - 25 Fornier de Violet, P., Nourmamode, A., Colombo, N., Zhu, J., Castellan, A., *"Photochemical Brightness reversion of peroxide bleached mechanical pulps in the presence of additives"*, Cellulose Chem. Technol., 24, 1990, p. 225-235.

-
- 26 Schmidt, J.A., Heitner, C., *"Light induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 1. Effect of methylation, Na BH₄ reduction and ascorbic acid on chromophore formation"*, J. Wood Chem. Technol., Vol 11, No. 4, 1991, p. 397-418.
- 27 Van den Akker, J.A., *"Scattering and absorption of light in paper and other diffusing media: A note on the coefficients of the Kubelka-Munk theory"*, Tappi Journal, Vol. 32, No. 11, 1949, p. 498.
- 28 Schmidt, J.A., C. Heitner, *"Use of UV-visible diffusion reflectance spectroscopy for chromophore research on wood fibers: a review"*, Tappi Journal, Vol. 76, no. 2, 1993, p. 117-123.
- 29 Roy, B.P., *"How do you remove/destroy/extinguish fluorescent material in deinking pulp?"*, Progress in Paper Recycling, Vol. 4, no. 1, 1994, p. 74-79.
- 30 Vollhardt, P.C.K., *"Traité de chimie organique" Chapitre 3*, Édition du renouveau pédagogique inc., Montréal, 1990.
- 31 Baillargeon, G., *"Méthodes statistiques de l'ingénieur"*, Éd. SMG, Trois-Rivières, Vol. 1, p. 480-482 ; 548-556, 1992.
- 32 Igor pro version 3, *"User's guide"*, Volume 2, 1996
- 33 Johnson, R.W., *"CTMP in fine papers: On-machine surface treatments for improved brightness stability"*, Tappi Journal, Vol 74, no. 5, 1991, p. 209-217
- 34 Schmidt, J.A., Heitner, C., *"Thermal yellowing of lignin-containing pulps: Acceleration by ascorbic acid"*, J. Pulp. Pap. Sci, Vol. 23, No.11, Novembre 1997, p. 532-538

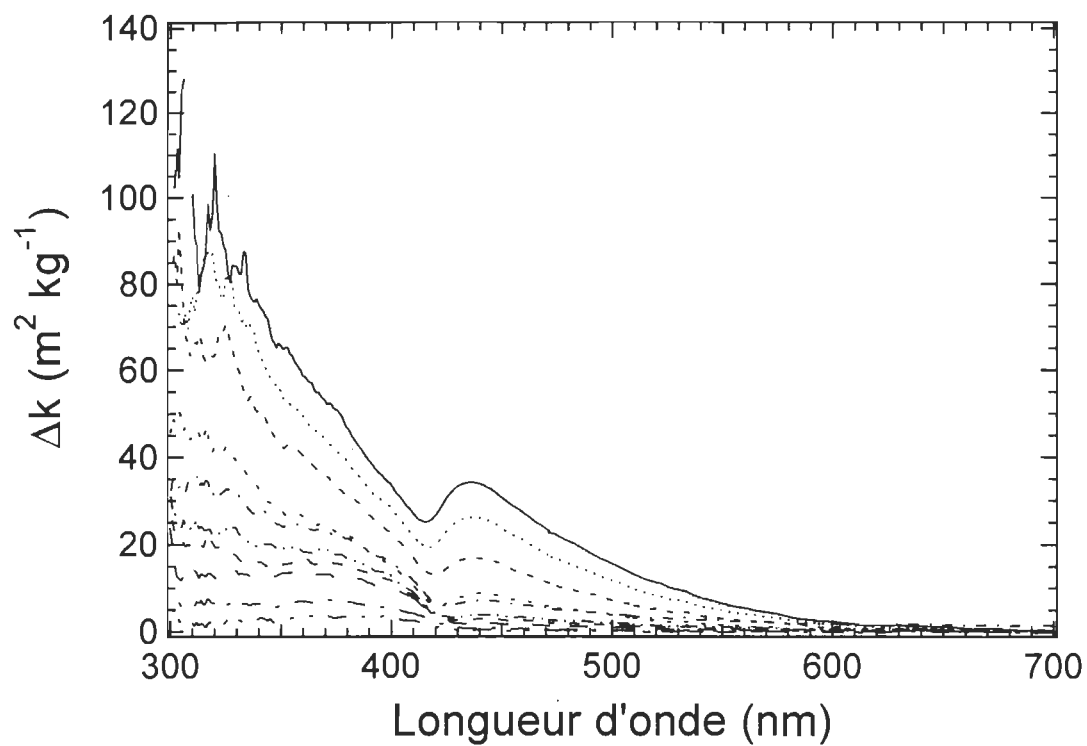
Annexes (spectres et cinétiques)

Cette annexe comprend tous les spectres obtenus lors de notre étude spectroscopique. On y retrouve:

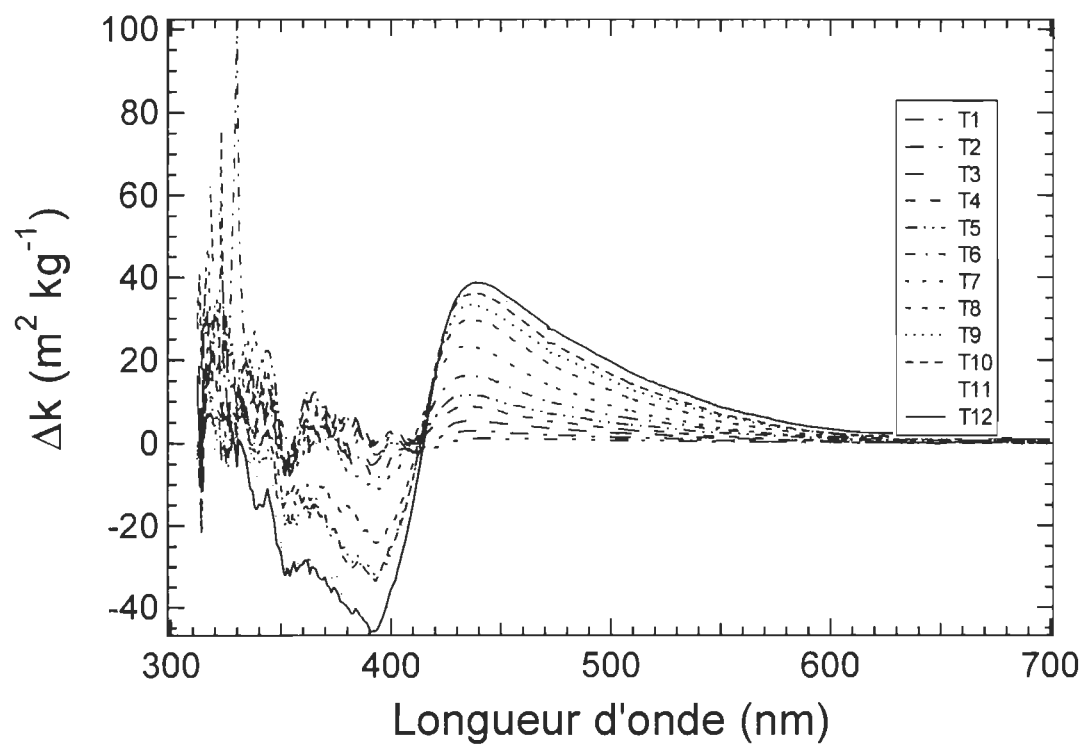
- Spectre de Δk en fonction de λ pour les produits
- Spectre de fluorescence pour les produits



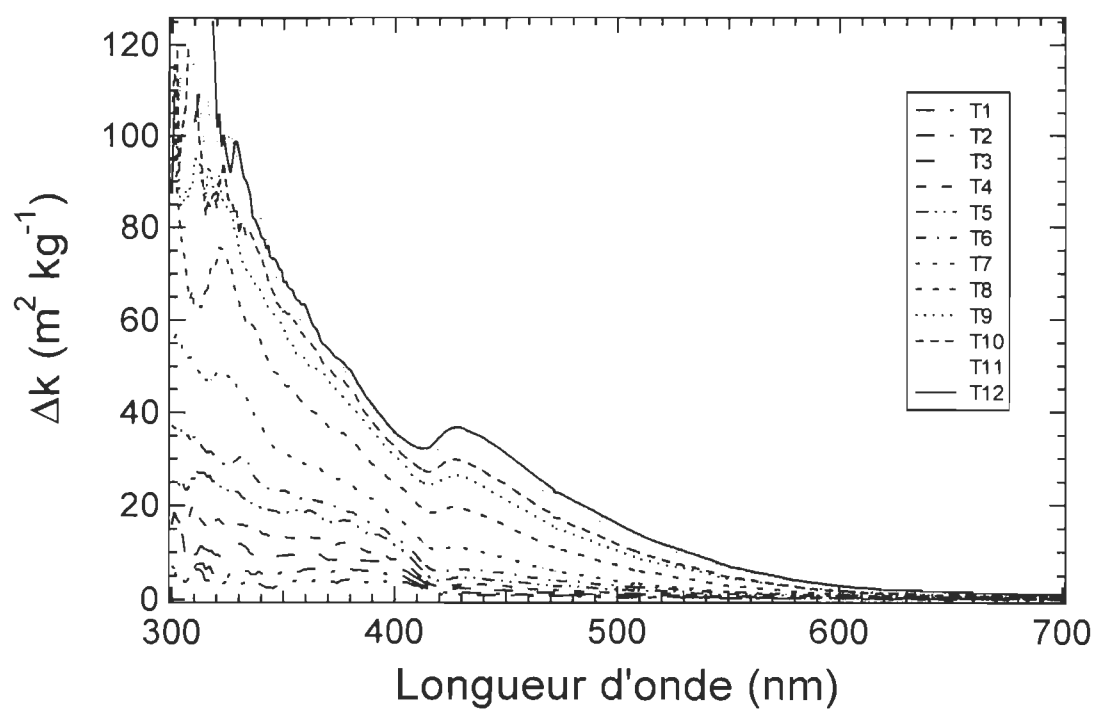
Annexe 1 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-1



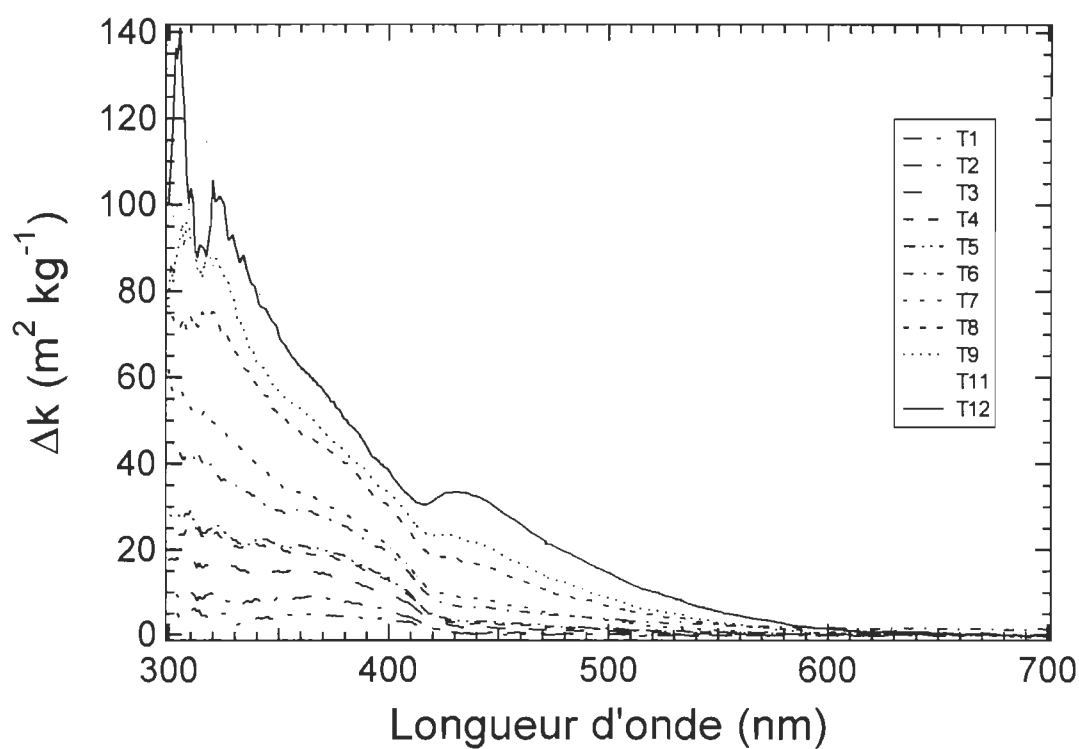
Annexe 2 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-2



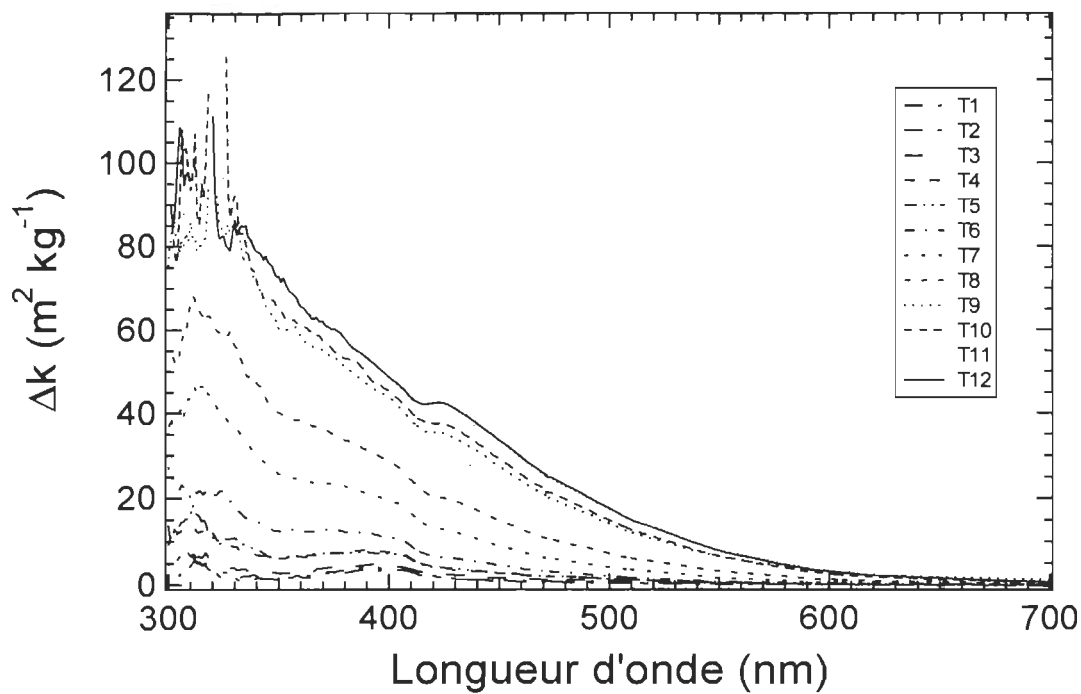
Annexe 3 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-3



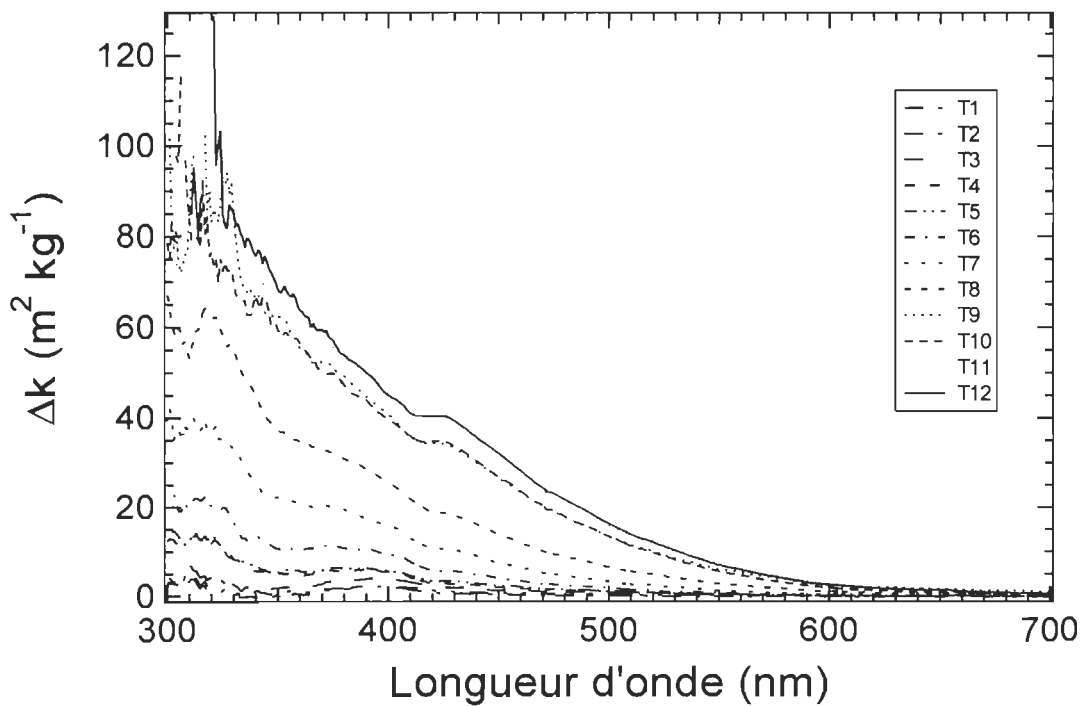
Annexe 4 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-4



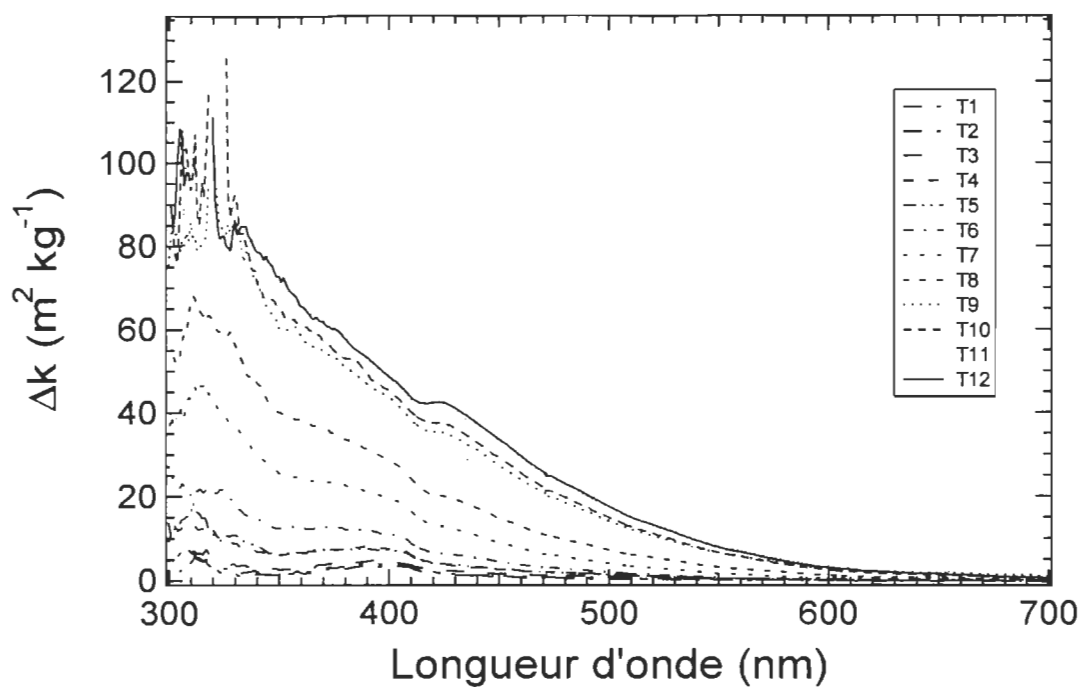
Annexe 5 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-5



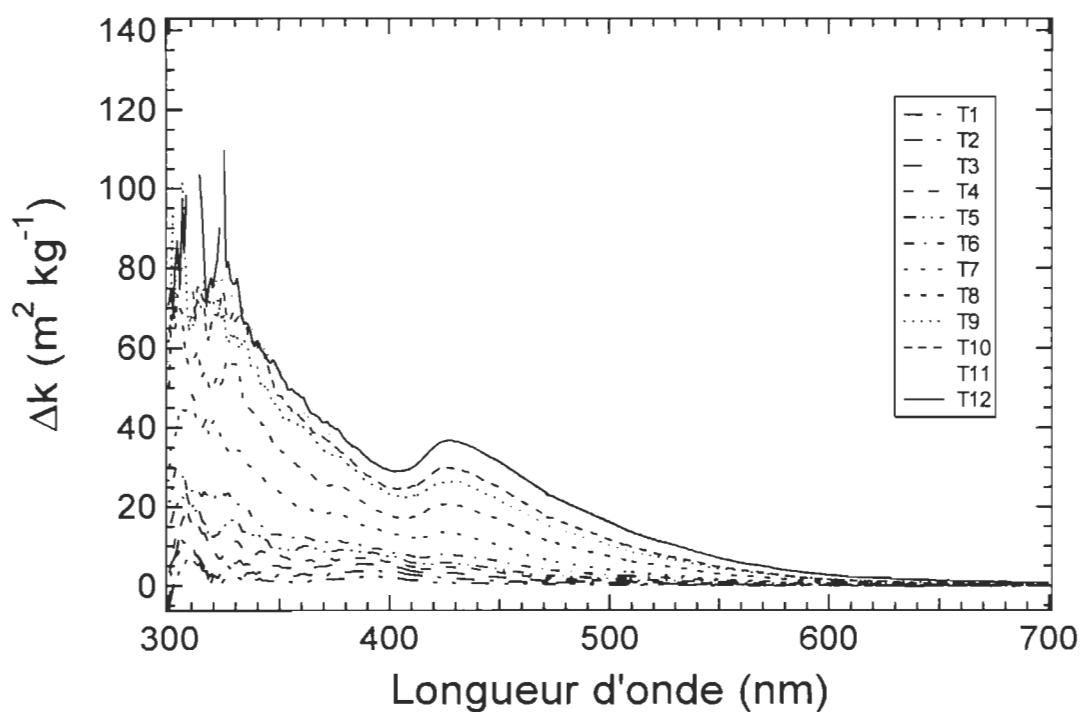
Annexe 6 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-6A



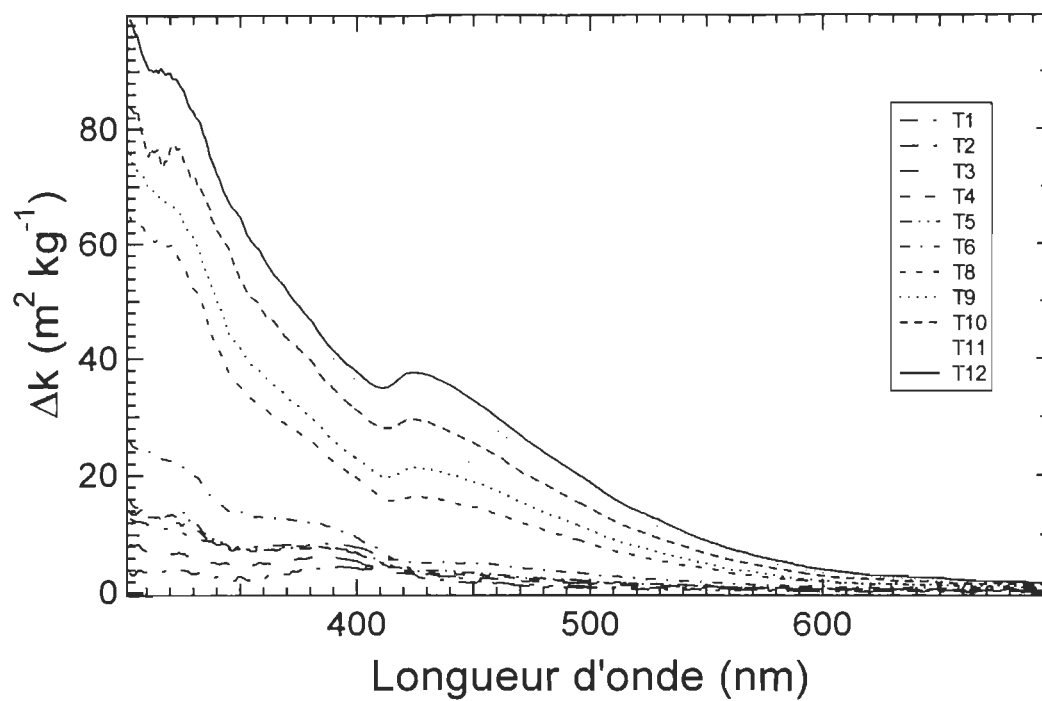
Annexe 7 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-6B



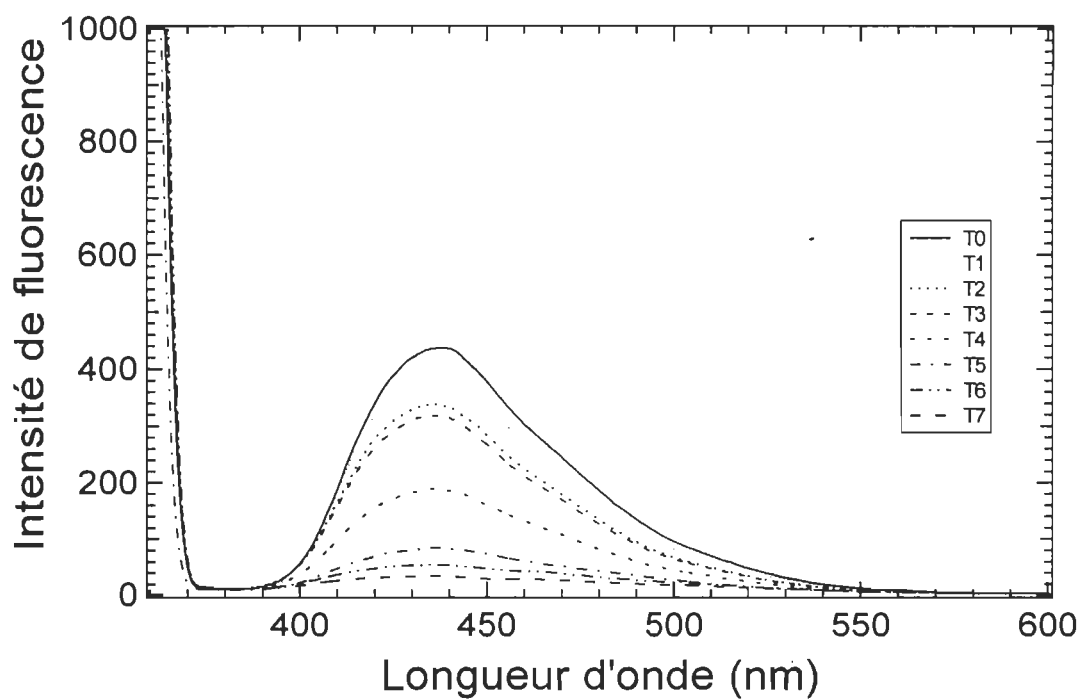
Annexe 8 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit UQTR-7



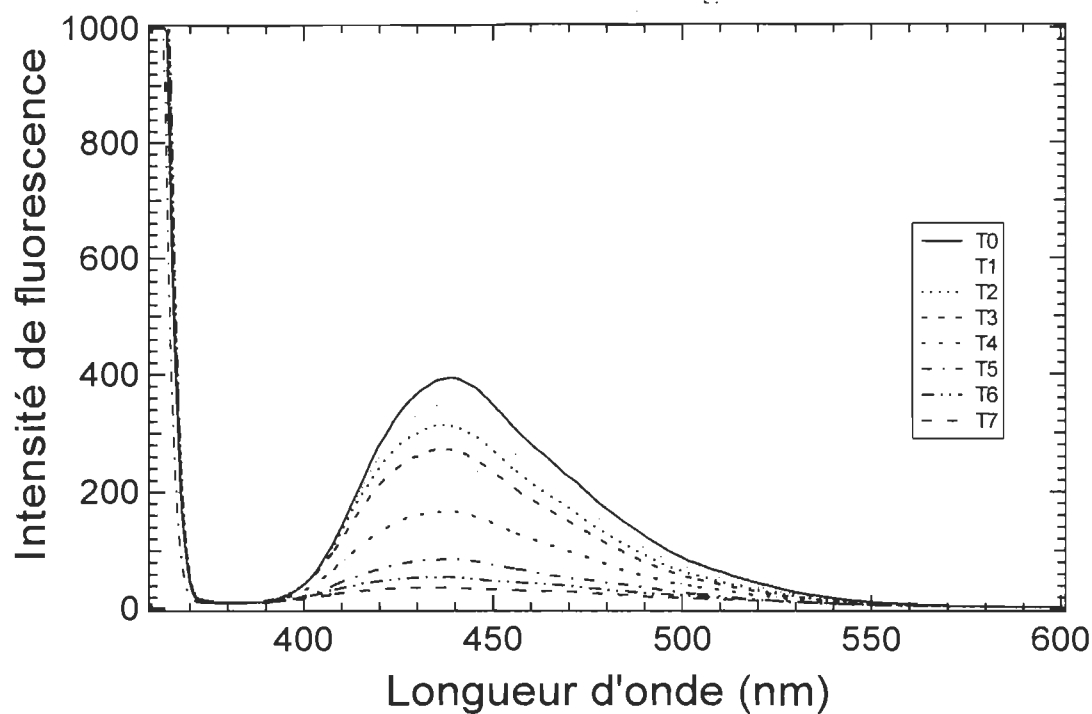
Annexe 9 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit RB-6



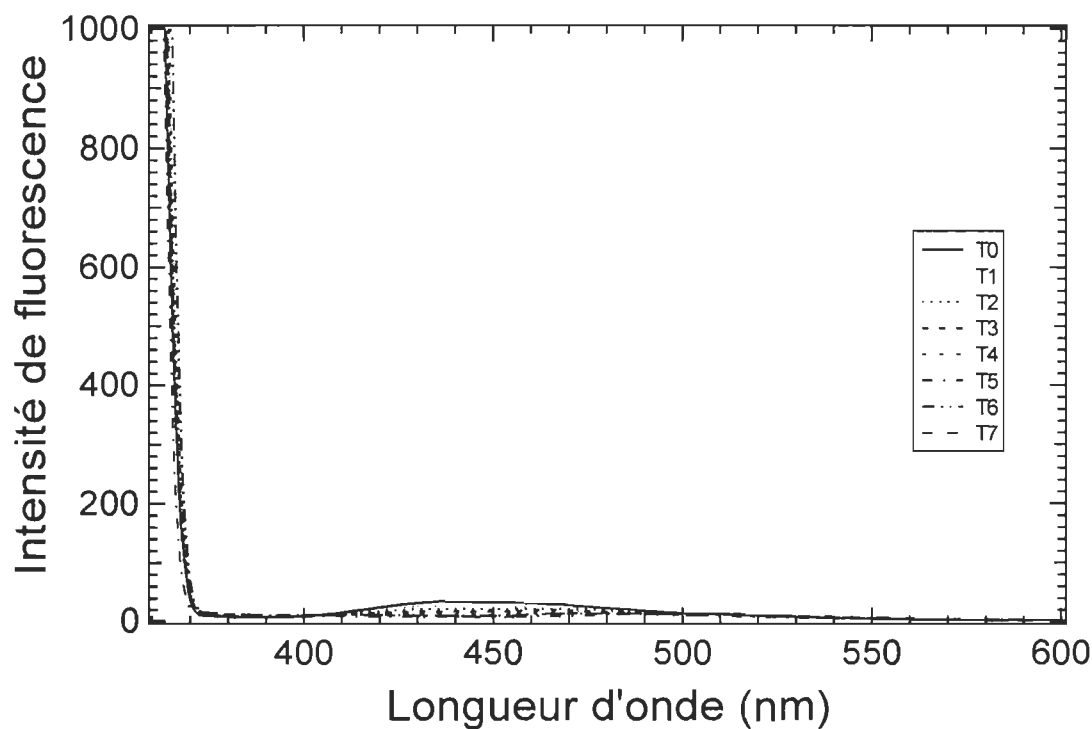
Annexe 10 Spectre de Δk en fonction de λ pour le produit P



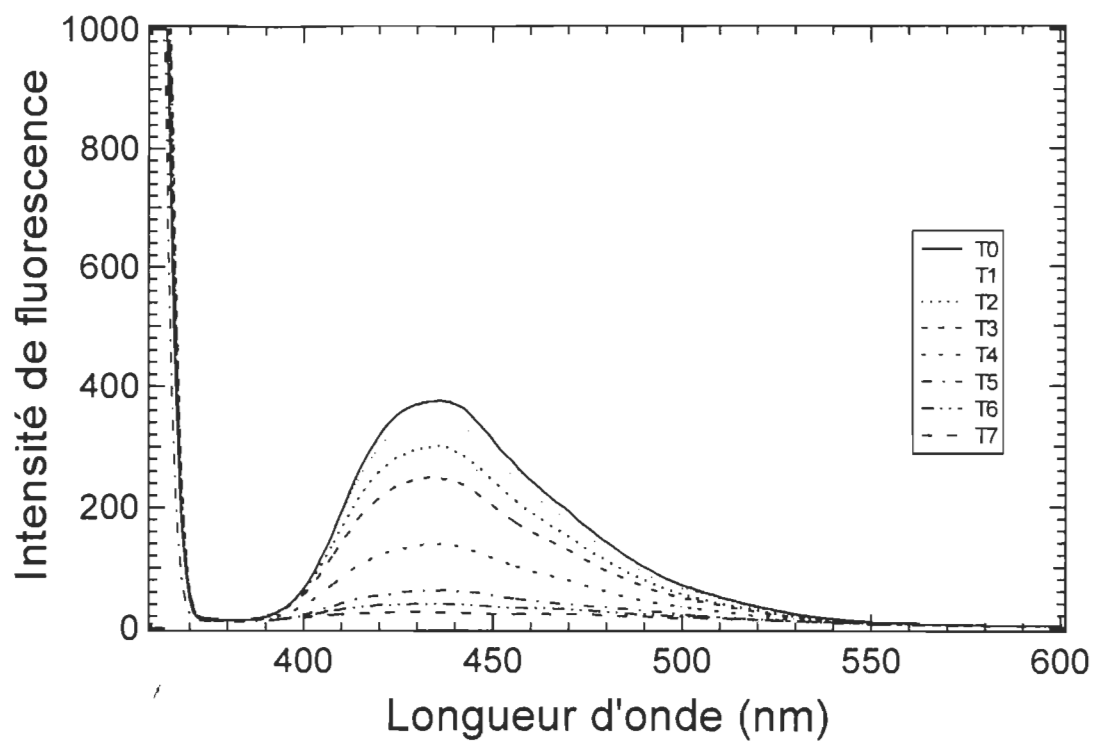
Annexe 11 Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-1



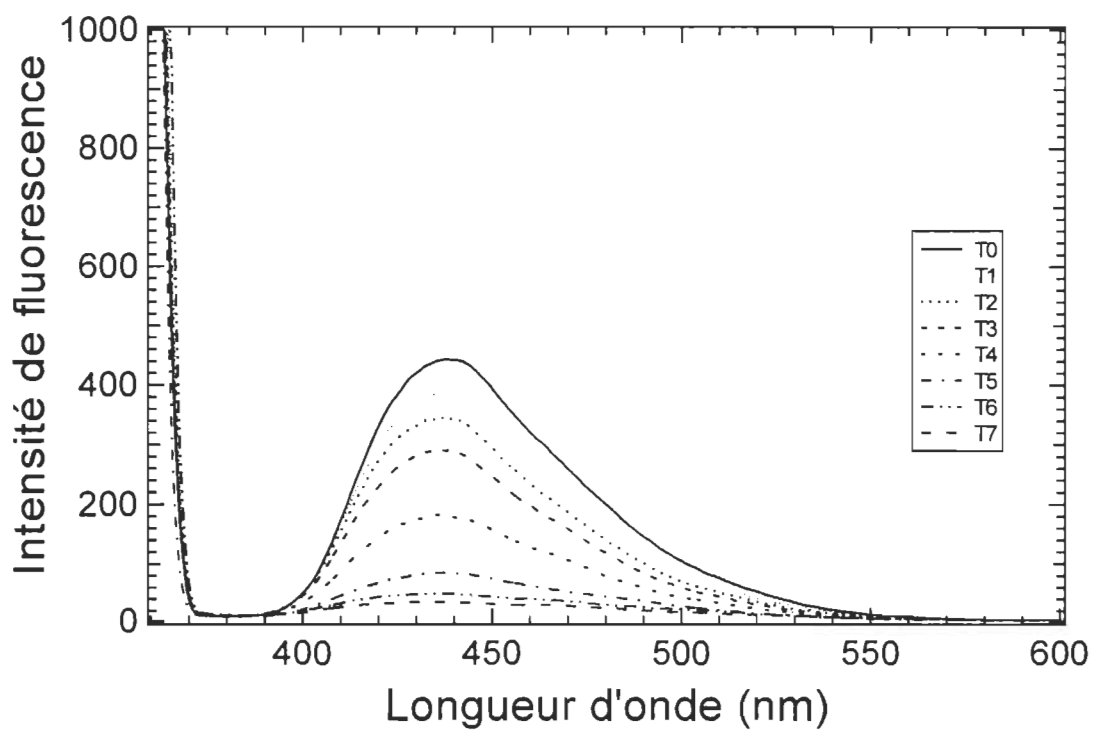
Annexe 12 Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-2



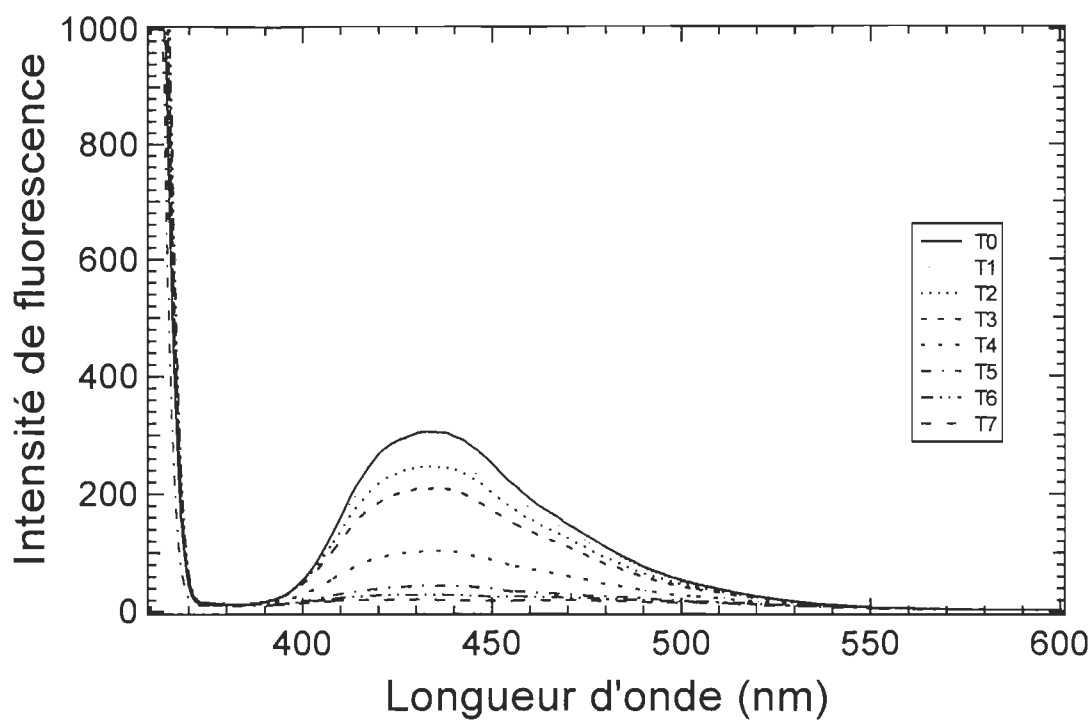
Annexe 13 Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-3



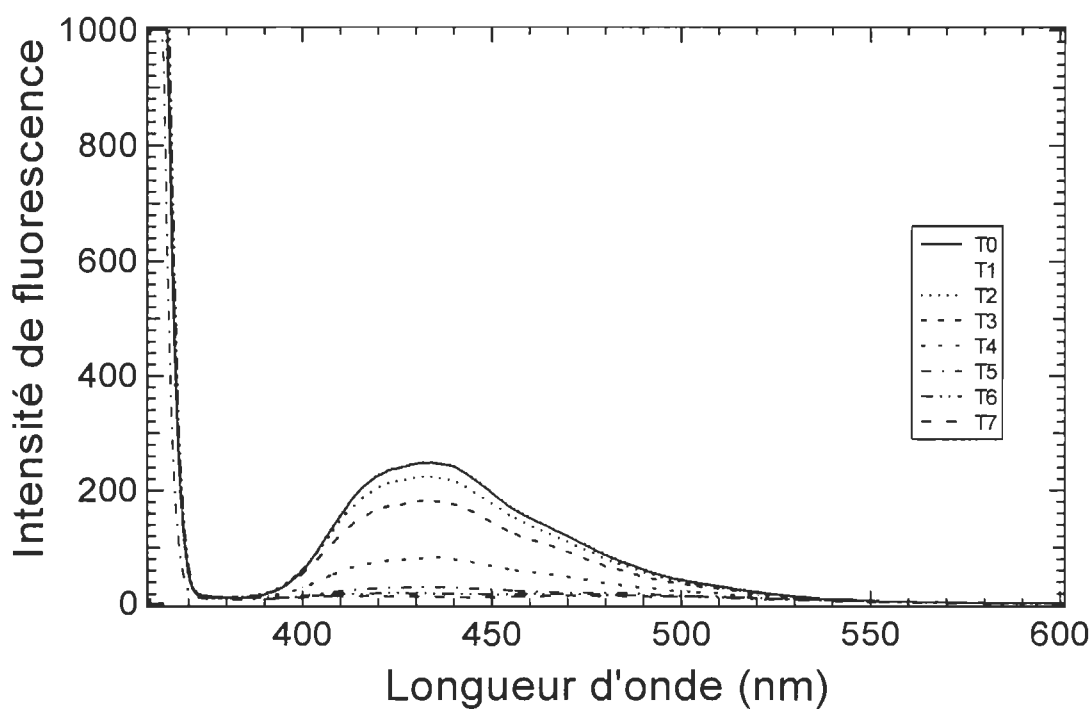
Annexe 14 Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-4



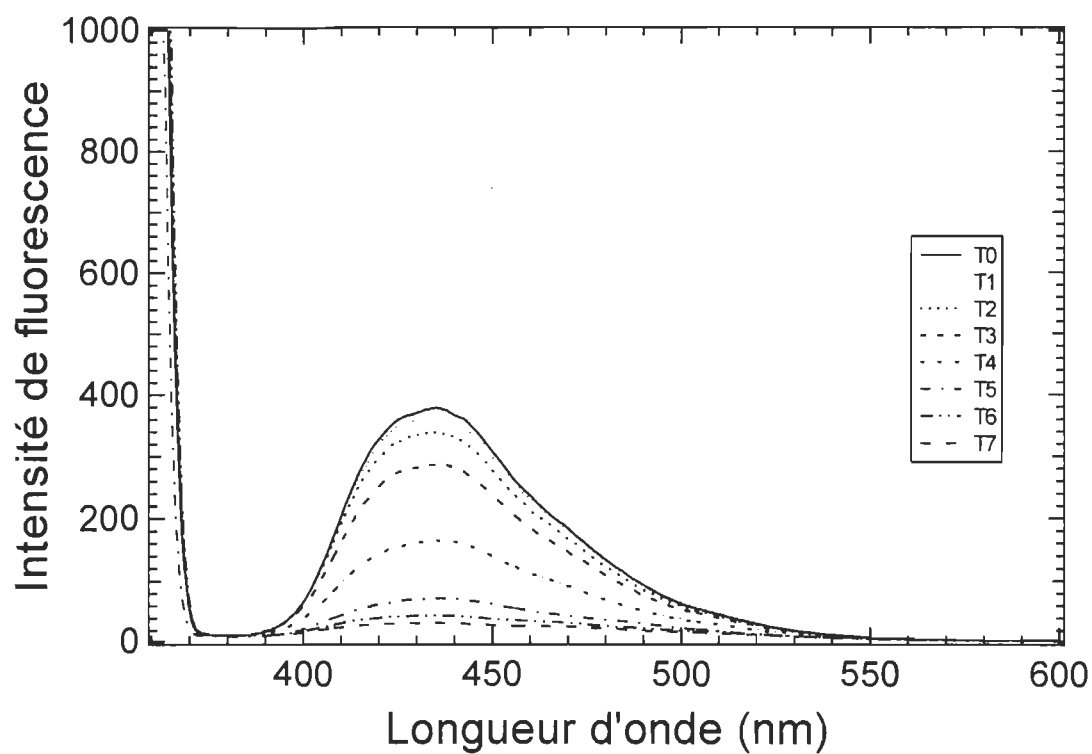
Annexe 15 Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-5



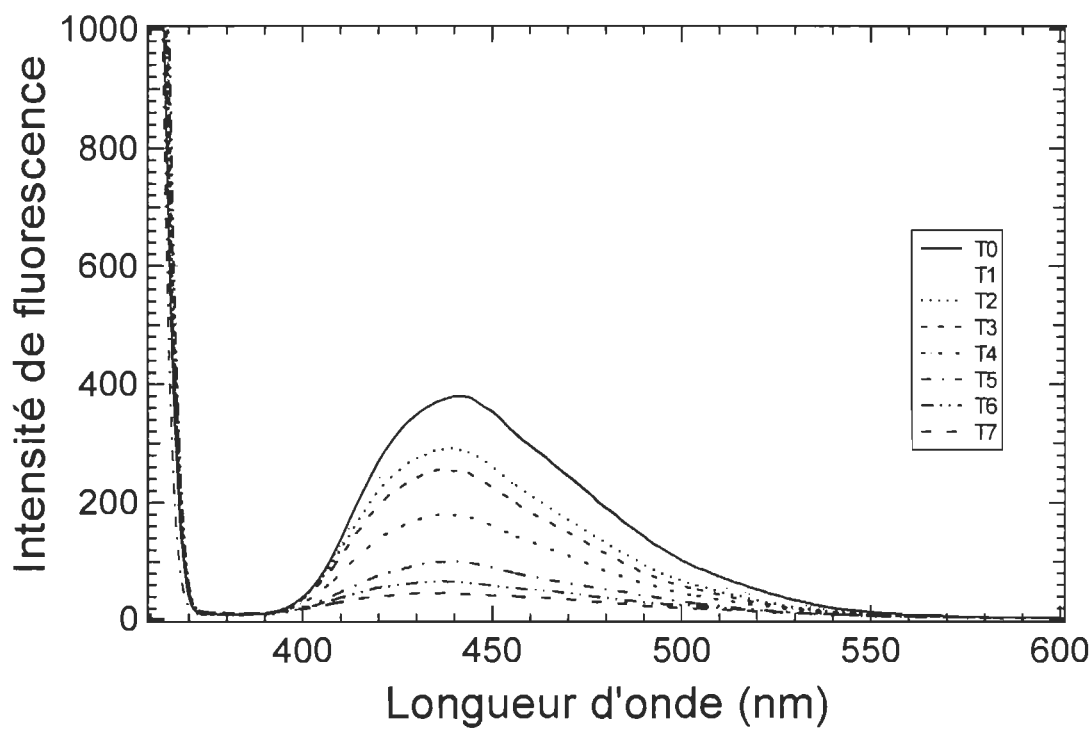
Annexe 16 **Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-6A**



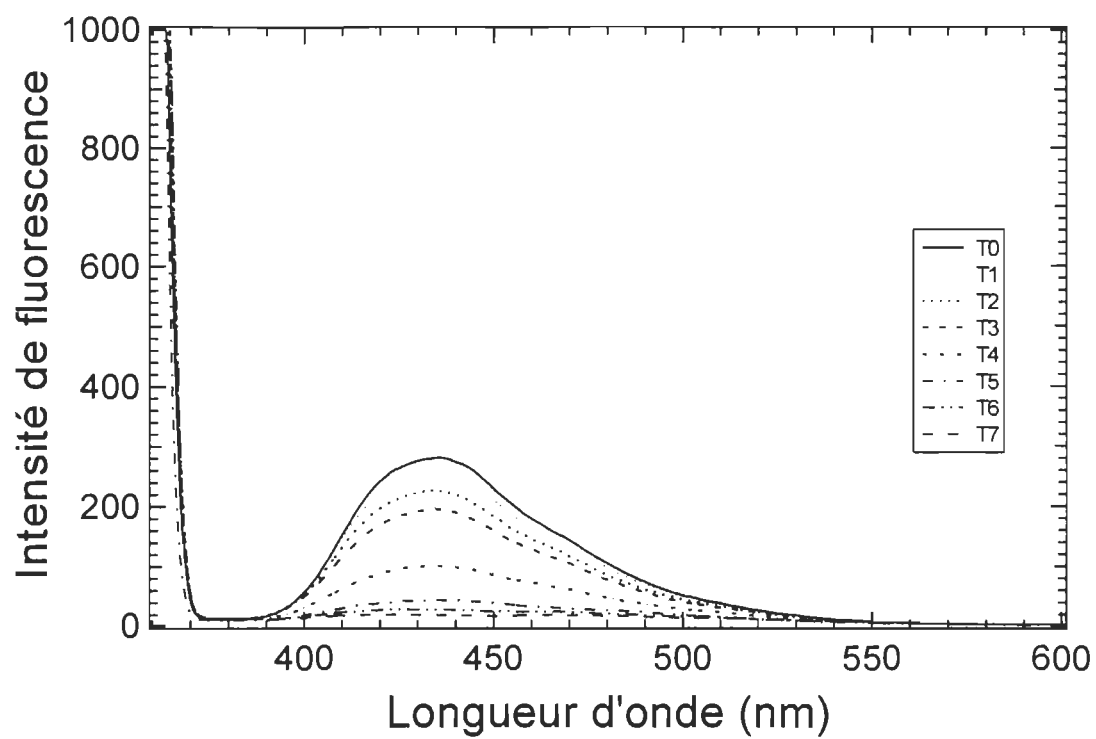
Annexe 17 **Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-6B**



Annexe 18 **Spectre de fluorescence pour le produit UQTR-7**



Annexe 19 **Spectre de fluorescence pour le produit P**



Annexe 20 Spectre de fluorescence pour le produit RB-6