

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

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

PAR

LUC FITZBACK

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET PAR CALORIMÉTRIE
DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE DE COMPOSANTS SIMPLES DU PAPIER

MAI 1992

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.

RÉSUMÉ

L'objet de ce projet de recherche est de développer une technique analytique basée sur la spectroscopie infrarouge qui permettra d'évaluer l'effet du chauffage sur la cellulose et les hémicelluloses.

La première étape du projet a consisté à soumettre des échantillons de saccharides et des pâtes à une contrainte thermique afin d'évaluer leurs propriétés thermiques. Les échantillons ont été lyophilisés pour les assécher puis ils ont été hydratés pendant une semaine à l'air ambiant. Un certain nombre de saccharides ont été hydratés pendant six mois dans les mêmes conditions. Les thermogrammes des échantillons secs et hydratés ont été enregistrés et comparés. La température de fusion (ou de décomposition) et l'enthalpie de fusion ont été mesurés pour chaque échantillon. Des mesures calorifiques ont été prises pour les pâtes kraft et les pâtes chimicothermomécaniques de feuillus et de résineux blanchies et non-blanchies. Ces pâtes ont également subi un traitement de lyophilisation et d'hydratation d'une semaine et de six mois à la température de la pièce. La température de décomposition a été mesurée pour chaque échantillon de pâte. Nos résultats montrent que l'hydratation augmente la température de décomposition de la cellulose.

La deuxième étape du projet a consisté à utiliser la spectroscopie infrarouge entre 4200 et 300 cm^{-1} (2,4 à 33 μm) pour caractériser les groupements fonctionnels des saccharides du papier. Comme le papier est constitué en grande partie de cellulose et que cette dernière est un polymère de glucose, nous avons en premier lieu étudié ce monomère. L'arabinose, la cellobiose, le galactose, le mannose et le xylose, des molécules de même nature que le glucose, ont été étudiés pour les comparer avec le glucose. Le KBr a été employé comme matrice des échantillons pour l'obtention des spectres infrarouges. Nous avons eu recours à la dérivée seconde pour faciliter la localisation des bandes infrarouges. Cette méthode d'affinement permet de localiser les composantes dans les massifs d'absorption. L'attribution des bandes infrarouges de tous les saccharides étudiés a été faite et comparée aux résultats de la littérature. Les groupements OH sont les fonctions des saccharides qui sont les plus affectées par l'hydratation. Les bandes d'elongations OH sont situées entre 3600 et 3000 cm^{-1} (2,8-3,3 μm) et les bandes de déformations entre 1450 et 1200 cm^{-1} (6,9-8,3 μm).

REMERCIEMENTS

Ce projet de recherche à demandé la collaboration et l'implication de nombreux intervenants de formations académiques variées, rattachés de près ou de loin au domaine des pâtes et papiers.

Je veux remercier tout d'abord, mon directeur de recherche M. Camille Chapados du département de chimie-biologie de l'Université du Québec à Trois-Rivières dont les connaissances dans le domaine de la spectroscopie infrarouge sont grandement appréciées.

Je remercie M. Claude Daneault, mon co-directeur oeuvrant au Centre de Recherche en pâtes et papiers (CRPP) pour son support moral, pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long du projet et pour sa compréhension.

Je remercie M. Lorenzo Marchildon du CRPP pour son aide ainsi que pour ses judicieux conseils.

Je remercie messieurs Sylvain Robert et Michel Trudel pour leur aide très appréciée au niveau des dessins assistés par ordinateur, du traitement informatique des données et des manipulations de laboratoire. Je remercie M. Jean-Pierre Aubin pour l'aide qu'il m'a fournie lors de l'utilisation du DSC.

Je remercie mon collègue de travail et ami M. Alain Gauthier pour l'esprit d'équipe qu'il a montré tout au long des deux ans du projet. Je remercie également ma compagne Brigitte Normand pour son support moral durant la rédaction de ce mémoire de maîtrise.

Je remercie la compagnie Gaz Métropolitain pour la bourse d'études qu'elle m'a octroyée et pour le soutien financier qu'elle a fourni pour la réalisation du projet.

TABLE DES MATIÈRES

	page
RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTES DES FIGURES	vii
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	ix
GLOSSAIRE	x
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2. PARTIE THÉORIQUE	3
2.1 Le séchage du papier	3
2.1.1 Les phénomènes de transfert	3
2.1.1.1 Le transfert de chaleur	3
2.1.1.2 Le transfert de masse	4
2.1.2 Les méthodes conventionnelles	5
2.1.2.1 La sécherie multicylindrique	5
2.1.2.2 La sécherie monocylindrique	5
2.1.3 Les autres méthodes de séchage	6
2.1.3.1 Le séchage par convection	6
2.1.3.2 Le séchage par rayonnement infrarouge	7
2.1.3.3 Le séchage par l'utilisation des courants de Foucault	10
2.1.3.4 Le séchage par micro-ondes	10
2.1.4 Les effets du séchage sur les fibres	11
2.1.5 Les effets du séchage sur la formation de la feuille	12
2.2 Les principaux constituants du bois	12
2.2.1 La cellulose	13

2.2.2 Les hémicelluloses	17
2.2.3 La lignine	20
2.2.4 Les matières extractibles	20
2.3 L'eau et le papier	20
2.3.1 La structure chimique de l'eau	20
2.3.2 La structure de la cellulose	23
2.3.3 La problématique de l'identification des bandes hydroxyles	29
2.4 Les spectres d'absorption infrarouge	29
2.4.1 Les spectres d'absorption de l'eau et du papier	29
2.5 Les méthodes d'analyses employées	31
2.5.1 La spectroscopie infrarouge	31
2.5.2 La dérivée seconde	37
2.5.3 La calorimétrie différentielle à balayage	41
2.5.4 La complémentarité des deux méthodes d'analyse	45
2.6 Le chauffage des composés du papier	48
2.6.1 L'effet du chauffage sur le papier	48
2.6.2 L'effet du chauffage sur la cellulose	48
CHAPITRE 3. MATÉRIEL ET MÉTHODE	50
3.1 Les appareils utilisées	50
3.1.1 Le spectrophotomètre infrarouge	50
3.1.2 Le calorimètre différentiel à balayage (DSC)	50
3.2 Les substances et produits chimiques utilisés	51
3.2.1 La cellulose et les hémicelluloses	51
3.2.2 Les échantillons de pâtes	51
3.2.3 Le bromure de potassium (KBr)	51

3.3 La méthode employée en spectroscopie infrarouge	51
3.3.1 Le traitement des saccharides	51
3.3.2 Le traitement du bromure de potassium	53
3.3.3 Le traitement des spectres infrarouges par ordinateur	55
3.4 La méthode employée en calorimétrie différentielle à balayage	57
3.4.1 Le traitement des saccharides et des pâtes	57
3.4.2 Le traitement des thermogrammes par ordinateur	57
3.5 Les solvants utilisés pour les tests de solubilité	58
CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	60
 4.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	60
4.1.1 Les thermogrammes de référence	61
4.1.2 Les thermogrammes de la cellulose et des hémicelluloses	63
4.1.3 Les thermogrammes des pâtes PCTM et kraft	72
 4.2 Les tests de solubilité	76
 4.3 La spectroscopie infrarouge des saccharides	78
4.3.1 Les spectres infrarouges des monosaccharides à cinq carbones	82
4.3.2 Les spectres infrarouges des monosaccharides à six carbones	88
4.3.3 Les spectres infrarouges de glucose, de cellobiose et de la cellulose	94
4.3.4 La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature	105
CHAPITRE 5. CONCLUSION	110
BIBLIOGRAPHIE	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	page
1. Provenance des échantillons de cellulose et d'hémicelluloses	52
2. Provenance des pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus	52
3. Pureté des solvants utilisés pour les tests de solubilité	59
4. Perte de poids par chauffage jusqu'à 140 °C dans le DSC de saccharides et de pâtes	68
5. Températures de fusion (T_f) et les enthalpies de fusion (ΔH_f) de la cellulose et des hémicelluloses	69
6. Températures d'évaporation ($T_{\text{év}}$) de l'eau et de décomposition ($T_{\text{déc}}$) des pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus	74
7. Solubilité de la cellulose et des monomères d'hémicelluloses	77
8. Attributions des bandes ir de molécules complexes selon Bellamy	81
9. Attributions des bandes ir de glucose, d'arabinose et de xylose	85
10. Attributions des bandes ir de glucose, de galactose et de mannose	91
11. Attributions des bandes ir de glucose, de cellobiose et de la cellulose ..	97
12. Attributions des bandes ir de la cellulose	106
13. Attributions des bandes ir CH de glucose	109

LISTE DES FIGURES

Figures		page
1. La loi de Planck	9	
2. La cellulose	14	
3. Arrangement des atomes dans la cellulose	15	
4. Une microfibrille de cellulose	16	
5. La structure d'une fibre de cellulose	18	
6. Les hémicelluloses représentés en projection de Haworth et de Fischer .	19	
7. Le modèle de la molécule de lignine	21	
8. La structure de l'eau	22	
9. La maille cristalline de la cellulose	25	
10. La représentation en deux dimensions des liaisons hydrogène intermoléculaires de la cellulose	26	
11. Les ponts hydrogène entre l'eau et la cellulose	27	
12. Les courbes d'absorption de l'eau et du papier d'après Coblenz	30	
13. La représentation de la molécule d'eau	33	
14. Les modes de vibrations de la molécule d'eau	34	
15. Les modes de vibrations d'un groupement CH_2	36	
16. Les dérivées d'une bande infrarouge en absorbance	40	
17. Les boucles de contrôle du DSC	42	
18. Un thermogramme DSC idéal	43	
19. Les types de comportements thermiques	46	
20. La façon d'évaluer la température de fusion	47	
21. Les spectres ir d'essais avec du KBr chauffé	54	
22. La comparaison des spectres ir du KBr	56	

23.	Les thermogrammes de référence du sulfate de magnésium	62
24.	Les thermogrammes de l'arabinose, du galactose, du glucose, du mannose et du xylose	64
25.	Les thermogrammes du cellobiose, de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha	65
26.	Les thermogrammes de pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus	73
27.	Les spectres ir de l'arabinose, du xylose, du galactose, du mannose du glucose, du cellobiose et de la cellulose monocristalline	79
28.	Les spectres ir de l'arabinose, du xylose et du glucose entre 4200 et 2000 cm ⁻¹	83
29.	Les spectres ir de l'arabinose, du xylose et du glucose entre 2000 et 250 cm ⁻¹	84
30.	Les spectres ir du glucose, du galactose et du mannose entre 4200 et 2000 cm ⁻¹	89
31.	Les spectres ir du glucose, du galactose et du mannose entre 2000 et 250 cm ⁻¹	90
32.	Les spectres ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose mono- cristalline entre 4200 et 2000 cm ⁻¹	95
33.	Les spectres ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose mono- cristalline entre 2000 et 250 cm ⁻¹	96
34.	Les spectres ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose monocristal- line et leur spectre de dérivée seconde entre 4200 et 2000 cm ⁻¹	101

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

<u>Symboles et abréviations</u>	<u>Définition</u>
Alpha-cellulose	Forme naturelle de la cellulose
Å	Angström (10^{-10} m)
Cp	Capacité calorifique à pression constante
dH/dT	Variation de l'enthalpie en fonction du temps
DSC	Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
DTA	Differential thermal analysis (analyse thermique différentielle)
DTG	Differential thermogravimetry (thermogravimétrie différentielle)
ΔH_f	Enthalpie de fusion
H.R.	Humidité relative
ir	Infrarouge
λ	Longueur d'onde
λ_m	Longueur d'onde du maximum d'émittance d'une bande
ν	Nombre d'onde (en cm^{-1})
PCTM	Pâte chimicothermomécanique
$T_{\text{déc}}$	Température de décomposition
$T_{\text{év}}$	Température d'évaporation
T_f	Température de fusion

GLOSSAIRE

Calandre	Dispositif destiné à lisser le papier et constitué de plusieurs rouleaux superposés.
Casse	Rupture complète du papier pendant la fabrication de la feuille ou une opération ultérieure.
Feutre	Toile naturelle ou synthétique destinée à absorber l'eau évacuée de la feuille durant le pressage ou encore à appliquer la feuille contre un cylindre sécheur.
Papier couché	Papier enduit en surface ou dans la masse, destiné à le rendre résistant à la pénétration de l'eau, des encres etc.
Papier kraft	Papier très résistant fabriqué à partir du procédé au sulfate (kraft; mot allemand qui signifie force).
Pâte écrue	Pâte ayant subi aucun traitement de blanchiment.
Pince	Zone de contact entre deux rouleaux de presse.
Raffinage	Action utilisant à la fois des forces mécaniques et hydrauliques pour modifier les caractéristiques des fibres. Le raffinage se produit lorsque la pâte circule entre deux disques faiblement espacés.
Sens machine	Orientation longitudinale des fibres sur la machine à papier.
Sens travers	Direction perpendiculaire au sens de marche de la machine à papier.
Siccité	Teneur en matières sèches du papier.
Stabilité dimensionnelle	Aptitude d'un papier à conserver ses dimensions lorsqu'il est soumis à des variations de contrainte et d'humidité.
Tirage	Tension ou étirage qui se produit dans la feuille de papier lorsqu'elle passe d'une section de machine à une autre.

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, les compagnies papetières s'efforcent de diminuer les coûts reliés à la fabrication du papier de façon à être plus rentables et plus compétitives que leurs concurrents. Pour toutes les usines, le séchage demeure l'opération la plus dispendieuse lors de la fabrication du papier. Même si la quantité d'eau extraite en sécherie est beaucoup moindre que celle retirée sur la table de formation, la phase de séchage qui suit a pour but d'extraire par évaporation, donc par changement d'état, la quantité d'eau restante de la feuille pour atteindre une humidité finale de l'ordre de 7 %.

Outre le séchage conventionnel à l'aide de cylindres sécheurs qui est une méthode efficace mais qui demande des installations de grandes dimensions, une méthode peut avantageusement remplacer ce type de procédé, c'est le séchage par rayonnement thermique. Le coût en investissement peu élevé, le faible encombrement et l'absence de contact avec le matériau à sécher sont les principaux avantages de cette méthode. Cette dernière est déjà utilisée pour le séchage des papiers couchés. Au Québec, on espère implanter ce procédé de séchage de la feuille dans l'industrie du papier journal. Gaz Métropolitain expérimente actuellement chez la compagnie Tembec, la possibilité d'utiliser cette technique pour le séchage de la pâte.

La méthode de séchage du papier par rayonnement infrarouge occasionne quelques difficultés. Le papier est un mélange complexe composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La teneur de chaque substance dépend du procédé de mise en pâte et de l'espèce de bois utilisé. Les molécules qui composent la cellulose et les hémicelluloses contiennent des groupements hydroxyles (OH) qui absorbent les rayons infrarouges dans la même région que l'eau soit entre 3600 et 3000 cm^{-1} , ceci rend difficile la caractérisation des groupes OH des saccharides et de l'eau. L'objet du projet de recherche est d'étudier

par spectroscopie infrarouge la structure des molécules simples qui composent ces substances. Ainsi, le glucose, le mannose, le xylose, l'arabinose, le galactose, le cellobiose et la cellulose monocristalline furent lyophilisés avant d'enregistrer leurs spectres infrarouges afin d'identifier les groupements OH de ces molécules simples de façon à les différencier des OH de l'eau.

Pour étudier le comportement thermique des molécules simples, nous avons eu recours à la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique devrait nous permettre de déterminer à quelles températures l'eau libre et l'eau liée sont susceptibles de se décrocher de la feuille de papier.

Cette étude vise à nous permettre de mieux connaître la façon dont l'eau est extraite du papier lors du séchage et à identifier les longueurs d'onde les plus adéquates pour sécher le papier par les radiations infrarouges.

CHAPITRE 2. PARTIE THÉORIQUE

2.1 Le séchage du papier

2.1.1 Les phénomènes de transfert

2.1.1.1 Le transfert de chaleur

Au début de la fabrication du papier, le séchage ne constituait pas un problème car pour sécher une feuille de papier, on la suspendait et l'eau s'évaporait d'elle-même. Soumise au soleil et aux vents, la même feuille de papier séchait plus rapidement, l'action combinée de ces deux éléments accélérerait le processus [1,2]. Cependant avec l'avènement des machines à papier où la feuille est formée en continu, il est devenu primordial de trouver un moyen de sécher le papier aussi rapidement qu'on le produisait. Ce besoin amena la création du cylindre sécheur, équipement à l'aide duquel la chaleur est transférée à une feuille de papier humide.

Le transfert de chaleur est un transfert d'énergie thermique occasionné par une différence de température. Il y a trois types de système de transfert de chaleur: par conduction, par convection et par radiation [3].

Le transfert de chaleur par conduction est celui qui s'effectue par contact direct entre deux corps. Par exemple le cylindre sécheur chauffé à la vapeur est appliqué sur la feuille de papier humide, ce qui occasionne une augmentatation de la tension de vapeur de l'eau qui se vaporise plus facilement à la surface de la feuille.

Un transfert de chaleur par convection est réalisé par l'intermédiaire d'un fluide chauffé (air) qui communique sa chaleur à un corps fixe ou en mouvement. Les séchoirs à feuille aéroportée où la feuille de papier " flotte " entre deux courants d'air chaud et les sécheurs à air traversant où l'air chaud est soufflé sur la feuille et aspiré vers l'intérieur

d'un cylindre perforé en contact avec la feuille sont deux exemples de transfert de chaleur par convection.

Le transfert de chaleur par radiation s'effectue par l'intermédiaire d'une source de rayonnement placée à une certaine distance de la feuille de papier. Celle-ci capte la radiation et subit une élévation de température. Cette élévation de température augmente la tension de vapeur d'eau et fait sécher la feuille plus rapidement [4]. Ce type de transfert de chaleur nécessite une étude approfondie et sert de problématique à notre recherche. Plusieurs études ont montré la possibilité d'utiliser des radiations infrarouges pour sécher le papier. L'avantage de ce type de transfert de chaleur par rapport aux deux décrits précédemment est que les pertes de chaleur seront minimes si on parvient à irradier spécifiquement l'eau dans le papier.

2.1.1.2 Le transfert de masse

Le séchage du papier est un processus combiné de transfert de chaleur et de transfert de masse. Lorsque la feuille de papier humide a absorbé suffisamment d'énergie, l'eau se transforme alors en vapeur et s'échappe de la feuille de papier. Ce qui occasionne le transfert de chaleur, c'est une différence de température. Le transfert de masse est occasionné par la différence entre la tension de vapeur de l'eau de la feuille et la pression partielle de l'eau de l'air ambiant. Pour favoriser le transfert de masse, il est important que l'air de la sécherie soit chaude et sèche car c'est dans ces conditions qu'elle peut supporter le plus de vapeur humide. Les sécheries améliorent ce processus en installant des dispositifs de ventilation forcée telle des hottes et en ventilant les poches entre les cylindres sécheurs. Sans ces dispositifs, l'air de la sécherie deviendrait vite saturé en eau et diminuerait l'efficacité du processus de séchage de la feuille [5].

2.1.2 Les méthodes conventionnelles

2.1.2.1 La sécherie multicylindrique

La sécherie multicylindrique est sans aucun doute la sécherie la plus répandue dans l'industrie des pâtes et papiers et celle la plus efficace utilisée jusqu'à maintenant. Elle est constituée de 40 à 80 cylindres creux chauffés à la vapeur installés en deux rangées superposées. Ces cylindres sécheurs sont regroupés en batteries de 4 à 10 cylindres et forment ensemble une section. Chacune de ces sections tournent à des vitesses variables pour maintenir une tension uniforme dans la feuille malgré le rétrécissement de celle-ci lors du séchage. La feuille de papier sortant des presses serpente entre cet enchevêtrement de cylindres et sèche pour atteindre environ 90 à 92 % de siccité en fin de sécherie [6,7].

L'élévation de température de la feuille est progressive d'une section à l'autre pour éviter que se produise le phénomène de peluchage. Ainsi, on favorise une formation uniforme de la feuille et on réduit les tensions internes qui influent sur les caractéristiques du papier. Cet enchevêtrement de cylindres chauffés à la vapeur est recouvert d'une hotte pour minimiser les pertes de chaleur et maintenir une température suffisante pour bien sécher le papier. Par ailleurs, les cylindres sont équipés de systèmes (siphons) pour récupérer le condensat qui se forme à l'intérieur du cylindre sécheur en raison du transfert de chaleur et de masse à la surface de ceux-ci.

En général, la dernière section des cylindres sécheurs est chauffée avec de la vapeur plus chaude que celles des sections précédentes [7]. La raison est fort simple, plus la feuille est humide plus elle conduit la chaleur. À mesure que la quantité d'eau diminue, la feuille devient moins conductrice. On doit fournir alors plus de chaleur à la feuille par l'intermédiaire du cylindre pour qu'elle sèche.

2.1.2.2 La sécherie monocylindrique

Elle fonctionne selon les mêmes principes de base que la sécherie multicylindrique sauf qu'on emploie un seul cylindre de plus grand diamètre. La feuille de papier demeure

plus longtemps en contact avec le cylindre et peut donc absorber plus de chaleur. En recouvrant les trois quarts du cylindre avec une hotte à très haute efficacité et en soufflant de l'air chaud perpendiculairement au papier, on élimine la couche d'air humide stationnaire qui se forme à la surface du cylindre. La hotte en soufflant et renouvelant du même coup l'air chaud nécessaire pour le séchage de la feuille humide améliore le transfert de chaleur et de masse [8].

Contrairement à la sécherie multicylindrique, le taux de séchage de la sécherie monocylinrique est constant et la quantité d'eau retirée est plus grande. Malgré ces nombreux avantages, ce type de sécherie ne convient pas à tous les types de papiers. Elle s'adresse surtout aux papiers à usages domestiques et sanitaires qui demandent un support constant durant son parcours en sécherie en raison de la fragilité de la feuille à l'état humide. La sécherie monocylinrique constituée d'un gros cylindre appelé aussi Yankee est une installation très compacte pouvant permettre l'installation de cylindres sécheurs avant et après le gros cylindre. Ces cylindres sont adjoints au sécheur Yankee pour diminuer la quantité d'eau de la feuille ou pour contrôler spécifiquement une propriété physique du papier [9].

2.1.3 Les autres méthodes de séchage

Les sécheries conventionnelles ont recours au phénomène de conduction pour sécher efficacement le papier. Le transfert de chaleur s'effectuant par contact direct entre le cylindre sécheur et la feuille de papier humide. Il existe cependant des sécheries qui utilisent d'autres moyens pour arriver aux mêmes fins. Ce sont celles employant des dispositifs de séchage par convection ou par rayonnement [10].

2.1.3.1 Le séchage par convection

Le séchage par convection emploie de l'air chaud pour évaporer l'eau contenue dans la feuille de papier. La convection est dite forcée lorsqu'un ventilateur engendre une circulation d'air autour de la feuille. Si l'air chaud est soufflé au travers de la feuille de

papier, la convection est interne [11]. Si le même air chaud est soufflé directement sur la feuille de papier, la convection est alors externe [10].

2.1.3.2 Le séchage par rayonnement infrarouge

Contrairement aux autres méthodes de séchage, l'emploi du rayonnement infrarouge pour sécher le papier est une technique très peu répandue dans l'industrie du papier journal au Canada et ailleurs. Cette méthode fait appel à des ondes électromagnétiques pour évaporer l'eau du papier. Ce mode de séchage utilise le rayonnement émis par une source située à une certaine distance de la feuille [11]. Il n'y a aucun contact direct entre la source d'ondes lumineuse et le papier. Lors du séchage par rayonnement infrarouge, la feuille de papier humide absorbe les ondes et subit une élévation de température, c'est le phénomène de transfert de chaleur qui intervient. Pour optimiser ce procédé, il faut lui adjoindre un équipement assurant la convection forcée de l'air (hotte) pour éliminer la vapeur d'eau à la surface du papier (transfert de masse) [12,13].

La gamme spectrale du rayonnement infrarouge s'étend de $12500 \text{ à } 10 \text{ cm}^{-1}$. La région utile pour les applications en pâtes et papiers s'étend de $12500 \text{ à } 1000 \text{ cm}^{-1}$ et se divise en deux régions : le proche infrarouge qui couvre la région de $12500 \text{ à } 5000 \text{ cm}^{-1}$ et l'infrarouge moyen qui couvre la région de $5000 \text{ à } 1000 \text{ cm}^{-1}$ [14].

Les émetteurs qui produisent les ondes infrarouges sont de deux types : électrique ou au gaz. Le séchoir à infrarouge électrique est constitué d'une résistance à travers laquelle passe un courant électrique tandis que le séchoir à infrarouge au gaz est constitué de brûleurs alimentés par un mélange de gaz et d'air. Ces deux méthodes émettent un rayonnement infrarouge dont la nature dépend de la température et du matériel de sa surface. Pour un corps noir, cette relation est donnée par l'équation : $E = \sigma \cdot T^4$ où E est l'énergie rayonnée en W/m^2 , σ est la constante de Stefan-Boltzmann et T est la température en degrés Kelvin [15,16,17].

La combustion du mélange air-gaz pour le séchoir à infrarouge au gaz s'effectue à la surface d'une plaque de métal ou de céramique, cette dernière chauffe et émet un rayonnement infrarouge [18,19]. Pour ces deux types de séchoirs, le contrôle de la température de l'élément permet de contrôler la longueur d'onde émise en direction du papier étant donné que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la température de l'élément chauffant. Cette relation est donnée par la loi de Wien [16,17] :

$$\lambda_m (\mu\text{m}) = 10\,000 / \tilde{v}_m (\text{cm}^{-1}) = 2898 / T(\text{K})$$

où λ_m est la longueur d'onde du maximum d'intensité, \tilde{v}_m est le nombre d'onde au maximum d'intensité. Ainsi à 400 °C, \tilde{v}_{max} est de 2320 cm^{-1} ($4,3 \mu\text{m}$), à 900 °C, \tilde{v}_{max} est de 4042 cm^{-1} ($2,5 \mu\text{m}$) et à 2000 °C, \tilde{v}_{max} est de 7843 cm^{-1} ($2,5 \mu\text{m}$) [15].

Selon la loi de Planck [16] (fig. 1) qui donne l'expression de l'émittance en fonction de la longueur d'onde et de la température, il est inutile de chauffer à des températures plus élevées que 1000 K car le maximum d'intensité se déplacera vers les courtes longueurs d'onde en dehors de la bande d'absorption. Ainsi, on fournirait une grande énergie pour chauffer la source et cette énergie serait peu absorbée par la feuille.

Le pouvoir absorbant du papier est fonction de sa composition, de sa siccité, de la surface exposée ainsi que du pouvoir d'émission de la source [19]. La technologie infrarouge utilisée en papeterie comprend trois types d'émetteurs: les émetteurs d'infrarouges courts, les émetteurs d'infrarouges moyens et les émetteurs d'infrarouges longs. Ces derniers ne sont pas utilisés en papeterie mais servent pour le chauffage domestique [19].

Les sources d'infrarouges courts fonctionnent à des températures supérieures à 1 500 °C. Ces émetteurs ont une conception voisine des lampes d'éclairage domestiques. Ainsi, le foyer incandescent composé d'un filament de tungstène fonctionne dans le vide ou dans une atmosphère de gaz inerte.

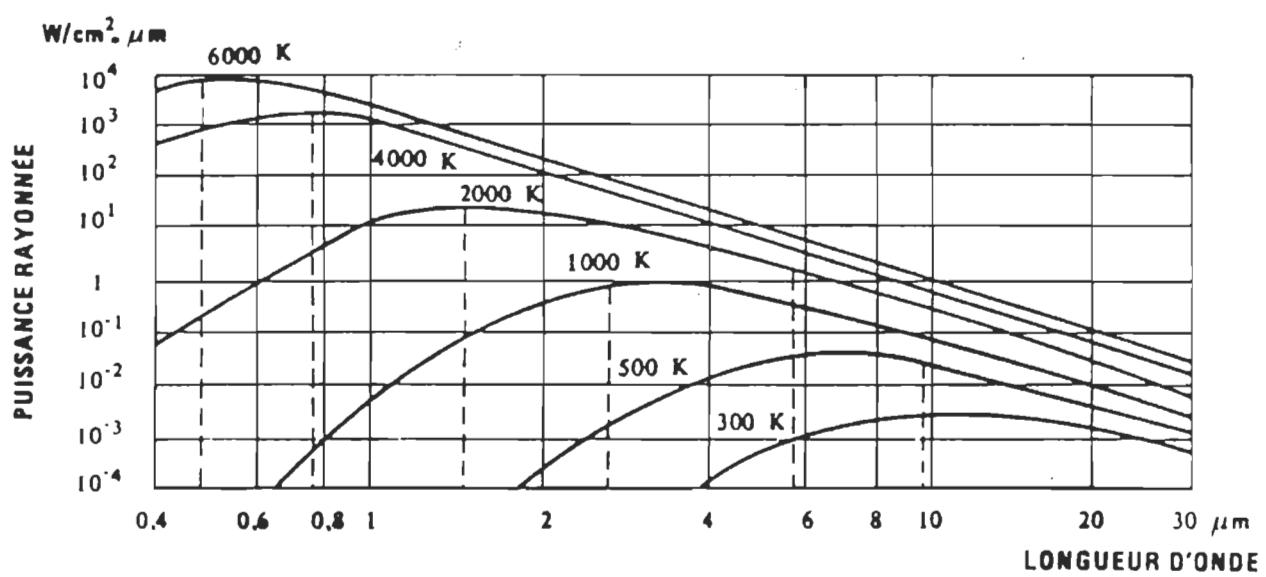


Figure 1. La loi de Planck [16]

Les sources d'infrarouges moyens fonctionnent entre 700 et 1 500 °C. Ce sont encore des sources incandescentes qui sont faites de matériaux réfractaires tel la silice. Ces matériaux peuvent être chauffés à l'air libre. Les infrarouges moyens conviennent au séchage des papiers couchés.

Présentement, le séchage par radiation ir est peu utilisé sur les machines à papier journal bien que son emploi est un peu plus répandu sur les coucheuses. Quand les émetteurs seront suffisamment au point et que sera connu la façon la plus appropriée de sécher efficacement le papier, le séchage par rayonnement thermique représentera un atout important qui fera diminuer le coût de production d'une tonne de papier.

2.1.3.3 Le séchage par l'utilisation des courants de Foucault (induction)

La technique de séchage par induction développée par la Société Beloit utilise l'action d'un champ magnétique pour chauffer la surface d'un cylindre Yankee. Des électro-aimants sont placés un peu avant l'endroit où la feuille de papier se détache de la virole du cylindre Yankee. La rotation du cylindre Yankee en résistant aux courants de Foucault induits par le champ magnétique, réchauffe la surface du cylindre. Chaque électro-aimant de 15 cm est excité de façon à corriger le profil d'humidité dans le sens machine. Présentement avec la technique de séchage par induction, on rapporte comme avantages une augmentation de la durée de vie du cylindre Yankee, une plus grande régularité de l'humidité de la feuille et par conséquent, un meilleur état de surface du cylindre Yankee utilisé pour les machines à papier tissu. Cette technique est un complément à l'utilisation d'un cylindre Yankee équipé d'une hotte [20]. Le chauffage par induction est aussi employé par les calandres pour contrôler le profil d'épaisseur de la feuille dans le sens travers.

2.1.3.4 Le séchage par micro-ondes

Les ondes électromagnétiques qui possèdent une longueur d'onde plus grande que celles des infrarouges sont beaucoup plus pénétrantes que ces dernières. Les molécules d'eau

ayant un moment dipolaire permanent [21] sont excitées par les ondes électro-magnétiques et par conséquent, subissent un changement d'orientation (rotation). L'agitation produit alors de la chaleur par frottement des molécules d'eau. Les zones plus humides deviennent plus chaudes et l'eau se vaporise plus rapidement. La cuisson d'aliments dans un four micro-ondes se fait de cette façon. Présentement, ce mode de séchage est peu utilisé dans l'industrie papetière. La nécessité d'utiliser une enceinte hermétique et les risques pour la santé ne favorisent pas l'emploi des micro-ondes pour le séchage du papier même si le papier absorbe moins les micro-ondes que l'eau [22].

2.1.4 Les effets du séchage sur les fibres

À la sortie des presses, les fibres sont gonflées d'eau, sont souples et transparentes. L'eau se trouve autour et dans les fibres. Trois types d'eau sont présents : l'eau libre localisée à l'extérieur des fibres, l'eau fortement liée à la cellulose et aux hémicelluloses, et l'eau capillaire (eau de structure) retenue dans les capillaires des fibres.

Lors du séchage, l'eau libre est éliminée rapidement. Ceci permet le rapprochement des fibres et si l'énergie fournie est suffisante, les fibres vont se coller. Les fibres deviennent alors presque soudées ensemble en raison des liaisons chimiques qui s'établissent entre elles. Plusieurs auteurs identifient le pont hydrogène comme étant la liaison qui unit les fibres entre elles [23].

Par la suite, le retrait de l'eau capillaire provoque le dégonflement des fibres, favorise l'établissement de liaisons à l'intérieur des fibres et leur confère de la rigidité. Il est possible de constater qu'une fibre séchée sans contrainte extérieure vrille et prend un aspect ondulé. L'air remplace ensuite l'eau contenue dans la fibre et celle-ci devient opaque. L'indice de réfraction de l'air {1,00 à 20 °C et 101,3 kPa} étant inférieur à celui de la cellulose {1,55 à 20 °C et 101,3 kPa} provoque une diffusion de la lumière dans la fibre et la rend presque opaque. La fibre saturée d'eau est transparente car les indices de réfraction de l'eau {1,33 à 20 °C et 101,3 kPa} et de la cellulose sont voisins [24].

L'eau qui demeure en contact avec la fibre est de l'eau fortement liée par des liaisons que fait l'eau dans les interstices des chaînes de cellulose et d'hemicelluloses. Il devient nécessaire de sécher le papier par des moyens autres que mécaniques car l'eau qui reste est liée aux fibres de cellulose et aux hemicelluloses. Les expériences pratiques en industrie montrent que le retrait complet de l'eau contenue dans les fibres (surséchage) les rendent très cassantes et peu malléables pour subir les opérations subséquentes de finition (lissage, bobinage). La fragilité de la feuille à l'état humide limite l'efficacité des moyens mécaniques d'essorage comme les pinces des presses [25].

2.1.5 Les effets du séchage sur la formation de la feuille

Le séchage influence beaucoup les caractéristiques du papier. Le séchage est une étape capitale de la formation de la feuille. Le tirage humide et le tirage à sec qui se produisent lors du décollement de la feuille du cylindre aspirant de la machine, entre les diverses sections des presses et de la sécherie influent considérablement sur la stabilité dimensionnelle de la feuille. N'étant pas soutenue à ces étapes, la feuille subit une contrainte d'allongement dans le sens machine et un rétrécissement dans le sens travers. On impose à la feuille de papier cette contrainte pour lui donner une résistance élevée à la traction. Au contraire, une feuille de papier séchée sans contrainte subit un retrait appréciable et augmente son élasticité.

Selon les utilisations voulues, le papier est séché avec ou sans contrainte. Comme exemple, les papiers à sacs sont séchés sans contrainte pour augmenter leur résistance à l'allongement et à la déchirure. Un séchage non uniforme produit des variations dans le profil d'humidité de la feuille, ce qui occasionne des boursouflures, des ondulations et des inégalités d'épaisseur et de surface [26].

2.2 Les principaux constituants du bois

La composition chimique du bois est très complexe. Les principaux constituants sont la cellulose, les hemicelluloses, la lignine et les matières extractibles. La proportion de ces

constituants varient selon les espèces de bois, qu'ils soient des résineux (bois mous) ou des feuillus (bois durs) [27].

2.2.1 La cellulose

La cellulose est un polymère naturel ou polysaccharide composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (fig. 2). L'hydrogène est rattaché directement au carbone par l'entremise de l'oxygène. Lorsque l'hydrogène est rattaché directement à l'oxygène ils forment des groupements hydroxyles (fig. 3).

La formule chimique de la cellulose est $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n représente le nombre d'unités consécutives de saccharides qui compose le polysaccharide et qui donne le degré de polymérisation (DP). La cellulose est constituée de longues chaînes de deux molécules d'anhydroglucopyranose (souvent abrégé en anhydroglucose) ou cellobiose qui constitue le motif de base de la cellulose. Le glucose est le monomère du cellobiose et de la cellulose. Les unités d'anhydroglucose adjacentes se répètent et sont orientées à 180° les unes par rapport aux autres. La cellulose à longues chaînes est connue sous le nom d' « alpha-cellulose (coton) ».

La résistance d'un papier dépend du degré de polymérisation (DP) de la cellulose. La résistance mécanique des pâtes est diminuée lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 500 parce que les chaînes sont trop courtes. Les liaisons créées par la polymérisation lors de la synthèse de la cellulose forment des chaînes linéaires. Les chaînes de cellulose s'entassent les unes près des autres en de longs segments et forment des liaisons chimiques entre les chaînes. Les régions où les molécules de cellulose sont parallèles ont un caractère cristallin. Ces régions serrées de la cellulose sont plus stables et résistent mieux à la pénétration des solvants ou des réactifs. D'autres régions ont une structure moins organisée: ce sont les régions amorphes ou non cristallines (fig. 4). Elles ont néanmoins une certaine organisation. Certaines auteurs émettent l'hypothèse que les régions amorphes n'existent pas mais qu'il y a seulement des zones qui ont des imperfections [29]. La superstructure des microfibrilles de cellulose n'est pas encore résolue.

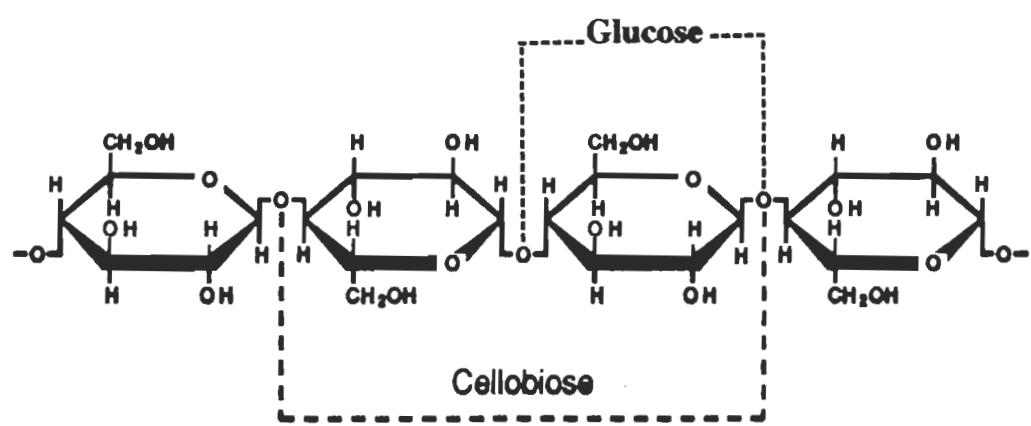


Figure 2. La cellulose [28]

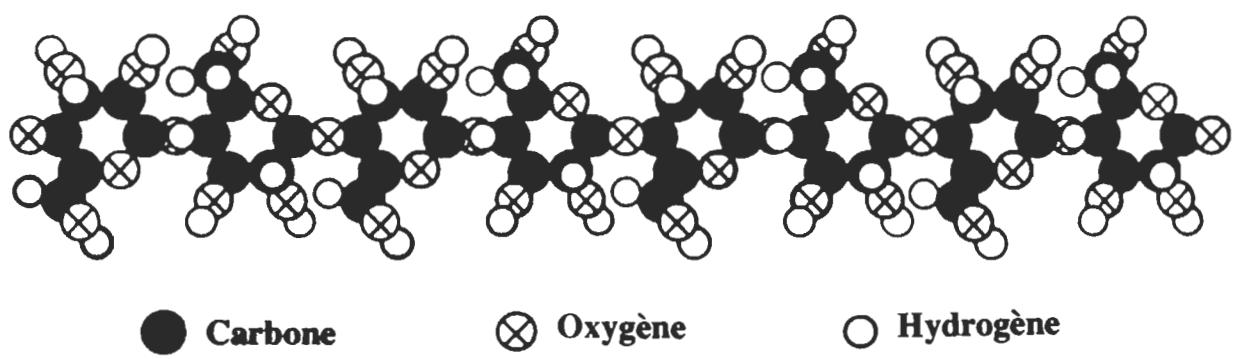


Figure 3. Arrangement des atomes dans la cellulose [28]

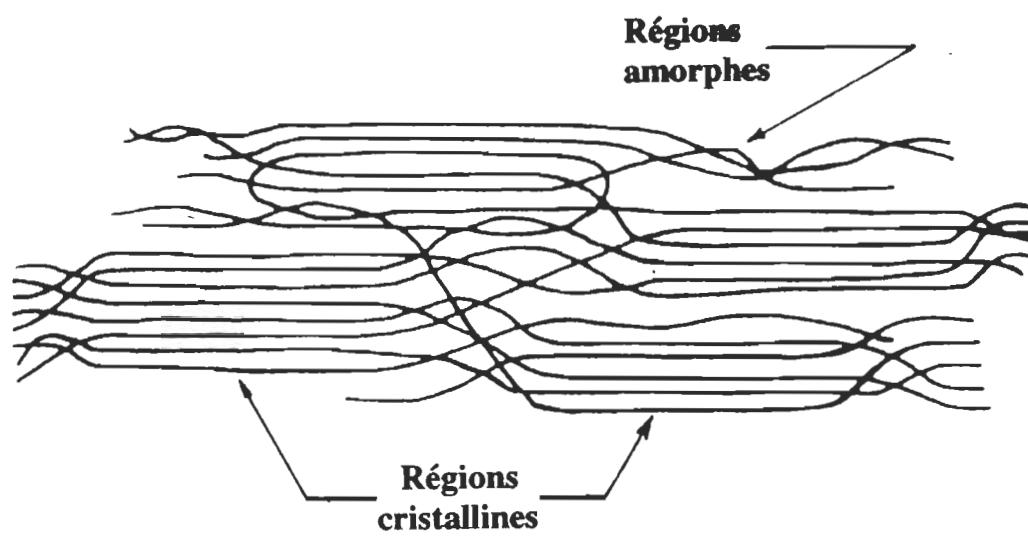


Figure 4. Une microfibrille de cellulose [30]

La région amorphe de la cellulose est la région la plus accessible à l'eau et aux agents chimiques; c'est une région qui est très réactive. Les régions amorphes sont importantes pour une pâte car elles favorisent les liaisons interfibres, ce qui donne la cohésion au papier.

Dans une fibre, les macromolécules de cellulose sont arrangées en microfibrilles dont l'enchevêtrement constitue la fibre. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. Bien que la cellulose ait un caractère hydrophile dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles, elle est insoluble dans l'eau, les solutions alcalines diluées et les solutions acides. Cependant, la cellulose subit un gonflement dans ces solvants tout en conservant son homogénéité [29]. Cet aspect sera discuté plus à fond dans la section 2.3.

Le séchage du papier implique directement le chauffage de la cellulose pour éliminer l'eau emprisonnée dans sa structure (fig. 5). Jusqu'à 110 °C, la cellulose est stable et à une température supérieure à 140 °C, elle se dégrade. La présence d'air et d'humidité augmente la dégradation [31].

2.2.2 Les hémicelluloses

De façon à mieux comprendre les interactions entre l'eau et la cellulose, nous avons également étudié les principales hémicelluloses qui sont des molécules de même nature que la cellulose. Les hémicelluloses sont des hydrates de carbone, elles sont constituées de sucres tels que les pentoses comprenant cinq carbones (arabinose, xylose) et les hexoses comprenant six carbones (galactose, glucose, mannose) (fig. 6).

Dans le cadre de notre projet, nous avons étudiés trois hexoses: le glucose, le mannose et le galactose et deux pentoses: l'arabinose et le xylose. Les hémicelluloses possèdent des chaînes linéaires et des chaînes ramifiées. Celles à chaînes ramifiées sont généralement à l'état amorphe alors que ceux à chaînes linéaires ont tendance à former des cristaux.

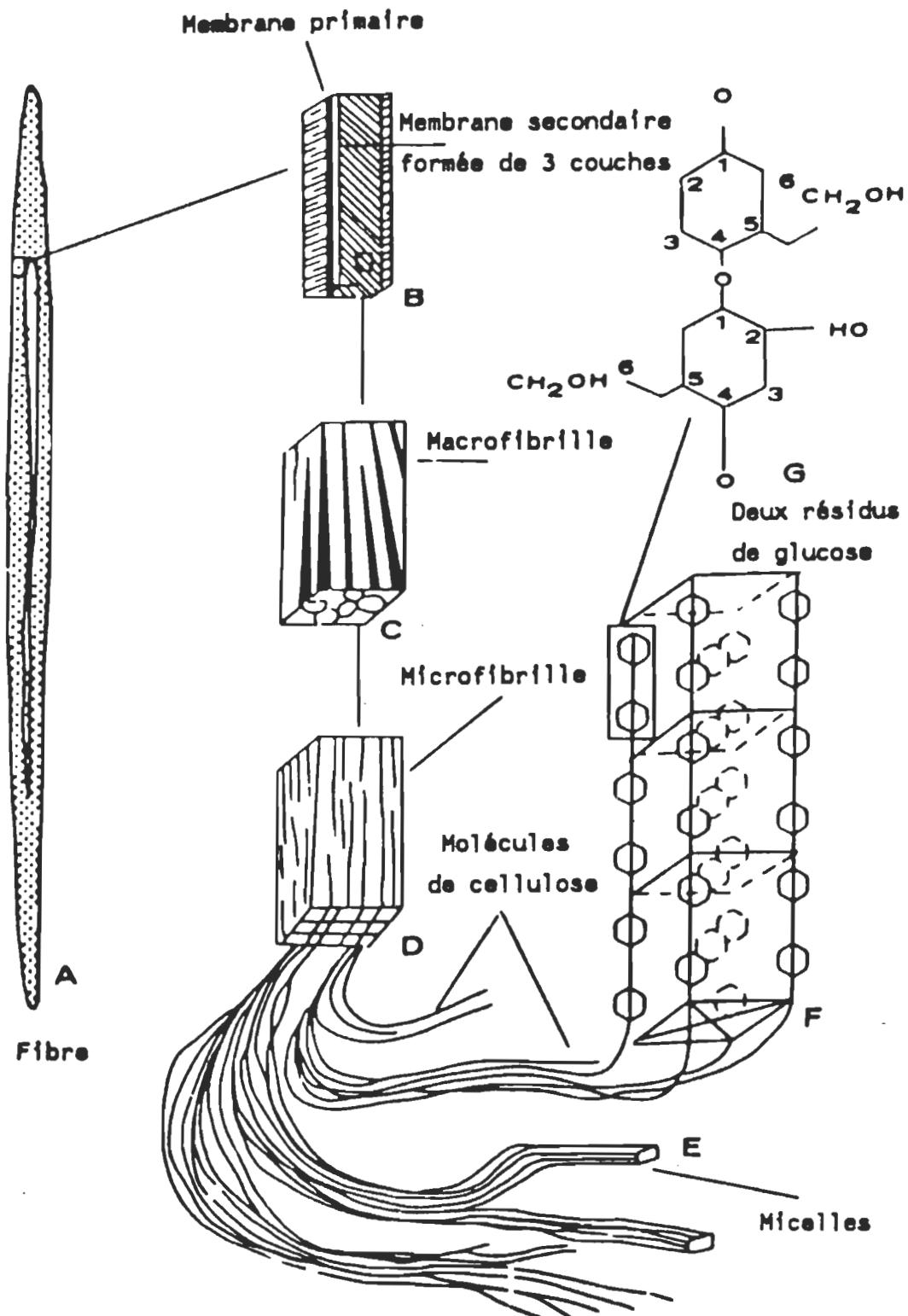
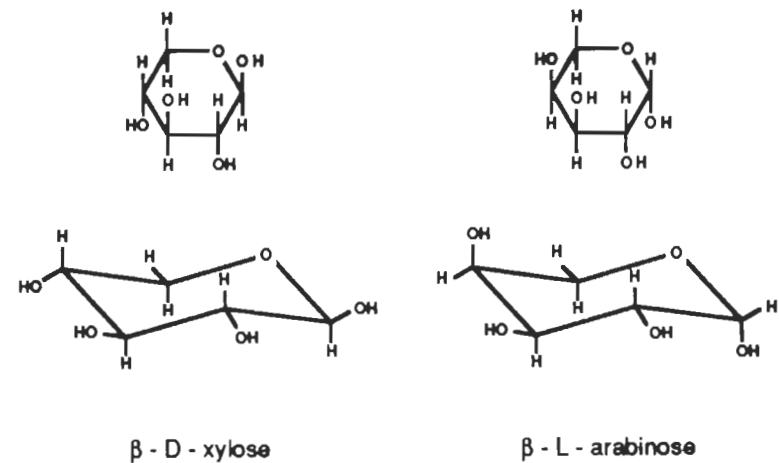
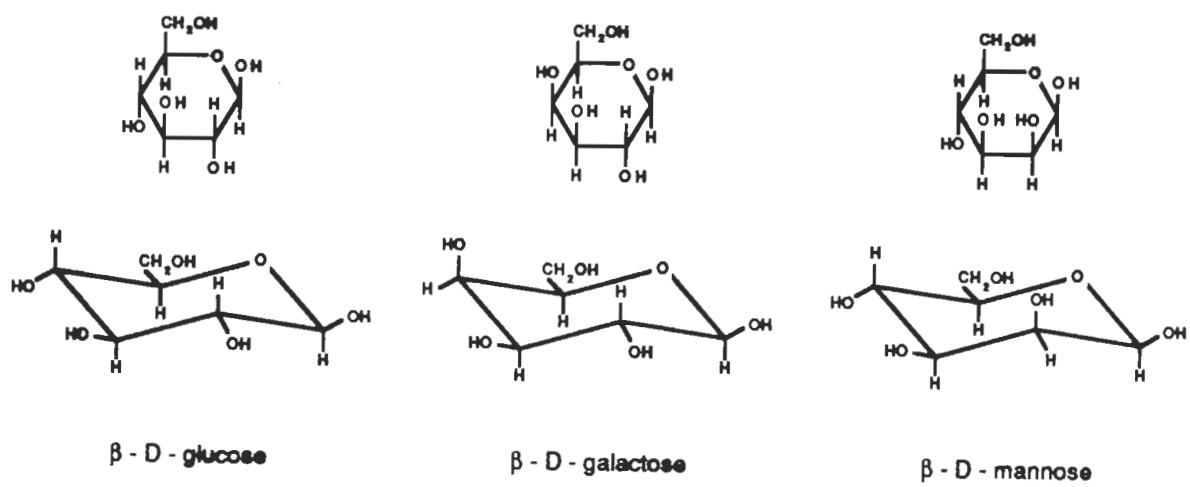


Figure 5. La structure d'une fibre de cellulose [30]



B) Hémicelluloses à cinq carbones



A) Hémicelluloses à six carbones

Figure 6. Les hémicelluloses représentées en projection de Haworth et de Fischer

Le degré de polymérisation des hémicelluloses n'excède guère 200. Elles se caractérisent par leur solubilité dans les solutions alcalines diluées. Par ailleurs, en étant plus courtes, les chaînes d'hémicelluloses sont plus accessibles et les ramifications confèrent à ces hétéropolysaccharides, une plus grande affinité pour l'eau. Les pâtes riches en hémicelluloses se raffinent rapidement car elles sont plus hydrophiles que la cellulose, ce qui rend les fibres cellulosiques plus hydroplastiques et confèrent au papier une plus grande résistance à la traction et à l'éclatement [32].

2.2.3 La lignine

Le troisième plus important constituant du bois est la lignine. Elle cimente les polysaccharides du bois et est responsable du support de l'arbre. C'est une macromolécule géante, tridimensionnelle et très réactive. Nous n'étudions pas ce constituant du bois dans ce travail étant donnée la très grande complexité (fig. 7) de cette molécule et les ambiguïtés de sa structure [33].

2.2.4 Les matières extractibles

Ce sont des composés présents dans le bois avec une teneur variant entre 2 à 8 % selon les différentes essences [30]. Plusieurs de ces composés ont une structure aromatique et sont nuisibles lors du blanchiment des pâtes. Ces constituants de la pâte brute sont éliminés par des procédés chimiques et ne sont pas étudiés dans ce projet.

2.3 L'eau et le papier

2.3.1 La structure chimique de l'eau (H_2O)

L'eau est une molécule composée d'un atome d'oxygène lié chimiquement à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes. C'est une molécule de petite dimension qui est chimiquement stable [34,35]. Pour représenter la molécule d'eau, il convient de la situer au centre d'un tétraèdre, l'oxygène occupe le centre et les deux hydrogènes occupent chacun un sommet du tétraèdre (fig. 8). Les deux autres sommets sont occupés par les

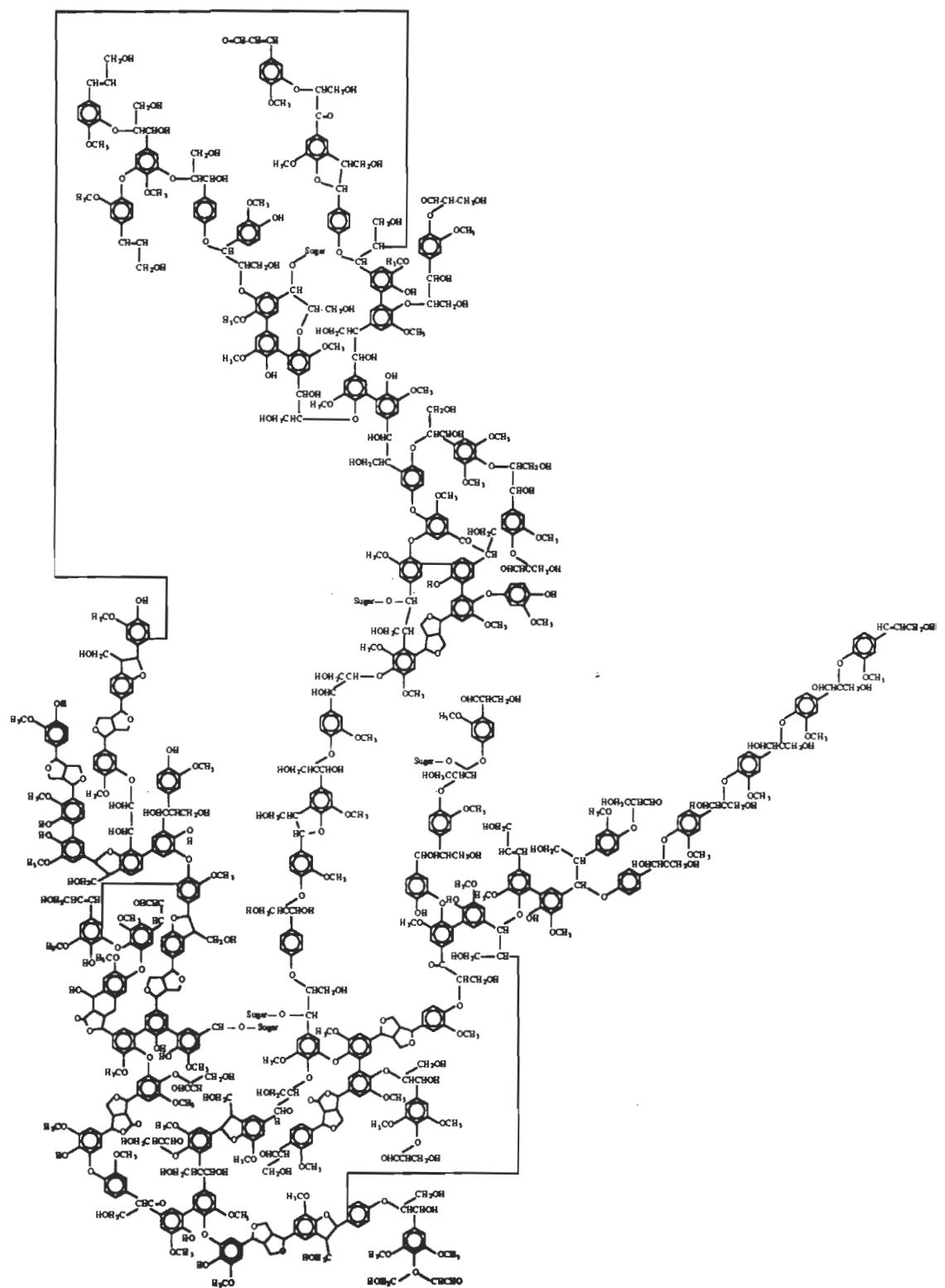


Figure 7. Le modèle de la molécule de lignine [33]

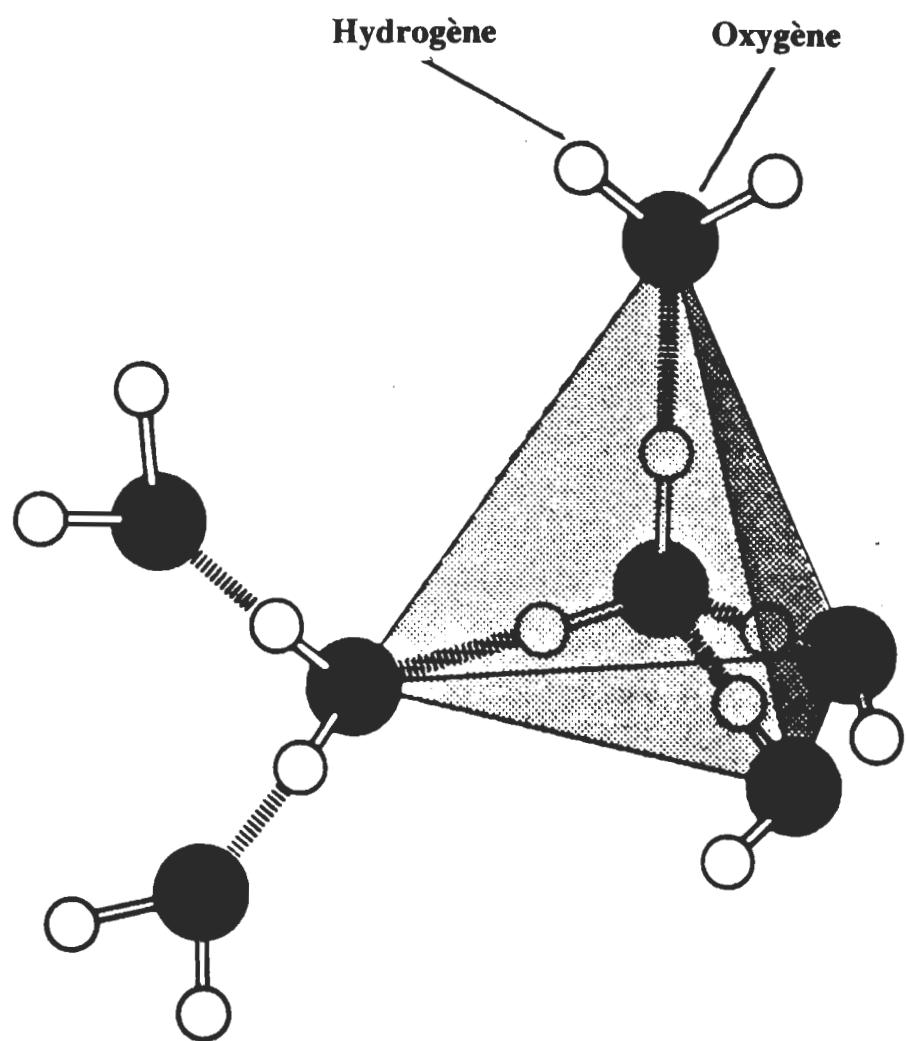


Figure 8. La structure de l'eau [37]

doublets électroniques libres de l'oxygène. L'angle H-O-H est de 104,5° en raison de la répulsion provoquée par les doublets de l'oxygène (l'angle normale d'un tétraèdre est de 109,5°) et la distance H-O est de 0,97 Å [35,36,37].

La molécule d'eau n'est pas linéaire et possède un moment dipolaire important. Cela rend possible les liaisons électrostatiques entre les molécules polaires tels l'eau et la cellulose [29]. Plusieurs auteurs suggèrent que la difficulté du séchage du papier vient du fait qu'il faut briser les liaisons hydrogène entre l'eau et la cellulose [29,38,39]. Cette hypothèse est celle la plus souvent invoquée dans la littérature depuis les travaux de Blackwell et Gardner [40,41]. Pour que la liaison hydrogène soit possible entre l'eau et la cellulose, il faut que les atomes puissent s'approcher à environ 2,76 Å de façon à former une liaison stable chimiquement [35]. La cellulose a un nombre appréciable de groupements OH qui peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau.

L'hypothèse d'une liaison hydrogène entre l'eau et la cellulose expliquerait en partie l'impossibilité de sécher le papier uniquement par des moyens mécaniques d'essorage (presses). Cependant, que se passe-t-il lorsque l'eau quitte la structure du papier et quelle est la nature des liaisons qui sont brisées lorsque l'eau s'échappe de la structure fibreuse du papier. Notre objectif de recherche vise précisément à comprendre comment l'eau est liée à la cellulose et à connaître ce qui se passe lorsque l'eau quitte la structure du papier. Nous avons trouvé dans la littérature aucun article qui traite ce sujet d'une façon exhaustive. Certains auteurs traitent en partie de ce sujet. Nous en discuterons plus en détail à la section 2.6.2.

2.3.2 La structure de la cellulose

Il existe quatre structures de celluloses différentes, les celluloses I, II, III et IV [42]. Seule la cellulose I existe à l'état naturel qui se nomme par le fait la cellulose naturelle. Le cadre de cette recherche se limite à la cellulose I.

Malgré certaines controverses concernant la structure des microfibrilles de cellulose [42], il est généralement accepté que la cellulose possède des zones cristallines et des zones amorphes. L'analyse par diffraction des rayons X a fourni des renseignements importants sur la structure cristalline de la cellulose au cours des vingt dernières années. Elle montre que l'anisotropie de la cellulose est due à une structure cristalline particulière et l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X a permis de conclure que la maille de la cellulose à une symétrie monoclinique [31]. Sarko indique que Meyer et Misch ont été les premiers à proposer [43] pour la cellulose I un modèle basé sur des chaînes antiparallèles dans un cristal monoclinique (fig. 9). Des études plus récentes tendent à montrer que les chaînes moléculaires de la cellulose I sont orientées dans la même direction et sont parallèles [41].

Blackwell et Gardner [40,41] de même que Zhbankov [44] ont émis l'hypothèse selon laquelle la liaison hydrogène est possible entre deux chaînes de cellulose adjacentes (liaisons intermoléculaires), à l'intérieur de la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaire) et entre la cellulose et l'eau. Pour ces auteurs, l'arrangement de la maille cristalline de la cellulose I favorise l'établissement de deux liaisons hydrogène à l'intérieur de chaque chaîne cellulosique, soit les liaisons entre l'atome d'hydrogène du OH-3 et l'oxygène du cycle pyranose, puis entre les groupements hydroxyles en C-2 et C-6. Selon Kremer et Tabb [45], les chaînes étant orientées parallèlement dans la même direction, l'établissement d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre le OH-3 d'une chaîne et le OH-6 d'une autre chaîne est rendue possible dans le plan A-C (fig. 10).

La création de deux liaisons hydrogène intramoléculaires, d'une liaison hydrogène intermoléculaire et la liaison β -1-4 entre les unités glucopyranose procureraient le caractère rigide et la structure linéaire de la cellulose (fig. 10). Atalla [46] suggère notamment que l'eau en se fixant par une liaison hydrogène avec la cellulose briserait (fig. 11) les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les chaînes de cellulose car elles ont plus d'affinité pour l'eau. Ce sont les régions amorphes de la cellulose qui seraient attaquées plus rapidement étant moins ordonnées, cela faciliterait l'accès de l'eau. Les régions cristallines seraient

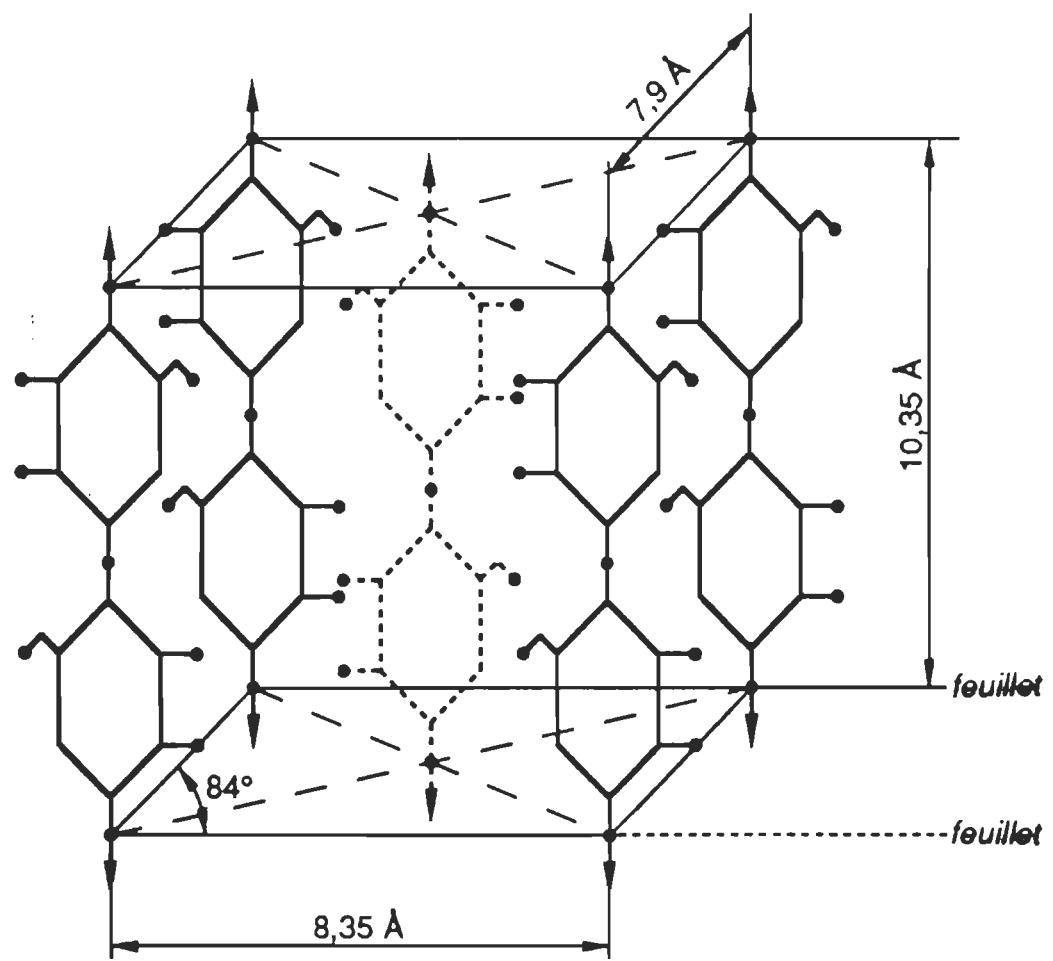


Figure 9. La maille cristalline de la cellulose [31]

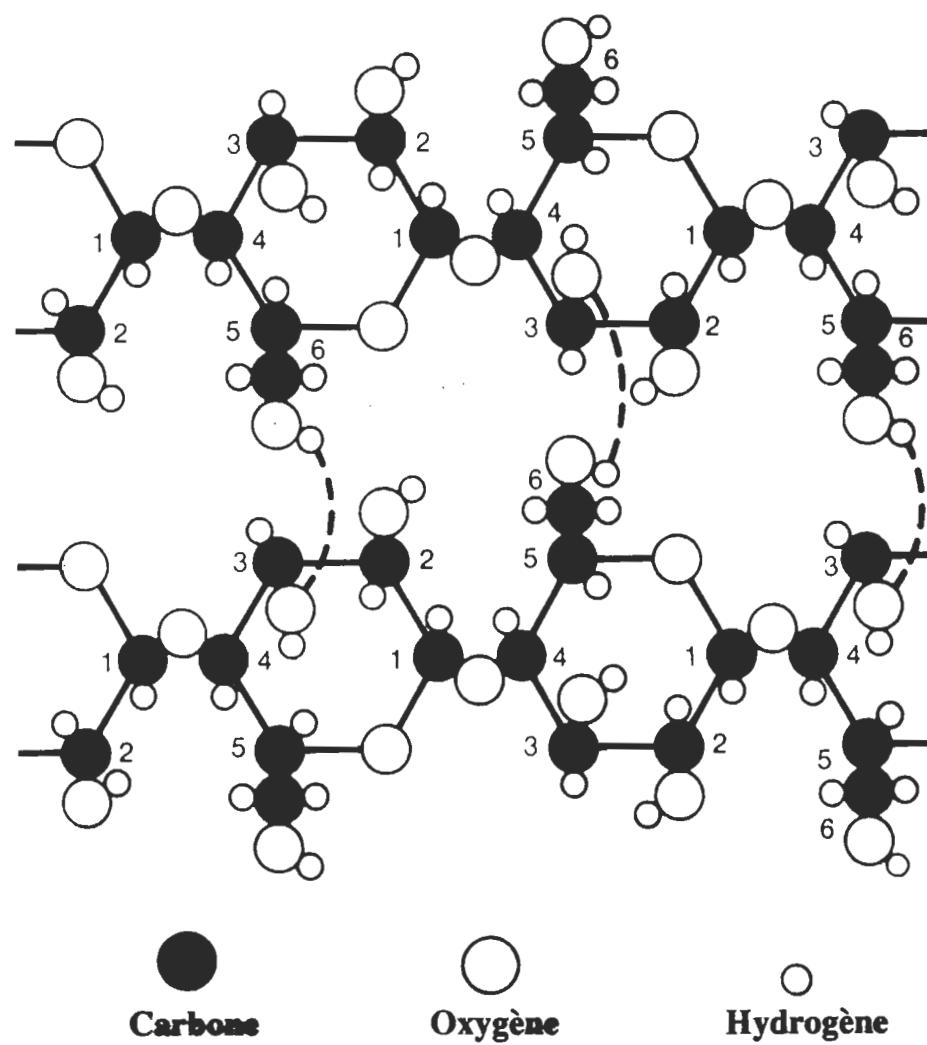


Figure 10. La représentation en deux dimensions des liaisons hydrogène intermoléculaires de la cellulose [47]

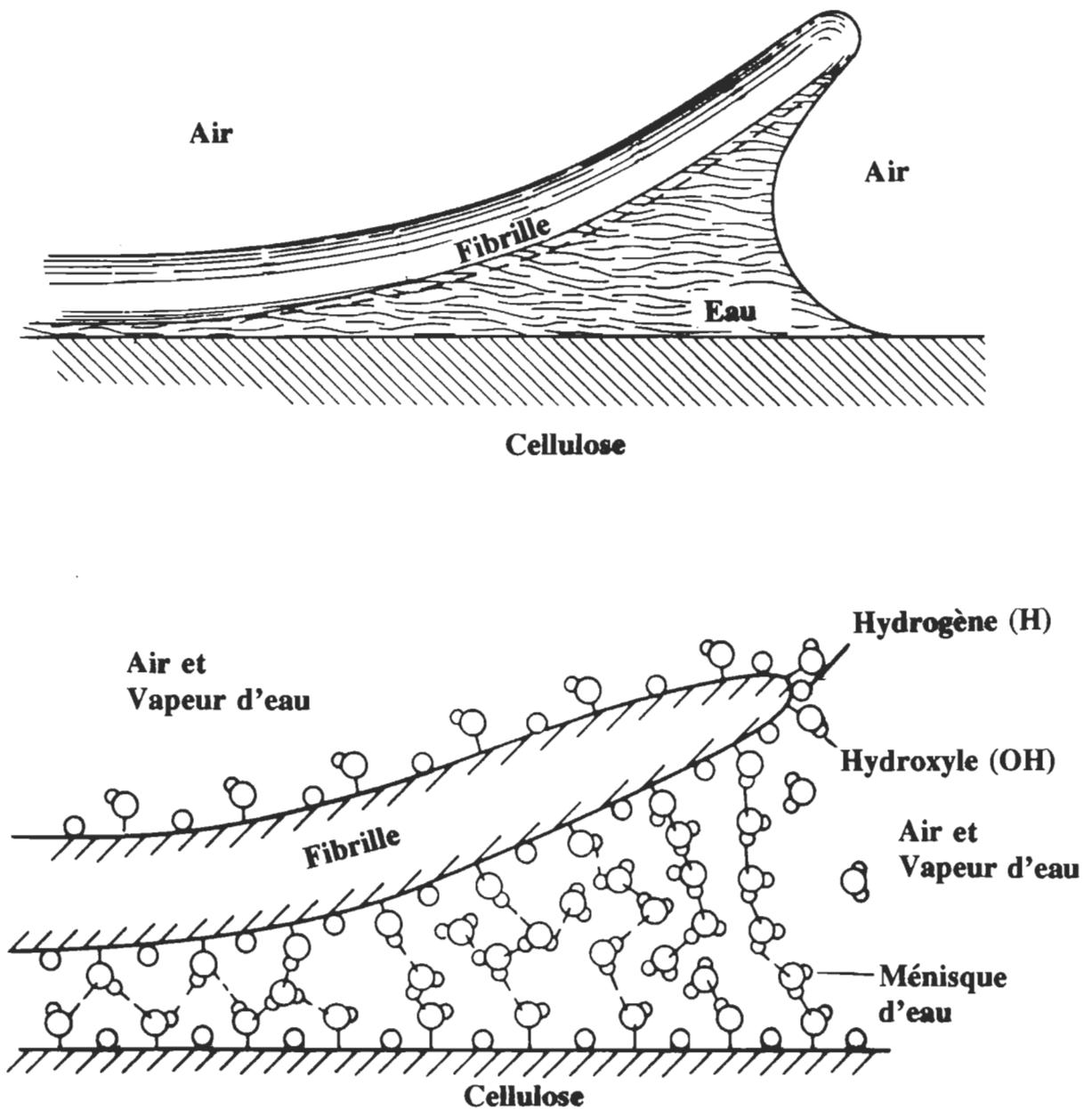


Figure 11. Les ponts hydrogène entre l'eau et la cellulose [48]

très peu touchées. De nombreux auteurs qui sont cités dans la réf. 46 se sont penchés sur le problème des régions amorphes et cristallines de la cellulose.

La molécule d'eau a la possibilité de former quatre liaisons hydrogène avec d'autres groupes. Ainsi, une molécule d'eau peut former une liaison avec une chaîne de cellulose et former des liaisons avec d'autres molécules d'eau. Les chaînes sont rapprochées ou très distancées selon le nombre de molécules d'eau entre les chaînes [45].

Une fibre sèche placée dans une atmosphère humide absorbe une quantité d'eau qui augmente avec le pourcentage d'humidité relative. L'eau se fixant en couche simple, puis en couches multiples et enfin par capillarité, écarte les chaînes amorphes et il en résulte un gonflement de la fibre. Le raffinage accentue davantage ce phénomène. Il faut noter que l'eau ne pénètre que dans les zones amorphes de la cellulose. On estime que le diamètre des fibres cellulosiques exposées à une humidité relative de 100 % augmente d'un facteur d'environ 25 %. Si les fibres trempent dans l'eau, on observe un gonflement additionnel de 25 % [49,50]. Les changements de dimension longitudinale sont par contre à peu près nuls, parce que les liaisons hydrogène intramoléculaires ne se font pas dans ce sens [50]. La cellulose吸水 jusqu'à une certaine limite. Avec un taux d'humidité relative de 100 %, le coton (alpha-cellulose) absorbe environ 6 % d'eau, les pâtes chimiques blanchies 21 % et les pâtes chimiques écrues 22 à 28 % [49].

L'hypothèse de Blackwell et Gardner [40,41] de même que celle de Zhabankov [44] selon laquelle la liaison hydrogène unit les chaînes de cellulose de même que l'eau est intéressante. Le but de cette étude n'est pas de confirmer ni de nier cette hypothèse mais de bien connaître la structure de la cellulose et la nature des liaisons pour comprendre ce qui se passe lorsque l'eau s'échappe du papier lors du séchage. À ce titre, une étude exhaustive est nécessaire afin de déterminer lesquelles des liaisons de la chaîne cellulosique sont modifiées lors du séchage ainsi que le mécanisme de retrait de l'eau. Comme aucune recherche n'a été faite dans ce sens, notre recherche apportera une hypothèse de travail sur la nature de ces liens afin de comprendre le mécanisme de séchage du papier.

2.3.3 La problématique de l'identification des bandes hydroxyles

Notre étude vise à caractériser les groupements OH de la cellulose et des hémicelluloses. La méthode choisie pour cette caractérisation est la spectroscopie infrarouge et elle implique une difficulté. Tous les groupements OH de la cellulose, des hémicelluloses et de l'eau absorbent les infrarouges dans la région spectrale entre 3600 et 3000 cm⁻¹. Il est alors très difficile d'identifier dans le massif d'absorption, les groupes OH de l'eau. Par ailleurs, les liaisons hydrogène déplacent les bandes OH vers les régions de plus basses fréquences [51,52].

Malgré cette difficulté, nous avons opté pour cette méthode pour la raison suivante: l'émetteur et la méthode d'analyse utilisent les mêmes ondes, c'est-à-dire les infrarouges. Si nous parvenons à identifier les bandes infrarouges de l'eau sur le spectre d'un composé cellulosique, il sera possible de suivre l'évolution du séchage du papier. Même si cette méthode comporte des difficultés en raison du chevauchement des bandes hydroxyles, il ne faut pas oublier que la rupture des liaisons hydrogène causée par le départ de l'eau va entraîner un changement du spectre infrarouge du papier. La variation quoique faible devrait être observable.

2.4 Les spectres d'absorption infrarouge

2.4.1 Les spectres d'absorption de l'eau et du papier

Les spectres de l'eau et du papier entre 3600-3000 cm⁻¹ (2,7 à 3,3 μm) ont été observés au tout début de la spectroscopie infrarouge par Coblenz en 1905 [15,53]. Le maximum d'absorption des ondes infrarouges du papier se situe pratiquement au même endroit que l'eau. Les courbes d'absorption de l'eau et du papier (fig. 12) varient selon la nature du papier et selon la constitution des divers produits ajoutés au papier [15]. Mais on peut déduire d'après la fig. 1 que la température d'un émetteur qui se situerait entre 900 et 1000 °C serait la meilleure température pour le séchage en papeterie puisque la longueur d'onde au maximum de la courbe à ces températures se situe vers 3300 cm⁻¹ (3 μm).

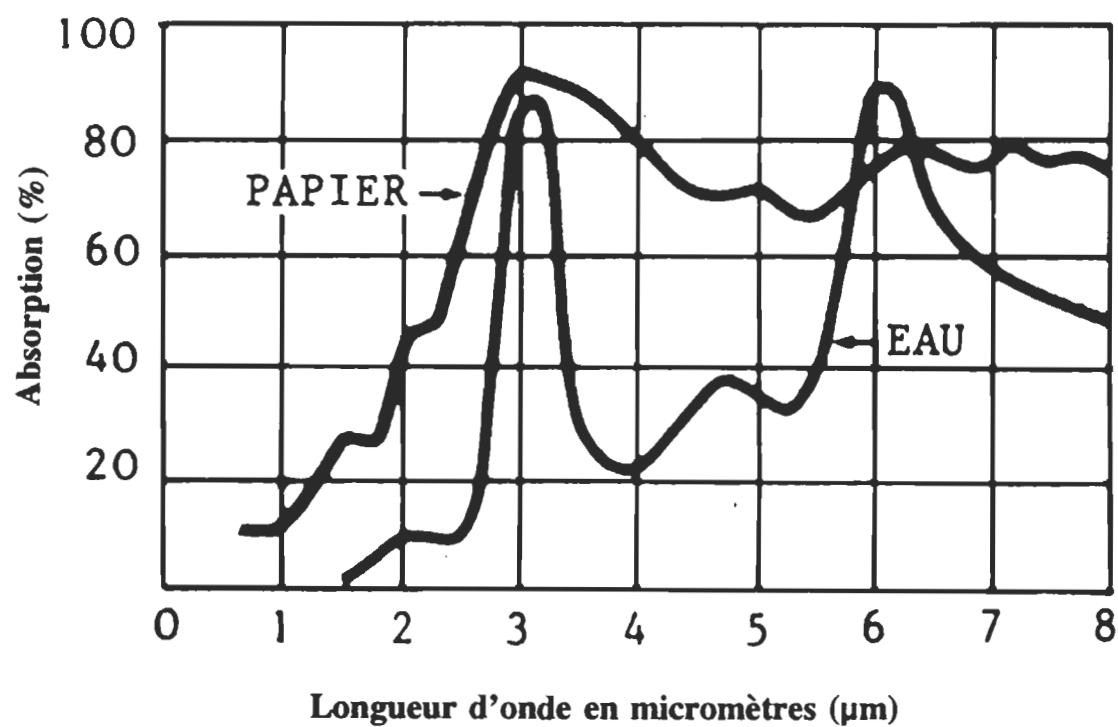


Figure 12. Les courbes d'absorption de l'eau et du papier d'après Coblenz [15,53]

Pour sécher le papier efficacement, il faut que toute l'énergie transmise soit absorbée par le papier mais que les températures interne et externe de la feuille n'excèdent pas la température de dégradation de la cellulose, c'est-à-dire 140 °C. En placant l'émetteur à une certaine distance de la feuille, ceci permet d'atténuer le réchauffement de la feuille causé par contact direct. Il favorise plutôt une augmentation de température par irradiation.

En se basant sur le graphique de Coblenz (fig. 12), on remarque que le spectre d'absorption de l'eau est beaucoup plus sélectif que le spectre d'absorption du papier. L'eau montre deux larges bandes d'absorption, une à 3226 cm^{-1} ($3,1\text{ }\mu\text{m}$) et l'autre à 1640 cm^{-1} ($6,1\text{ }\mu\text{m}$). En irradiant spécifiquement ces deux longueurs, le papier sécherait plus efficacement. Par contre, l'eau plus ou moins liée à la cellulose et l'eau libre ne devraient pas absorber à la même longueur d'onde car la force de la liaison hydrogène change l'absorption des ondes infrarouges pour certains groupements fonctionnels, notamment pour les hydroxyles [52]. C'est la raison qui permet d'identifier les bandes OH de la cellulose et des hémicelluloses afin de ne pas les confondre avec les groupements OH de l'eau.

2.5 Les méthodes d'analyse employées

Nous avons eu recours pour cette étude à deux méthodes d'analyse, la spectroscopie infrarouge et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La spectroscopie infrarouge permettra de caractériser les groupements fonctionnels de la cellulose et la calorimétrie différentielle à balayage permettra d'étudier globalement l'effet du chauffage sur les composés simples du papier.

2.5.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode non-destructive car elle repose sur le pouvoir de vibration des molécules à des fréquences précises. Elle est sensible aux groupements OH d'où la principale raison de l'utiliser dans cette étude. C'est une méthode d'analyse qui fournit beaucoup d'informations à partir d'un seul spectre et qui offre la possibilité de prendre des spectres à différentes températures. Elle est reproductible pour

un même échantillon et la majorité des molécules absorbent les infrarouges. Par ailleurs, un spectre infrarouge constitue une empreinte digitale pour un composé et pourra servir à différencier puis caractériser un composé [52,54].

La région spectrale couverte pour notre étude s'étend de 4200 à 300 cm⁻¹, c'est la région de l'infrarouge vibrationnel. Les corps portés à une certaine température émettent un rayonnement calorifique sous forme d'ondes vibratoires électromagnétiques qui répondent aux lois ordinaires de l'optique ondulatoire. Lorsque cette vibration heurte un autre corps, il en résulte deux phénomènes: lumière et dégagement de chaleur [15]. Chaque corps exposé au rayonnement infrarouge possède son propre spectre d'absorption. La courbe du coefficient d'absorption des différentes longueurs d'ondes du rayonnement détermine le spectre d'absorption du corps considéré.

Chaque mode d'excitation nécessite une quantité bien définie d'énergie et les absorptions correspondantes apparaissent dans des régions bien définies du spectre électromagnétique. Ainsi, les molécules sont excitées à des niveaux d'énergie plus élevées lorsqu'elles absorbent une radiation électromagnétique. L'absorption d'une radiation est un processus quantifié, seulement certaines fréquences d'énergie sont absorbées par une molécule. L'interprétation du spectre d'absorption consiste à attribuer chaque absorption d'énergie à la présence de caractéristiques structurales particulières dans la molécule [52,54]. L'absorption des radiations infrarouges correspond à des changements d'énergie de l'ordre de 8 à 41 kJ/mol. Pour mieux comprendre ce que provoque l'absorption des ondes infrarouges, prenons le cas de la molécule d'eau où chacun des atomes est représenté par une sphère (fig. 13).

L'absorption d'une radiation électromagnétique dans l'infrarouge aura pour effet de faire vibrer cet assemblage en modifiant les distances interatomiques et les angles de liaisons. La durée de vie des états excités vibrationnels est très courte, elle est de l'ordre de 10⁻¹³ s, et l'ensemble revient rapidement à son état fondamental en restituant l'énergie sous forme de chaleur. Deux modes de vibrations sont possibles, les vibrations d'élongations ou de valence et les vibrations de déformations (fig. 14). Les vibrations d'elonga-

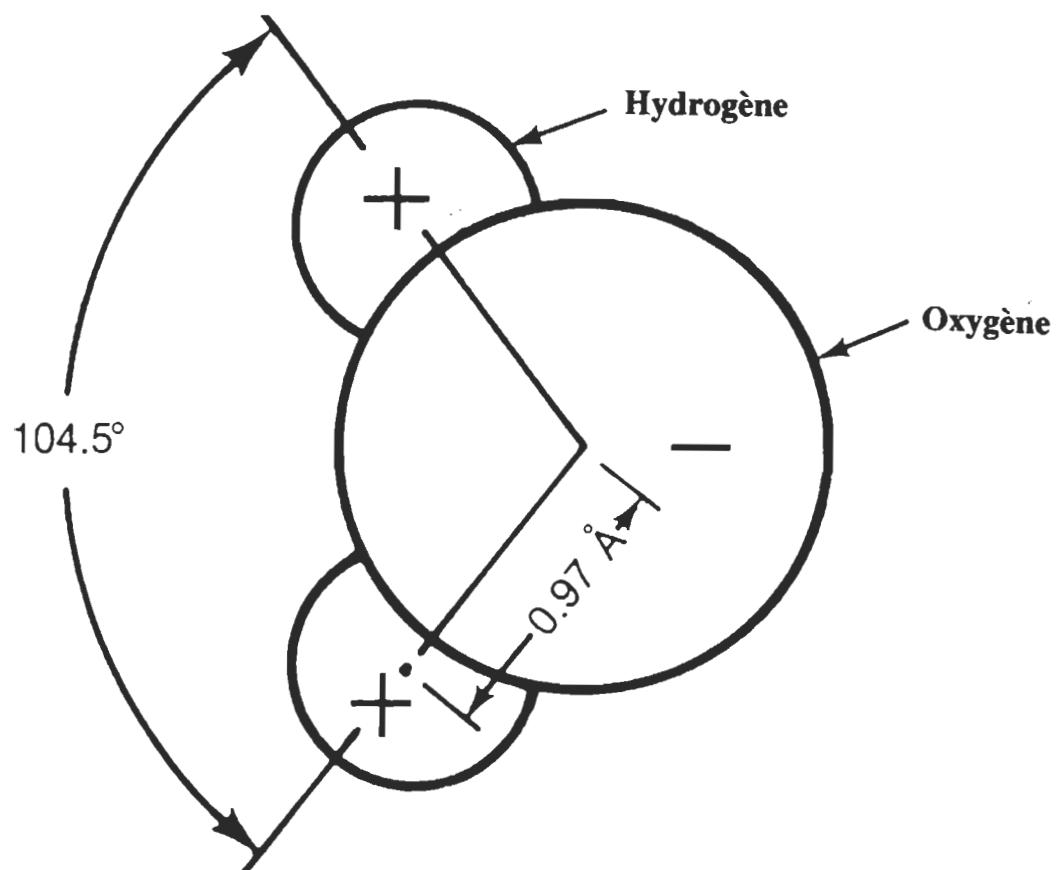
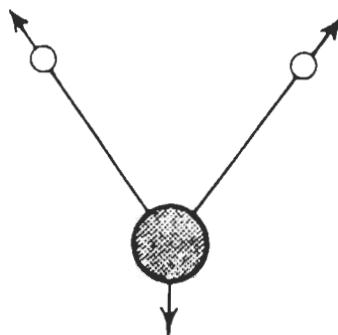
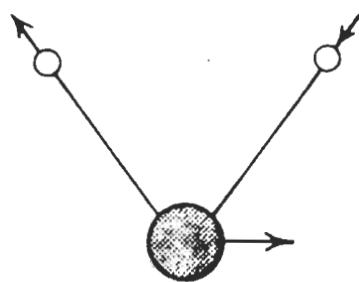


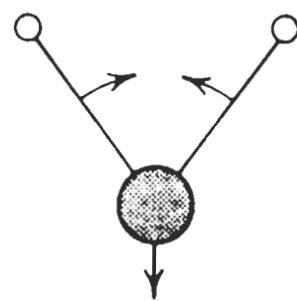
Figure 13. La représentation de la molécule d'eau [35,36]



Élongation symétrique (ν_s OH)
3652 cm⁻¹ (2,74 μm)



Élongation asymétrique (ν_{as} OH)
3756 cm⁻¹ (2,66 μm)



Cisaillement (δ_s HOH)
1596 cm⁻¹ (6,27 μm)

Figure 14. Les modes de vibrations de la molécule d'eau [21]

tions (stretching) se produisent lorsque deux atomes se déplacent sur leur axe commun. Cette vibration de valence peut être symétrique ou antisymétrique (asymétrique) [21]. Les vibrations de déformations correspondent à une modification de l'angle de liaison.

Il est noter que ce ne sont pas toutes les liaisons d'une molécule qui sont capables d'absorber les infrarouges. Les liaisons qui ont une variation du moment dipolaire lors de la vibration sont capables d'absorber la radiation infrarouge. Par exemple, l'élongation symétrique de la molécule de CO_2 est inactive en infrarouge. Toute les molécules étudiées soient l'eau, la cellulose et les hémicelluloses ont un caractère polaire et toutes les vibrations de ces molécules sont actives en infrarouge d'où l'intérêt de cette méthode. La fig. 14 illustre les modes de vibrations de la molécule d'eau [21].

Les groupements fonctionnels de la cellulose et des hémicelluloses possèdent plusieurs modes de vibrations qui vont absorber à plusieurs longueurs d'ondes. Quelques modes de vibrations du groupement CH_2 sont illustrés à la fig. 15.

En utilisant des tables de corrélation des bandes infrarouges, on peut faire correspondre la position de la bande avec le groupement fonctionnel. Nous avons eu recours à ces tables pour l'analyse de la structure des composants simples du papier [55-60].

Nous avons exprimé les spectres ir en transmittance en fonction du nombre d'ondes ($\tilde{\nu}$) en cm^{-1} . La transmittance (T) étant le rapport entre l'intensité de la radiation infrarouge après absorption (I) sur l'intensité de la radiation infrarouge incidente (I_0) alors $T = I/I_0$. Ceci constitue l'ordonnée du spectre. Le nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ étant l'abscisse du même spectre. Il est d'usage d'exprimer les spectres infrarouges de cette façon puisque cette unité est directement proportionnelle à l'énergie [54-60]. Le nombre d'ondes ($\tilde{\nu}$) est inversement proportionnel à la longueur d'onde (λ):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

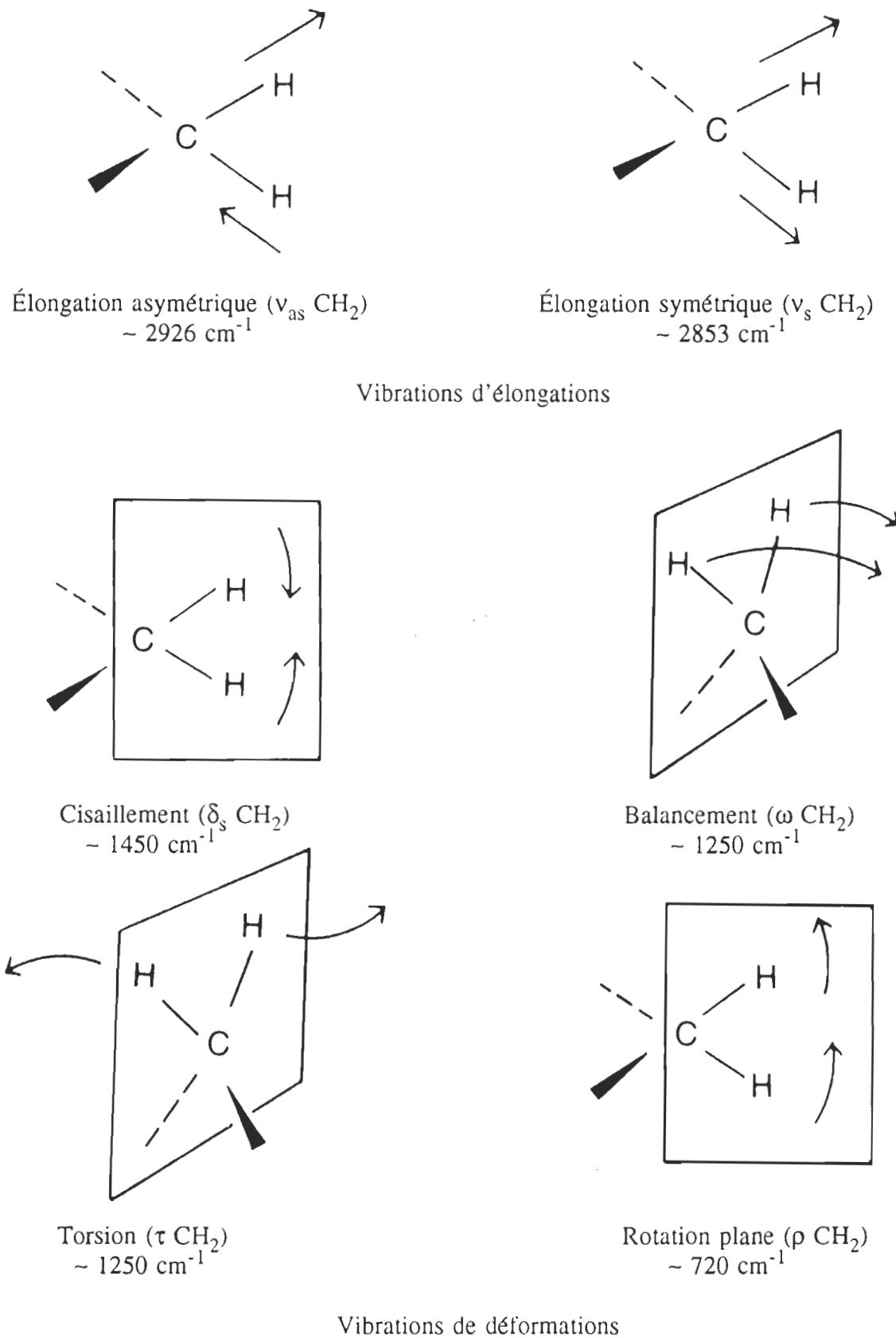


Figure 15. Les modes de vibrations d'un groupement CH₂ [60]

2.5.2 La dérivée seconde

Un spectre infrarouge est quelque fois très complexe en raison des combinaisons des modes de vibrations. Certaines bandes peuvent englober plusieurs bandes. Ceci rend difficile l'attribution des bandes infrarouges. Pour faciliter la séparation de ces bandes, nous avons eu recours à la dérivée seconde [61,62].

La forme de la courbe d'absorption infrarouge est complexe et il est difficile de la représenter par un simple modèle mathématique [61,63]. Selon Keighley [64], les fonctions de Cauchy (Lorentienne) et de Gauss ont un profil qui approche celui d'une bande infrarouge. Pitha et Jones [65] représente la courbe de Cauchy (1) selon la fonction :

$$A_c(\tilde{v}) = \frac{X_1}{1 + X_3^2 (\tilde{v} - X_2)^2} \quad (1)$$

où $A_c(\tilde{v})$ est l'absorbance pour une courbe de Cauchy en fonction du nombre d'ondes, \tilde{v} est le nombre d'ondes, X_1 est la hauteur du sommet, X_2 est le nombre d'ondes du sommet, X_3 est l'indice de Cauchy, $X_3 = 1/b_c$ où b_c est l'écart en nombre d'ondes entre la position du sommet et la position de la mi-hauteur de courbe de Cauchy. Il faut noter que $2b_c$ est la pleine largeur à mi-hauteur (en anglais; FWHH, full width at half height) de la courbe de Cauchy. Pitha et Jones [65] représente la courbe de Gauss (2) selon la fonction :

$$A_G(\tilde{v}) = X_1 e^{-X_4^2 (\tilde{v} - X_2)^2} \quad (2)$$

où $A_G(\tilde{v})$ est l'absorbance pour une courbe de Gauss en fonction du nombre d'ondes et X_4 est l'indice de Gauss, $X_4 = (\ln 2)^{1/2}/b_g$ où b_g est l'écart en nombre d'ondes entre la position

du sommet et la position de la mi-hauteur de la courbe de Gauss. Il faut noter que $2b_g$ est la pleine largeur à mi-hauteur de la courbe de Gauss. La forme des bandes d'absorption infrarouges est donc le résultat de la convolution d'une fonction de Cauchy (1) par une fonction de Gauss (2). La fonction obtenue par cette convolution est appelée fonction de Voigt. En pratique, le calcul par ordinateur d'une convolution est très long. Afin de calculer les bandes assez rapidement, Pitha et Jones [65] les simulent par la somme ou le produit d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss. Cette fonction est donnée par la fonction produit:

$$A(\tilde{v}) = X_1 \frac{E^{-X_4^2(\tilde{v} - X_2)^2}}{(1 + X_3^2(\tilde{v} - X_2)^2)} \quad (3)$$

Pour affiner les bandes infrarouges afin de faciliter la localisation des sommets, nous avons utilisé la technique de dérivée seconde développée par Savitsky et Golay [66]. La dérivée première d'une fonction de Cauchy (1) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dA_c(\tilde{v})}{d(\tilde{v})} = \frac{-2X_1X_3^2(\tilde{v} - X_2)}{(1 + X_3^2(\tilde{v} - X_2)^2)^2} \quad (4)$$

La dérivée seconde est donnée par :

$$\frac{d^2A_c(\tilde{v})}{d\tilde{v}^2} = \frac{2X_1X_3^2(3X_3^2(\tilde{v} - X_2)^2 - 1)}{(1 + X_3^2(\tilde{v} - X_2)^2)^3} \quad (5)$$

La dérivée première d'une fonction de Gauss (2) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dA_G(\tilde{v})}{d(\tilde{v})} = \frac{-2X_1X_4^2(\tilde{v} - X_2)}{E^{X_4^2(\tilde{v} - X_2)^2}} \quad (6)$$

Sa dérivée seconde est donnée par:

$$\frac{d^2 A_G(\tilde{v})}{d\tilde{v}^2} = \frac{2X_1(2X_4^4(\tilde{v} - X_2)^2 - X_4^2)}{E^{X_4^2(\tilde{v} - X_2)^2}} \quad (7)$$

La fig. 16 montre des exemples de dérivées d'une courbe simulant une bande infrarouge. La courbe originale est en haut, à gauche. La dérivée première (en bas, à gauche) présente une pente descendante raide et son zéro correspond au sommet de la courbe originale. Ainsi la dérivée première peut servir à localiser les sommets isolés mais elle ne peut pas servir à affiner les spectres. L'inverse de la dérivée seconde (en haut, à droite) présente un sommet plus étroit et plus intense avec deux lobes négatifs. La dérivée quatrième (en bas, à droite) montre une bande encore plus étroite mais avec quatre lobes, deux négatifs et deux positifs.

Nous avons opté pour la dérivée seconde pour affiner le sommet des bandes car les spectres enregistrés possèdent un léger bruit de fond et la dérivée quatrième, plus sensible au bruit de fond, fait ressortir davantage de lobes négatifs. Le calcul d'une dérivée avec trop peu de points fait ressortir les variations rapides du signal. Pour diminuer l'impact du bruit, le calcul doit utiliser une zone lissante assez large. Une mesure expérimentale contient toujours du bruit. Une bande infrarouge s'étend sur plusieurs nombres d'ondes alors que le bruit couvre une gamme de fréquences plus étroite. Le bruit peut être diminué par un lissage qui est une moyenne pondérée de plusieurs points voisins mais ce processus élargit les bandes. Avant d'appliquer la dérivée seconde, nous avons effectué un lissage des spectres pour diminuer l'effet du bruit de fond.

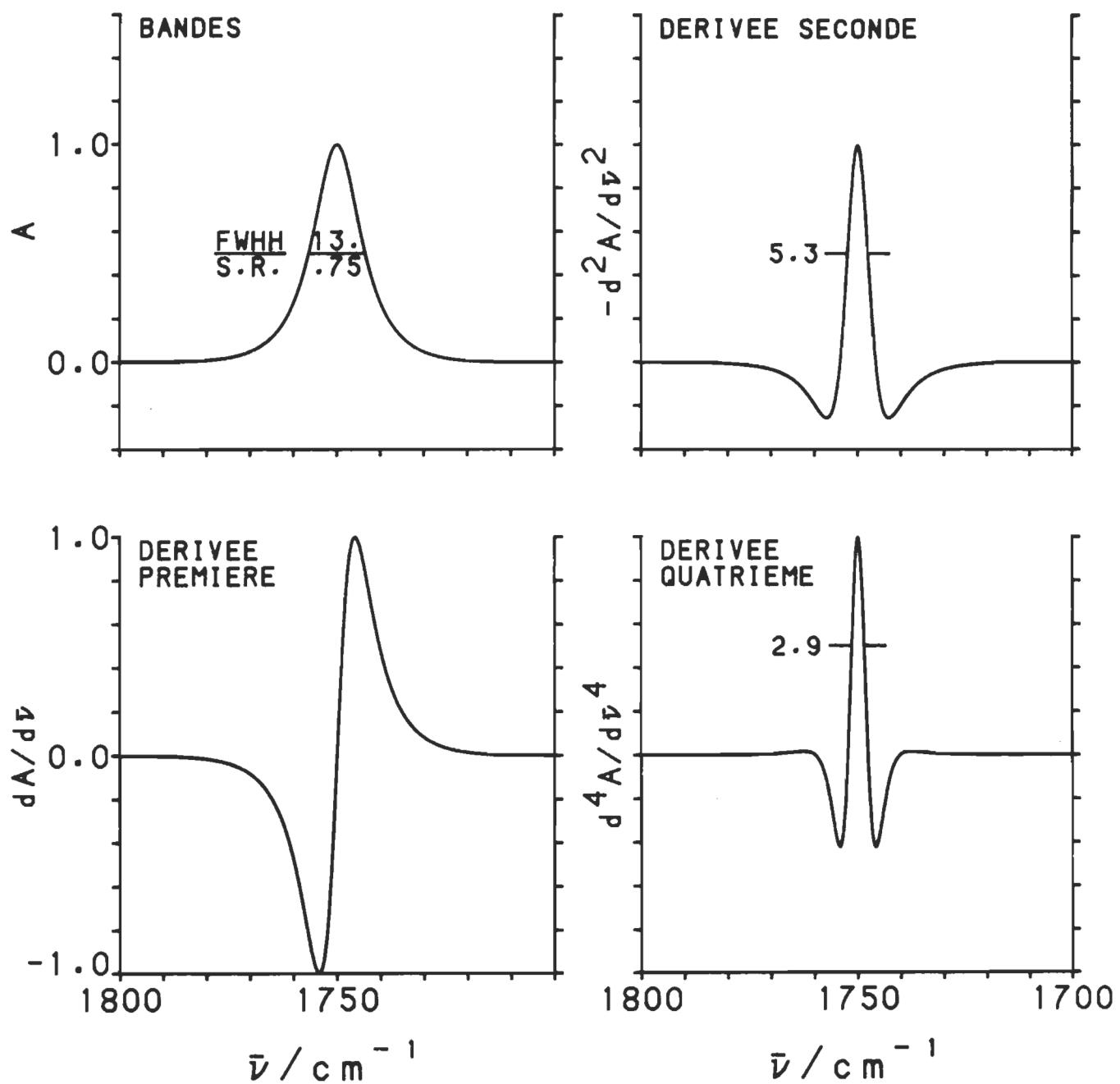


Figure 16. Les dérivées d'une bande infrarouge en absorbance

2.5.3 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique des échantillons. Cette technique d'analyse consiste à enregistrer la différence de température entre un échantillon et une substance de référence soumis à un régime de température identique (chauffé ou refroidi) à taux constant. L'enregistrement obtenu, appelé une courbe thermique différentielle (ou thermogramme), indique si la substance est active thermiquement dans l'étendue de températures utilisées, et ce en montrant une série de pics où la position et l'aire de chacun des pics est relative à l'énergie appliquée.

Dans le cas précis de la calorimétrie différentielle à balayage, l'échantillon et la référence sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques. Il est alors possible d'utiliser le principe de compensation de puissance. Ce principe est le suivant : le système de chauffage est divisé en deux boucles de contrôle (fig. 17), la première sert au contrôle de la température. Ainsi, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée et être enregistrée. Le rôle de la seconde boucle est d'ajuster la puissance d'entrée de façon à réduire la différence de température qui se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique de l'échantillon).

La température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la puissance de chauffe. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dT (ou H est l'enthalpie et T est le temps), est enregistré en fonction de la température (t) (fig. 18).

Dans cette technique, la masse thermique des têtes de mesure et de référence est minimum; les résistances thermiques sont réduites autant que possible et une contre-réaction importante dans la boucle fermée du circuit de contrôle de la puissance est utilisée. Ces mesures assurent une réponse très rapide du système. Sans cela, l'appareil serait très sensible au moindre changement qui perturbe le système et il serait à toute fin pratique

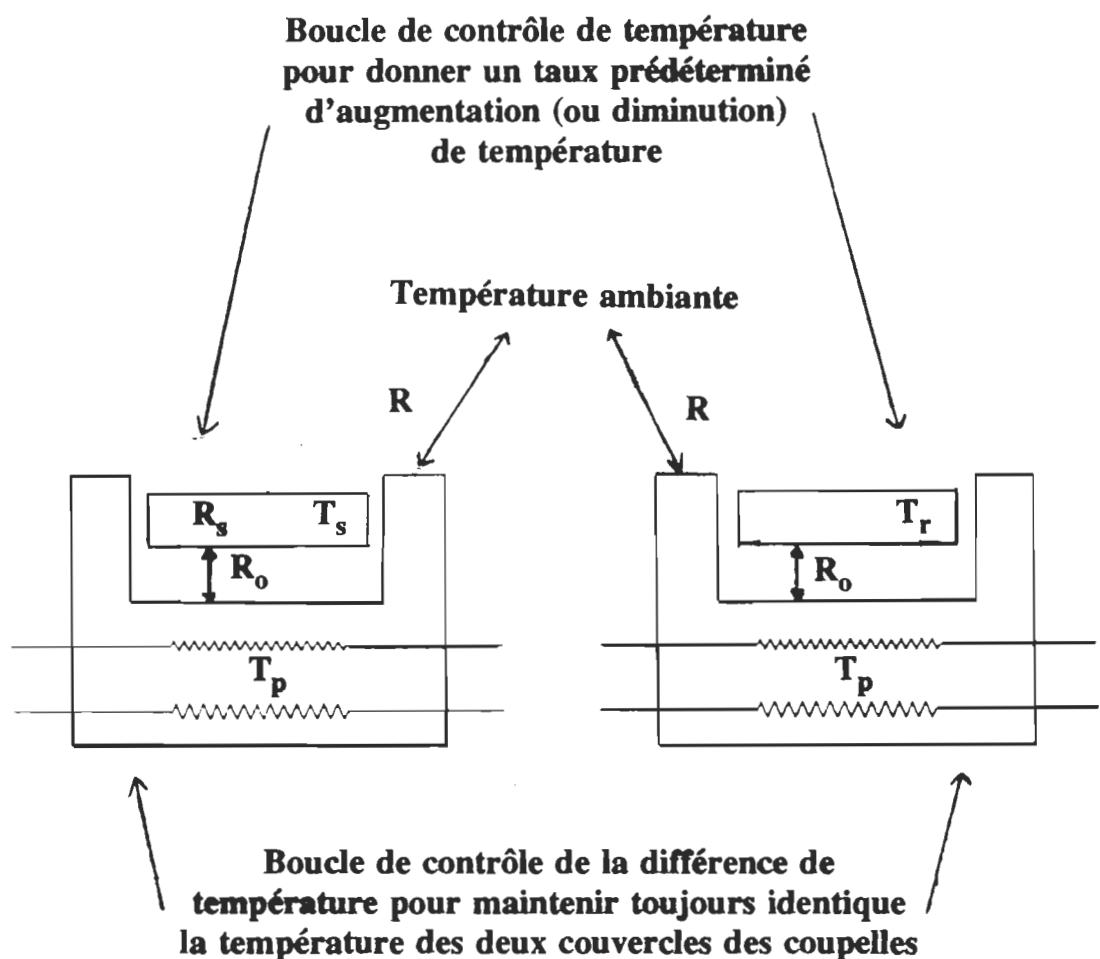


Figure 17. Les boucles de contrôle du DSC [67]

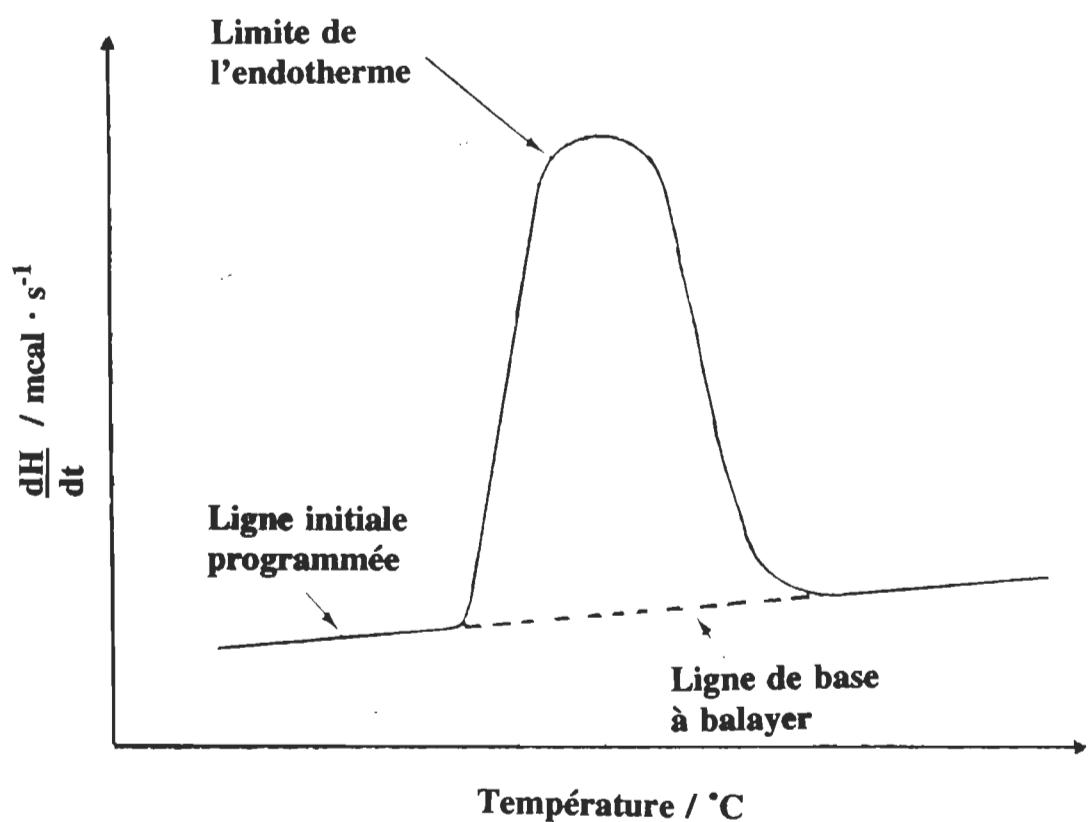


Figure 18. Un thermogramme DSC idéal [67]

impossible de calibrer l'appareil. Avant toute mesure quantitative, le calorimètre différentiel à balayage (analyseur enthalpique différentiel) est étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage et pour fixer une échelle de température exacte. À partir de la constante de calibrage k (mm/mcal), on calcule l'enthalpie de fusion de l'échantillon avec les formules suivantes :

$$k = \frac{\Delta H_f \times M \times V}{A \times S} = \text{mm/mcal}$$

ΔH_f = enthalpie de fusion du standard (mcal/mg)

M = masse du standard (mg)

V = vitesse d'enregistrement du standard(mm/sec)

A = aire sous le pic du standard (mcal)

S = sensibilité de l'échelle (mcal/sec)

Connaissant la constante de calibrage de l'appareil pour l'échelle de température, on peut déterminer l'enthalpie de fusion de l'échantillon.

$$\Delta H_f = \frac{k \times A \times S}{M \times V} = \text{mcal/mg}$$

Pour réaliser ces mesures, la technique d'encapsulation des échantillons est employée. Quelques milligrammes d'échantillons sont placés dans une coupelle d'aluminium puis un couvercle d'aluminium est disposé sur la coupelle. Le procédé de sertissage du couvercle donne une coupelle scellée, mais non hermétique. La surface de contact entre la coupelle et l'échantillon doit être maximum pour obtenir des pics étroits et bien résolus. C'est pourquoi les solides granuleux comme les hémicelluloses ont été réduits en fine poussière. Pour les échantillons de papier et de pâte, un disque le plus mince possible a été taillé.

À partir du même thermogramme, nous avons mesuré l'enthalpie de fusion et la température de fusion. Il a été possible également de connaître le comportement d'un échan-

tillon soumis à une contrainte thermique. La fig. 19 illustre différents comportements thermiques pour un échantillon.

La mesure de la température de fusion des échantillons est faite en juxtaposant la pente de l'indium (standard) pour tenir compte de la faible masse de l'échantillon et de la faible vitesse de chauffage. La résistance au flux de chaleur entre la coupelle de l'échantillon et la tête de mesure, R_0 , provoque un retard entre la température de la coupelle de l'échantillon (qui est la même que celle de l'échantillon) et la température de la tête de mesure [67,69] comme en fait foi la fig. 20.

2.5.4 La complémentarité des deux méthodes d'analyse

L'objectif général du projet est d'étudier l'effet du chauffage sur les composants simples du papier. Le premier volet est d'identifier les bandes OH du système et de les caractériser. La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour atteindre ce but. Nous étudions la structure des composants simples du papier pour caractériser les groupements fonctionnels de chacun. Cette étude est nécessaire afin de ne pas confondre les hydroxyles de l'eau lorsque les échantillons sont hydratés. Le départ de l'eau lors du chauffage créera un changement dans la structure de ces composés simples. Pour s'assurer que les modifications qui seront étudiées par spectroscopie infrarouge ultérieurement lors du chauffage de ces composés sont attribuables à des ruptures de liens, entre l'eau et la cellulose, et non à des ruptures de liens dans la structure de la cellulose, nous avons employé la calorimétrie différentielle à balayage.

Cette méthode est employée pour simplifier le travail subséquent en spectroscopie infrarouge. Si une bande attribuable à l'eau est identifiée sur un thermogramme, il faudrait prendre alors des spectres infrarouges des échantillons sélectionnés, avant et après la ou les températures où ils produisent des transitions afin d'évaluer les transformations qui surviennent.

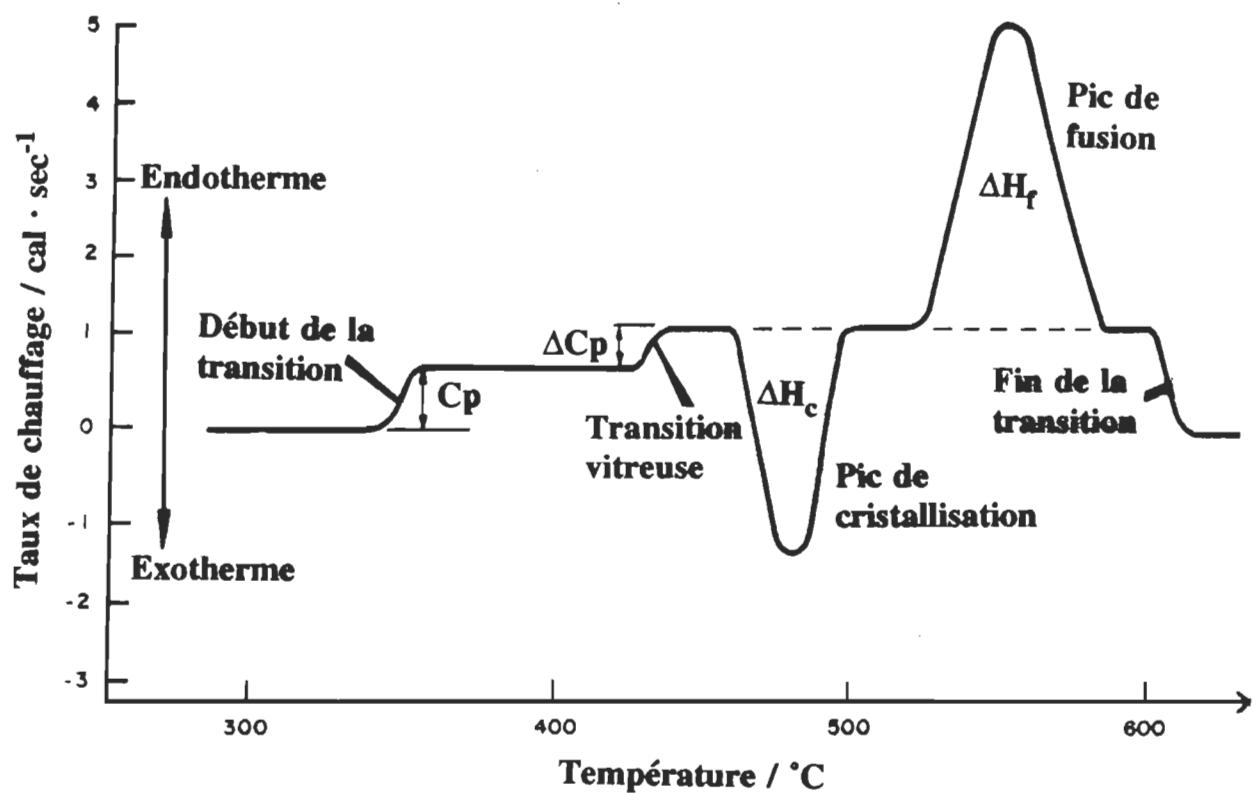


Figure 19. Les types de comportements thermiques [68]

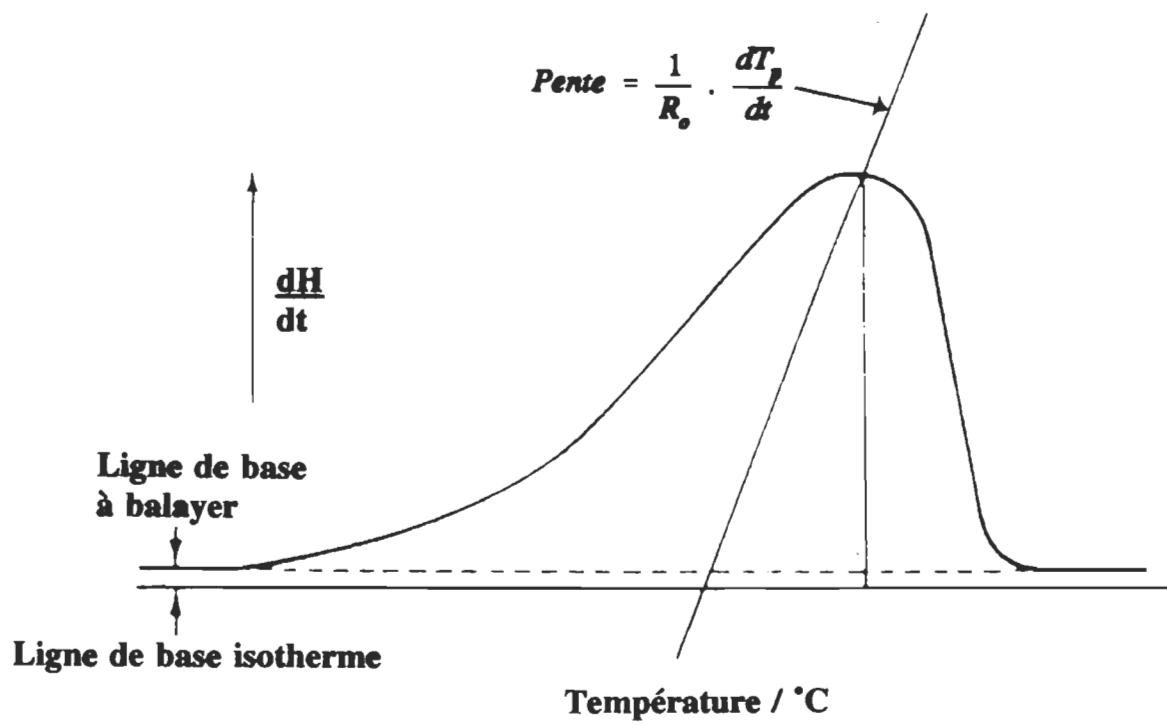
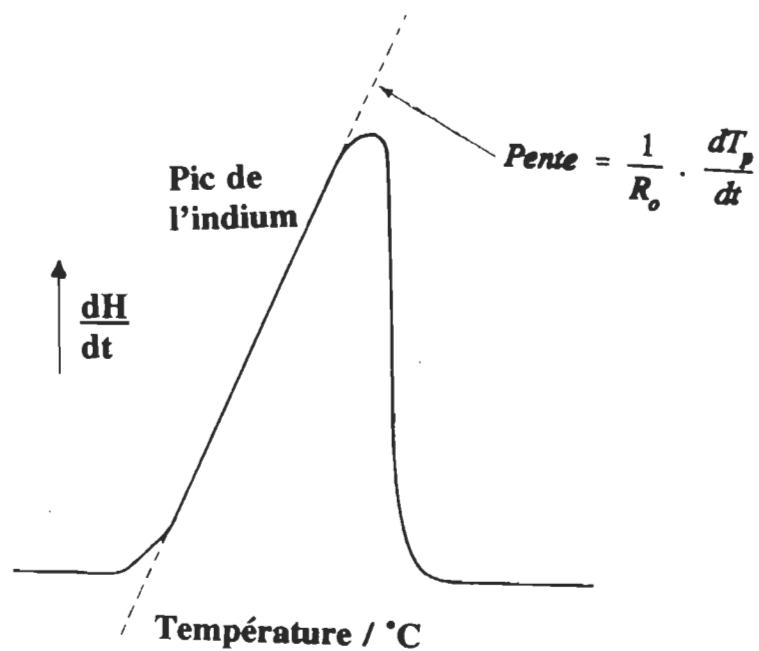


Figure 20. La façon d'évaluer la température de fusion [67,68]

2.6 Le chauffage des composés du papier

2.6.1 L'effet du chauffage sur le papier

Certains auteurs émettent l'hypothèse que l'eau est liée chimiquement au papier par des liaisons hydrogène [23] et qu'il y a selon la structure de la cellulose, diverses couches d'eau liée entre elles par des ponts hydrogène [27]. En séchant le papier, de nombreuses liaisons possiblement chimiques sont brisées pour que l'eau puisse s'échapper de la structure de la cellulose. L'eau libre quitte plus rapidement et plus facilement la feuille de papier car elle n'est pas liée avec la cellulose.

2.6.2 L'effet du chauffage sur la cellulose

De nombreux auteurs dont Zhbankov [44], Atalla [46] et Hatakeyama [70] ont travaillé de près ou de loin sur les liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose.

Zhbankov [44] a fait une étude des liaisons hydrogène dans la cellulose à partir de comparaisons des spectres infrarouges de plusieurs variétés de cellulose et de leur dérivée. Il a observé que les bandes des vibrations d'elongations des groupes OH sont situées dans la région entre 3700 et 2500 cm⁻¹. Les bandes des groupes OH libres sont situées entre 3700 et 3600 cm⁻¹, celles des OH liées sont situées entre 3600 et 2500 cm⁻¹. Zhbankov a émis l'hypothèse que les vibrations d'elongations des groupes OH impliqués dans les liaisons hydrogène dépendent de la longueur de la liaison des ponts hydrogène. Il explique le massif d'absorption OH par le fait que dans la cellulose, un grand nombre de groupements OH sont associés dans un état complexe qui donne des bandes qui absorbent dans une gamme étendue de fréquences. L'absorption de ces bandes se chevauche, il en résulte une bande large sans structure entre 3570 et 3030 cm⁻¹.

Wabha [71] a fait une étude de l'effet du chauffage sur les liaisons hydrogène de la cellulose. Il a remarqué que l'intensité des bandes infrarouges diminue selon le séchage de trois échantillons, l'un séché à l'air, l'un séché partiellement et l'autre séché entièrement.

Il a réalisé ces observations en plaçant une cellule à température contrôlée dans un spectrophotomètre infrarouge. Hatakeyama [70] a étudié la variation de certaines bandes infrarouges des différents conformères de la cellulose sous contrainte thermique et l'effet des liaisons OH sur la structure amorphe de la cellulose.

Tous ces auteurs ont étudié l'effet des liaisons hydrogène sur la cellulose. Wabha a observé que les bandes infrarouges variaient en intensité selon le contenu en eau. Zhabankov a attribué la position de certaines bandes infrarouges à des liaisons hydrogène entre l'eau et la cellulose. Par contre, aucun d'eux n'a été en mesure d'expliquer d'une façon non équivoque de quelle façon l'eau est rattachée à la cellulose. L'hypothèse de la liaison hydrogène est suggérée par plusieurs auteurs [27,40,41,44-46,70] mais ces derniers ne sont pas parvenus à identifier précisément les groupements fonctionnels qui sont liés par des liaisons hydrogène avec l'eau. Les travaux de ces auteurs ne parviennent pas à expliquer exactement ce qui se produit lorsque l'eau entre en contact avec la cellulose. En effet, la structure de la cellulose et l'identification de ces groupements fonctionnels ne sont pas tous connus avec certitude [40-42].

Notre étude vise à développer une méthode analytique basée sur la spectroscopie infrarouge qui nous permettra d'identifier et de caractériser les groupements fonctionnels de la cellulose. Les hémicelluloses sont étudiées pour établir des comparaisons car elles possèdent des groupements fonctionnels de même nature que la cellulose et sont par ailleurs, des molécules plus simples. Cette étude fondamentale de la structure de la cellulose est nécessaire pour identifier et caractériser précisément les groupements fonctionnels de la cellulose qui sont impliqués lors du séchage, ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent. Pour parvenir à comprendre la dynamique du retrait de l'eau lors du séchage du papier, la caractérisation de tous les groupements fonctionnels de la cellulose doit d'abord être faite car l'eau et la cellulose absorbent le rayonnement infrarouge (fig. 1).

CHAPITRE 3. MATÉRIEL ET MÉTHODE

3.1 Les appareils utilisés

3.1.1 Le spectrophotomètre infrarouge

Nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge à réseau (double faisceau) de marque Perkin-Elmer (modèle 180) et équipé d'un dispositif pour assécher l'air et enlever le CO₂ atmosphérique. La source est un globar et le détecteur un thermocouple. Le spectrophotomètre qui peut balayer de 4200 à 32 cm⁻¹ a été utilisé entre 4200 et 250 cm⁻¹. Les spectres ir ont été obtenus avec une résolution de 2 cm⁻¹. La précision des mesures est de 1 cm⁻¹. Les échantillons mis dans une matrice de KBr étaient fixés sur un support dans l'enceinte de mesure du spectrophotomètre. Les spectres furent numérisés directement par un convertisseur analogique-numérique et enregistrées sur des disquettes de 5,25" par le Data Station 3600 de Perkin-Elmer. Ces données sont acheminées par modem sur l'ordinateur central de l'Université (UQTR), un CYBER 173 de Control Data Co [72,78].

3.1.2 Le calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Nous avons utilisé un calorimètre différentiel à balayage (analyseur enthalpique différentiel) de marque Perkin-Elmer (modèle DSC-2) possédant un cycle de chauffage entre 50 et 725 °C. L'enceinte de mesure du calorimètre était purgée avec de l'azote sec à 99,9% durant les mesures. Les échantillons à analyser ont été scellés dans des coupelles d'aluminium selon le procédé de sertissage recommandé par Perkin-Elmer [68]. Nous avons limité notre étude à la gamme de température située entre 50 à 500 °C. La sensibilité du calorimètre DSC-2 fut de 10 mcal/s (42 J/s) et le taux de chauffage de 10 °C/min durant l'enregistrement des thermogrammes. Ce taux de chauffage est le plus cité dans la littérature [79].

3.2 Les substances et produits chimiques utilisés

3.2.1 La cellulose et les hémicelluloses

Les hémicelluloses employées sont des mélanges racémiques des formes alpha et bêta. La provenance et les caractéristiques des substances sont données dans le tableau 1.

3.2.2 Les échantillons de pâtes

La pâte kraft utilisée provenait de la compagnie Stone-Consolidated Inc. de Trois-Rivières et les pâtes PCTM de l'usine de la compagnie Tembec au Témiscamingue. Un microscope a été utilisé pour vérifier le pourcentage de la même essence de résineux ou de feuillu dans la pâte. Les échantillons de pâtes sont caractérisés dans le tableau 2.

3.2.3 Le bromure de potassium (KBr)

Le KBr a été utilisé comme matrice pour les spectres ir car il n'absorbe pas le rayonnement infrarouge entre 4200 et 300 cm⁻¹. Il a été conservé dans un déssicateur sous vide. Le KBr de grade spectroscopique (Aldrich 99+%) fut séché par la méthode indiquée en 3.3.2.

3.3 La méthode employée en spectroscopie infrarouge

La lyophilisation fut utilisée comme méthode pour sécher les saccharides étudiés.

3.3.1 Le traitement des saccharides avant l'analyse au spectrophotomètre infrarouge

L'arabinose, le cellobiose, la cellulose monocristalline, le galactose, le glucose, le mannose et le xylose ont été asséchés par lyophilisation pendant 8 heures. Les échantillons ont été conservés dans un déssicateur sous vide contenant du gel de silice. Pour minimiser le temps de manipulation et éviter la contamination par les impuretés (humidité, poussière), les échantillons ont été pesés directement dans un mortier. Du KBr anhydre et l'échantillon

Tableau 1. Provenance des échantillons de cellulose et d'hémicelluloses.

NOM	FORMULE	PROVENANCE
Arabinose (D-(-)-)	C ₅ H ₁₀ O ₅	Eastman Kodak
Cellobiose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Baker Co. (Baker grade)
Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Baker Co. (TLC Reagent) 100 % < 100 µm
Cellulose-alpha (coton)	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Papiers Rolland (St-Jérôme)
Dextrose (D-glucose)	C ₆ H ₁₂ O ₆	Fisher (Certified ACS)
Galactose (D-(+)-)	C ₆ H ₁₂ O ₆	Fisher (Reagent)
Mannose (d+)	C ₆ H ₁₂ O ₆	Fisher (Reagent)
Xylose (D-)	C ₅ H ₁₀ O ₅	Fisher (Purified)

Tableau 2. Provenance des pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus.

PÂTE	TRAITEMENT
PCTM Feuillu 100 % PCTM Feuillu 100 %	Blanchie (peroxyde 5 %) Non-blanchie
PCTM Résineux 100 % PCTM Résineux 100 %	Blanchie (peroxyde 5 %) Non-blanchie
Kraft Résineux 100 % Kraft Résineux 100 %	Blanchie Non-blanchie

étaient broyés jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène. La poudre est ensuite moulée dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une pression de 78 MPa à l'aide d'une presse hydraulique. Avant et pendant l'application de la pression, l'air emprisonné dans la matrice est évacué à l'aide d'une pompe à vide afin d'obtenir un disque transparent.

Après quelques essais, il s'est avéré qu'un mélange d'environ 1,8 mg d'échantillon et 200 mg de KBr formait une pastille transparente et suffisamment solide pour être manipulée sans risque de bris. La méthode suivie est semblable à celle d'autres chercheurs qui ont produit des spectres de la cellulose et des hemicelluloses en utilisant du KBr comme matrice [61,73-77]. Pour éviter que l'air ambiant hydrate la surface des pastilles de KBr fraîchement façonnées, ces dernières étaient laissées sur le support dans le faisceau infrarouge du spectrophotomètre pendant quelques minutes pour en assécher la surface extérieure. La même méthode a été suivie pour tous les échantillons de saccharides.

3.3.2 Le traitement du bromure de potassium (KBr)

Plusieurs essais ont été faits pour sécher le KBr et le maintenir sec afin d'assurer la qualité des résultats. Le KBr fut chauffé à 400 °C dans un four pendant deux heures puis placé dans un déssicateur sous vide contenant du gel de silice. Le spectre obtenu avec ce KBr montrait toujours une bande d'eau qui augmentait lorsque le chauffage était plus élevé (600 °C). Ceci est dû à l'avidité du KBr pour les molécules d'eau lorsqu'il se refroidit (fig. 21).

La lyophilisation du KBr a fait l'objet de la deuxième partie de notre étude de déshydratation. Le spectre par différence de deux miroirs de KBr ne révélait aucune bande OH, la ligne de base était linéaire entre 3600 et 3200 cm⁻¹. Le KBr conservé dans un déssicateur sous vide contenant du gel de silice demeurait non hydraté pour une période d'une semaine. Après cette période, il s'hydratait lentement.

La méthode pour assécher le KBr que nous avons retenue est la suivante: le KBr a été conservé sous vide dans un four pendant une nuit; durant les deux premières heures, il

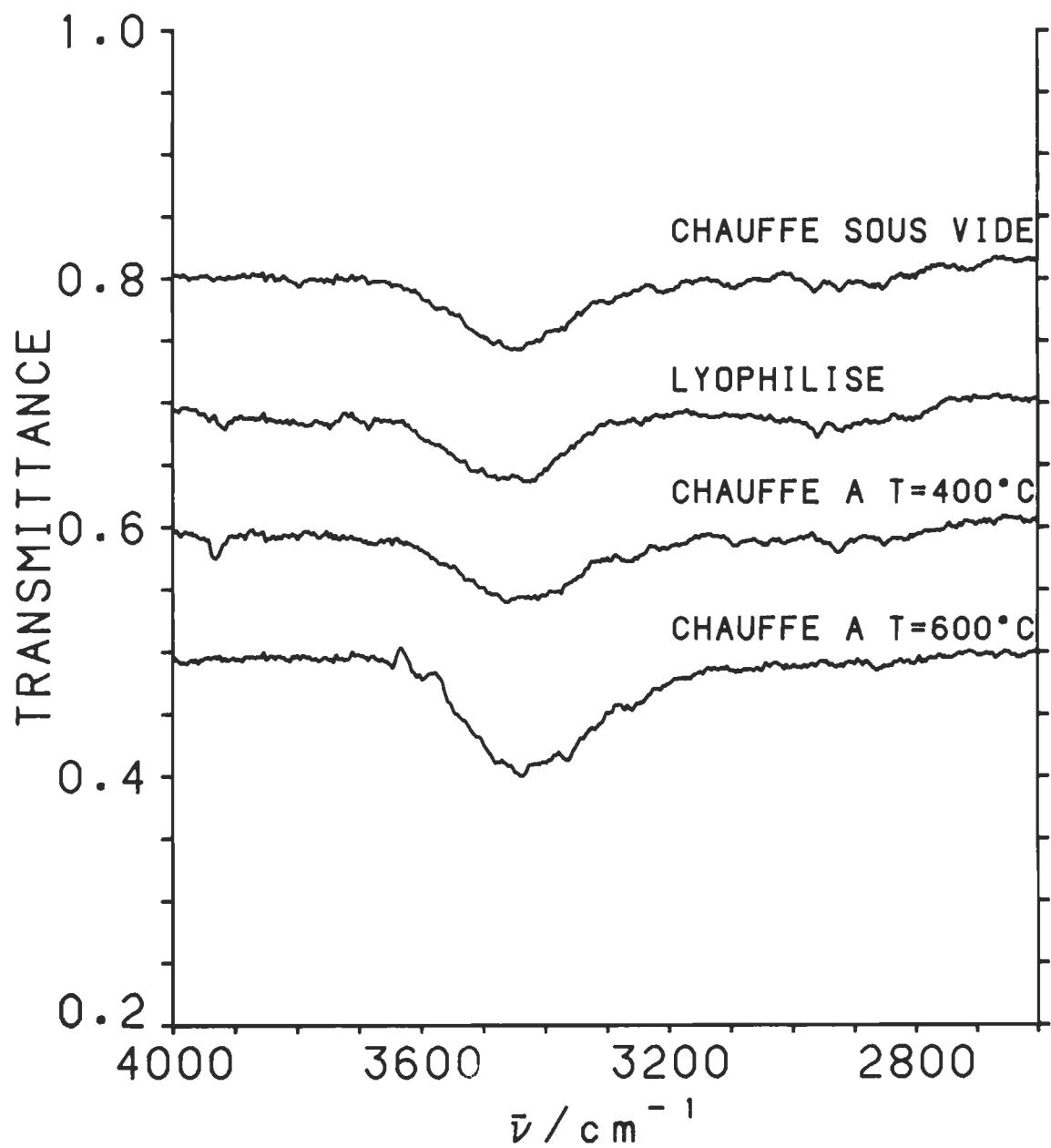


Figure 21. Les spectres ir d'essais avec du KBr chauffé (spectres déplacés en ordonnée)

a été chauffé sous vide à 110 °C. À la sortie du four, il a été placé dans un déssicateur sous vide avec du gel de silice. Ce conditionnement du KBr a été le plus efficace puisqu'il est demeuré anhydre pendant plus d'un mois.

Le bromure de potassium est un solide qui s'hydrate lentement à la température de la pièce. Ce phénomène produit une faible bande d'absorption OH dans l'infrarouge entre 3600 et 3200 cm⁻¹ (fig. 21). Cette absorption que nous n'avons pas pu éliminer est nuisible à notre étude puisque nous étudions les vibrations OH des saccharides. Nous procédons par soustraction avec des miroirs de KBr comme référence afin de soustraire cette bande OH des spectres de nos échantillons (fig. 22).

Parfois, certaines impuretés (fig. 22) étaient décelées dans la région avoisinant 3000 cm⁻¹ sur les spectres par différence. Les papiers cirés employés pour les pesées sont responsables de ces bandes parasites. Pour éviter cette difficulté, le KBr fut pesé dans le mortier employé pour le broyer puis fut vidé directement dans le moule pour en faire une pastille transparente.

3.3.3 Le traitement des spectres infrarouges par ordinateur

La méthode pour obtenir les spectres a été la même pour tous les échantillons. Trois spectres consécutifs du même saccharide ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. Le spectre résultant est une moyenne arithmétique des trois spectres obtenus expérimentalement. Un faible lissage du spectre résultant a été nécessaire pour diminuer le bruit de fond. La dérivée seconde [66] de chaque saccharide a été obtenue par la méthode décrite à la section 2.5.2. Afin de comparer les spectres, ceux-ci ont été normalisés en fonction de la masse de l'échantillon. La méthode détaillée pour faire ces opérations est décrite dans un document disponible au laboratoire de spectroscopie moléculaire [78].

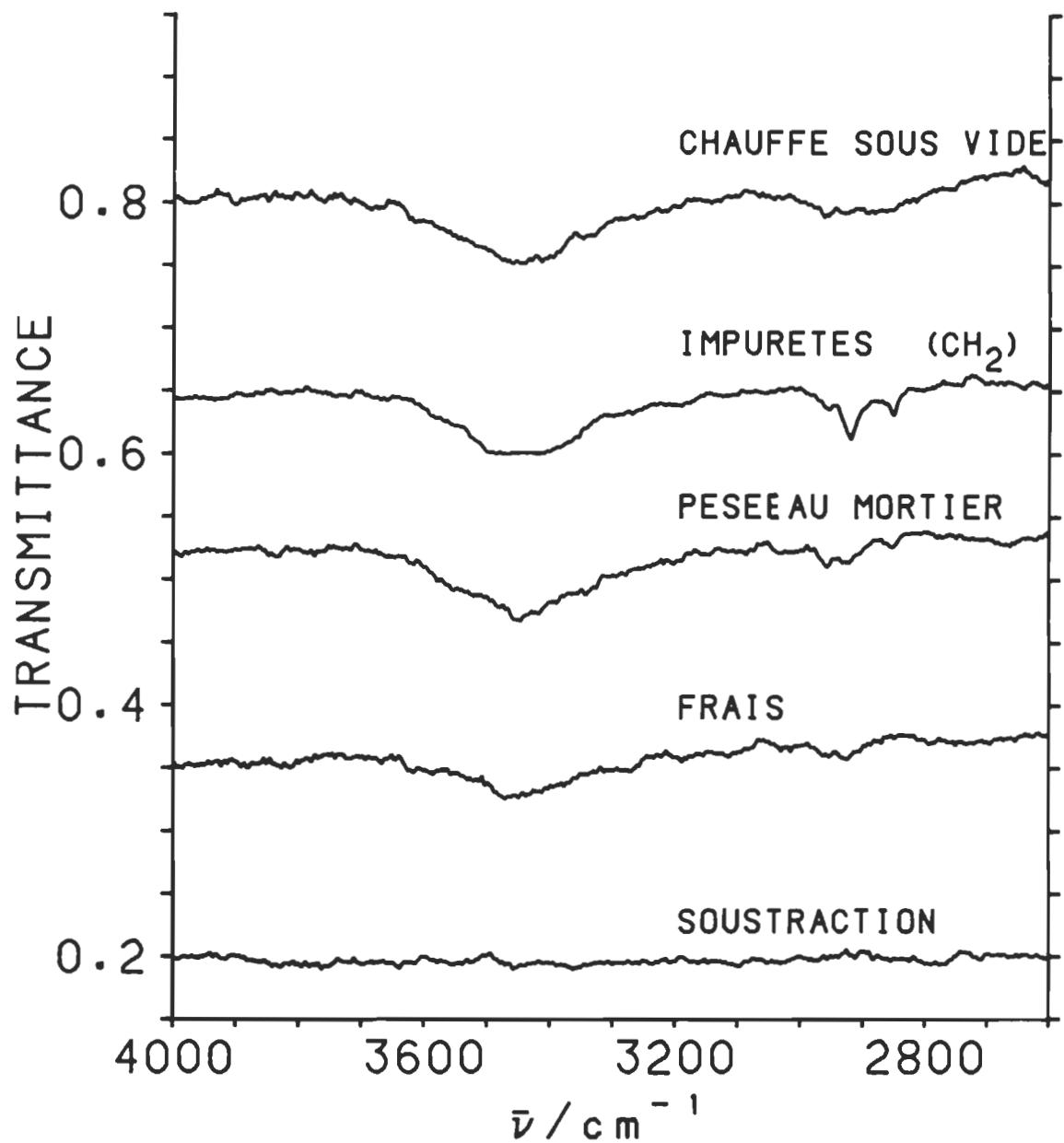


Figure 22. La comparaison des spectres ir avec du KBr (spectres déplacés en ordonnée)

3.4 La méthode employée en calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le calorimètre DSC-2 a été utilisé selon la méthode recommandée par le manuel Perkin-Elmer [68].

3.4.1 Le traitement des saccharides et des pâtes avant l'analyse au calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Les mêmes saccharides que ceux indiqués dans la section 3.2.1 et les pâtes ont d'abord subi un traitement de lyophilisation de 8 heures tel que précisé précédemment dans la section 3.3.1. Un produit hygroscopique, le sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) a été soumis au même traitement de lyophilisation et a été utilisé comme référence.

Pour comparer les pâtes PCTM et kraft, nous avons séché les échantillons à 105 °C dans une étuve jusqu'à poids constant selon les normes A.2 et D.12 de l'ACPP [80]. Ces pâtes furent conservées sous vide au déssicateur contenant du gel de silice.

Les échantillons cités dans les tableaux 1 et 2 ont subi un traitement d'hydratation d'une semaine à 50 %. Ils ont été placés individuellement dans des contenants et recouverts d'une feuille de papier pour les protéger de la poussière et pour permettre l'hydratation des composés à la température ambiante. Les thermogrammes furent enregistrés par la suite.

Un second traitement d'hydratation d'une durée de six mois a été réalisé dans les mêmes conditions décrites précédemment pour l'arabinose, le cellobiose, la cellulose monocrystalline, la cellulose alpha (coton), le galactose, le glucose, le mannose et le xylose.

3.4.2 Le traitement des thermogrammes par ordinateur

Le tracé sur papier de chaque thermogramme a été numérisé sur un ordinateur. Un léger lissage des thermogrammes fut nécessaire après la numérisation. L'aire sous la courbe pour les calculs enthalpiques et la température de fusion ou de décomposition ont été mesu-

rées en utilisant l'indium comme standard [67-68]. La température de fusion ou de décomposition des saccharides a été évaluée tel qu'indiqué sur la figure 20. Pour des fins de comparaison, les thermogrammes ont été normalisés en fonction de la masse de l'échantillon pesé.

Les coordonnées des points des spectres tracés sur papier ont été numérisés au moyen d'une table numérisante, le Gadicon de Instronics Ltd. Les coordonnées des points, mesurées en millième de pouce selon le système d'axes de la table, sont enregistrées sur un terminal relié à l'ordinateur principal de l'Université du Québec à Trois-Rivières, un CYBER 173 de Control Data Co. La méthode de numérisation des spectres est décrite en détail dans un document disponible au laboratoire de spectroscopie moléculaire [78].

3.5 Les solvants utilisés pour les tests de solubilité

Les solvants utilisés pour solubiliser les saccharides proviennent des compagnies BDH et Fisher. La pureté varie de 95 à 99,5 % selon le solvant utilisé (tableau 3). Aucun des solvants employés pour les tests de solubilité est de grade spectroscopique. Nous avons mélangé et agité vigoureusement 10 ml de solvant avec 0,5 g de saccharide. Si un précipité était apparent par la suite, le saccharide a été désigné non soluble. La liste des solvants utilisés est détaillée au tableau 3.

Tableau 3. Pureté des solvants utilisés pour les tests de solubilité.

Solvants organiques	Pureté (%)	Compagnie
Acétate de méthyle	98 %	BDH
Acétone	99 %	BDH
Acétonitrile	98 %	BDH
Benzène	99 %	BDH
Butanol-1	99 %	BDH
Chloroforme	99 %	BDH
Cyclohexane	99 %	BDH
Dichlorométhane	99 %	FISHER Sc.
Disulfure de carbone	98 %	BDH
Eau déminéralisée	99,99 %	UQTR
Éthanol	99,7 %	BDH
Hexane	95 %	BDH
Méthanol	99,5 %	BDH
Octane-iso	99,5 %	BDH
Propylacétone-iso	99 %	BDH
Pyridine	98 %	BDH
Sulfoxyde de diméthyle	98 %	FISHER Sc.
Tétrachloroéthylène	99,8 %	BDH
Tétrachlorure de carbone	99,5 %	BDH
Xylène-p	98,5 %	BDH

CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est divisé en trois sections. La première section regroupe les résultats obtenus par calorimétrie différentielle à balayage sur la cellulose, les hémicelluloses à cinq et six carbones du papier et sur les pâtes PCTM et kraft. La deuxième section porte sur les tests de solubilité effectués sur la cellulose et sur les hémicelluloses du papier afin de trouver un solvant acceptable en spectroscopie infrarouge. La troisième section traite des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge sur la cellulose et les hémicelluloses du papier.

4.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage a été principalement employée selon certains auteurs pour mesurer le degré de transition d'un échantillon, les formes cristallines de la cellulose, la pyrolyse d'un composé [67] et plus récemment, des articles ont traité de modifications de saccharides du papier occasionnées par la perte de molécules d'eau [83-85]. Afin d'étudier le comportement de la cellulose, des monomères des hémicelluloses et des pâtes kraft et PCTM soumis à une contrainte thermique, nous avons eu recours à la calorimétrie différentielle à balayage.

Pour des fins de comparaisons, nous avons normalisé les thermogrammes des saccharides en fonction de la masse car celle-ci influence directement l'intensité des pics de fusion [68] et nous présentons les thermogrammes de la même façon que ceux des auteurs Kunihisa et Ogawa [82]; dH/dT (mcal/s) en ordonnée et la température en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) en abscisse. Nous n'avons pas fait de distinction entre les résultats obtenus avec la méthode d'analyse thermique différentielle (DTA) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), car le but de ces deux méthodes thermiques est d'enregistrer la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps [67]. La différence de température à un instant don-

né, ΔT (temps), est proportionnelle pour ces deux méthodes (DTA et le DSC) à la variation enthalpique, à la capacité calorifique et à résistance thermique au flux de chaleur R. La différence importante entre les systèmes DTA et DSC réside dans le fait que dans ce dernier, l'échantillon et la référence sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques, ce qui permet d'utiliser le principe de compensation de puissance (voir section 2.5.3). La méthode d'analyse thermique différentielle (DTA) donne des mesures thermiques plus globales que la méthode de calorimétrie différentielle à balayage.

4.1.1 Les thermogrammes de référence

Pour vérifier le bon fonctionnement du calorimètre (DSC-2), nous avons utilisé le sulfate de magnésium hydraté ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Le thermogramme de cet essai est donné sur la fig. 23 dans la partie du haut.

Sur ce thermogramme il y a sept zones, qui sont situées entre 70 et 250 °C. Entre 80 et 180 °C, six zones sont apparentes. La septième zone se manifeste à une température supérieure à 210 °C. Entre 130 et 155 °C de petites bandes sont présentes près des bandes principales. Ces petites bandes représentent une réorganisation cristalline avant le départ des molécules d'eau. Outre cette zone, l'intensité des pics décroît entre 90 et 170 °C, ceci n'est pas nécessairement une indication d'une perte moindre de molécules d'eau au fur et à mesure que la température augmente. Ces résultats se comparent à ceux obtenus par Windholz et Budavari [86] de même que ceux indiqués dans Weast [24]. Le thermogramme de la fig. 23 montre que la technique de DSC est sensible à la désydratation d'un composé. Par ailleurs, le traitement par lyophilisation a été efficace pour assécher l'échantillon de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; le thermogramme du sulfate de magnésium déshydraté l'illustre (fig. 23 bas), aucun pic intense n'est visible. Cet essai a montré que le calorimètre fonctionne bien.

À partir des thermogrammes enregistrés pour les échantillons secs et hydratés de la cellulose et des hémicelluloses, nous avons mesuré la température de fusion et/ou décomposition, l'enthalpie de fusion (ΔH) et la perte de poids humide durant le chauffage.

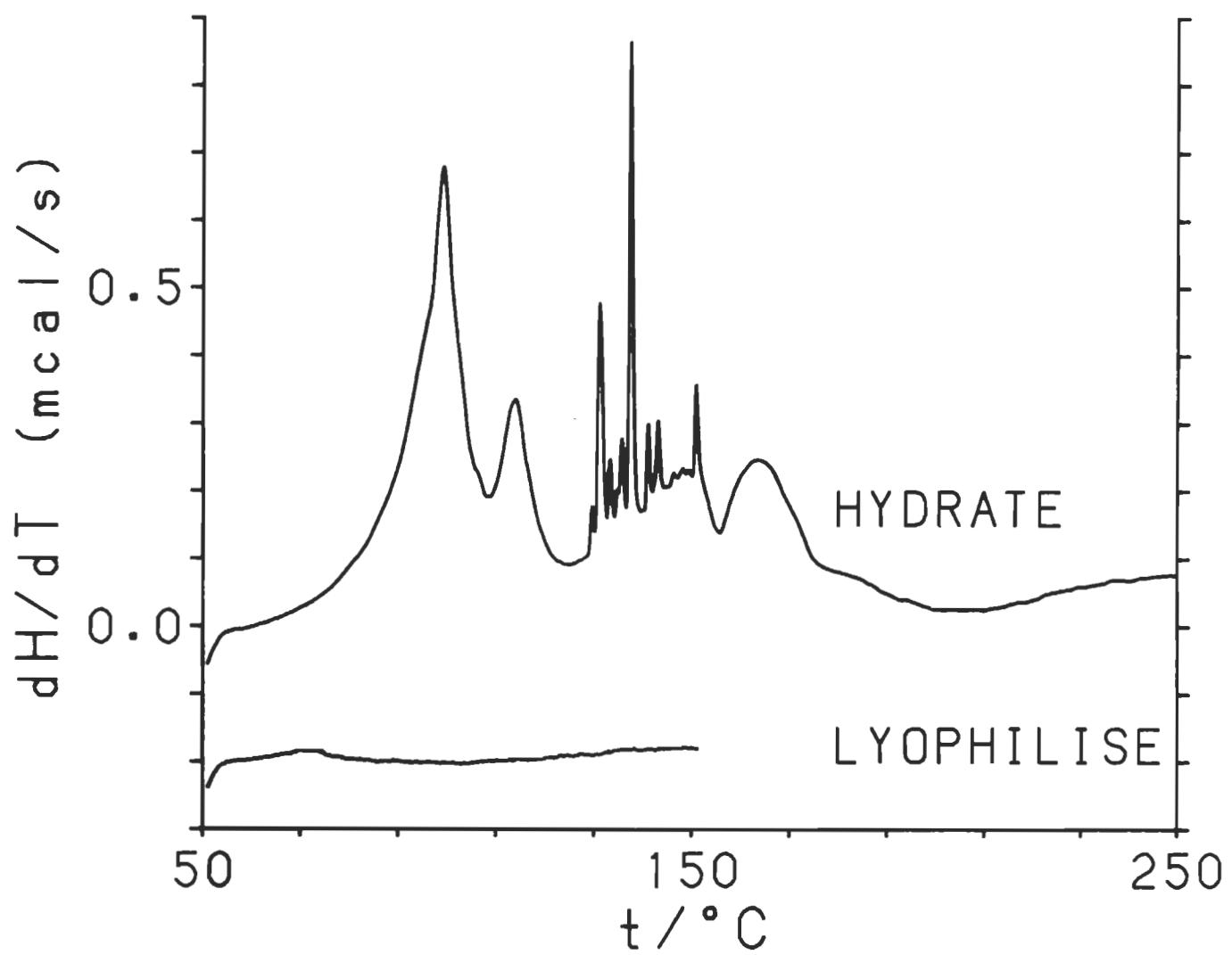


Figure 23. Les thermogrammes de référence du sulfate de magnésium (MgSO_4)
Haut: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; bas MgSO_4 sec (thermogrammes déplacés en
ordonnée)

Pour les pâtes kraft et PCTM, nous avons mesuré la température de fusion et/ou décomposition, la température d'évaporation de l'eau et la perte de poids humide.

4.1.2 Les thermogrammes de la cellulose et des monomères des hémicelluloses

Nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage pour étudier le comportement thermique de saccharides secs et hydratés et pour connaître la température où l'eau libre et l'eau liée s'enlèvent. Les thermogrammes des monosaccharides d'arabinose, de galactose, de glucose, de mannose, de xylose sont présentés séparément des polysaccharides de cellobiose, de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha en raison de l'échelle de température différente utilisée pour les fig. 24 et 25.

Les saccharides secs soient l'arabinose, le galactose, le glucose, le mannose, le xylose (fig. 24) et la cellulose monocristalline et la cellulose alpha (fig. 25) montrent tous la même forme de thermogramme. On observe dans un premier temps la montée de dH/dT entre 50 et 60 °C, une stabilisation de la ligne de base jusqu'au pic de fusion (et/ou de décomposition), un pic de fusion puis, une stabilisation de la ligne de base.

Beall [84] rapporte que Sergeeva et Vaivads [87] ont comparé la cellulose et le xylane (un hémicellulose formé d'arabinose et de xylose) du bouleau par la méthode d'analyse thermique différentielle (DTA). Ces auteurs concluent [87] que l'eau hygroscopique est plus difficile à enlever pour le xylane que pour la cellulose.

La comparaison des thermogrammes des monosaccharides (fig. 24) secs et hydratés ne montre aucun changement dans la forme du thermogramme entre 50 °C et le pic de fusion. Par ailleurs, aucun pic attribuable à un type d'eau particulier n'est observé dans cette zone de température. Hebert et Tryon [83] ont fait la même observation dans les thermogrammes DSC du glucose et du xylose avant la température de fusion. Les conclusions auxquelles sont arrivés Sergeeva et Vaivads [87] ne nous permettent pas de savoir s'il est possible d'observer le départ de molécules d'eau.

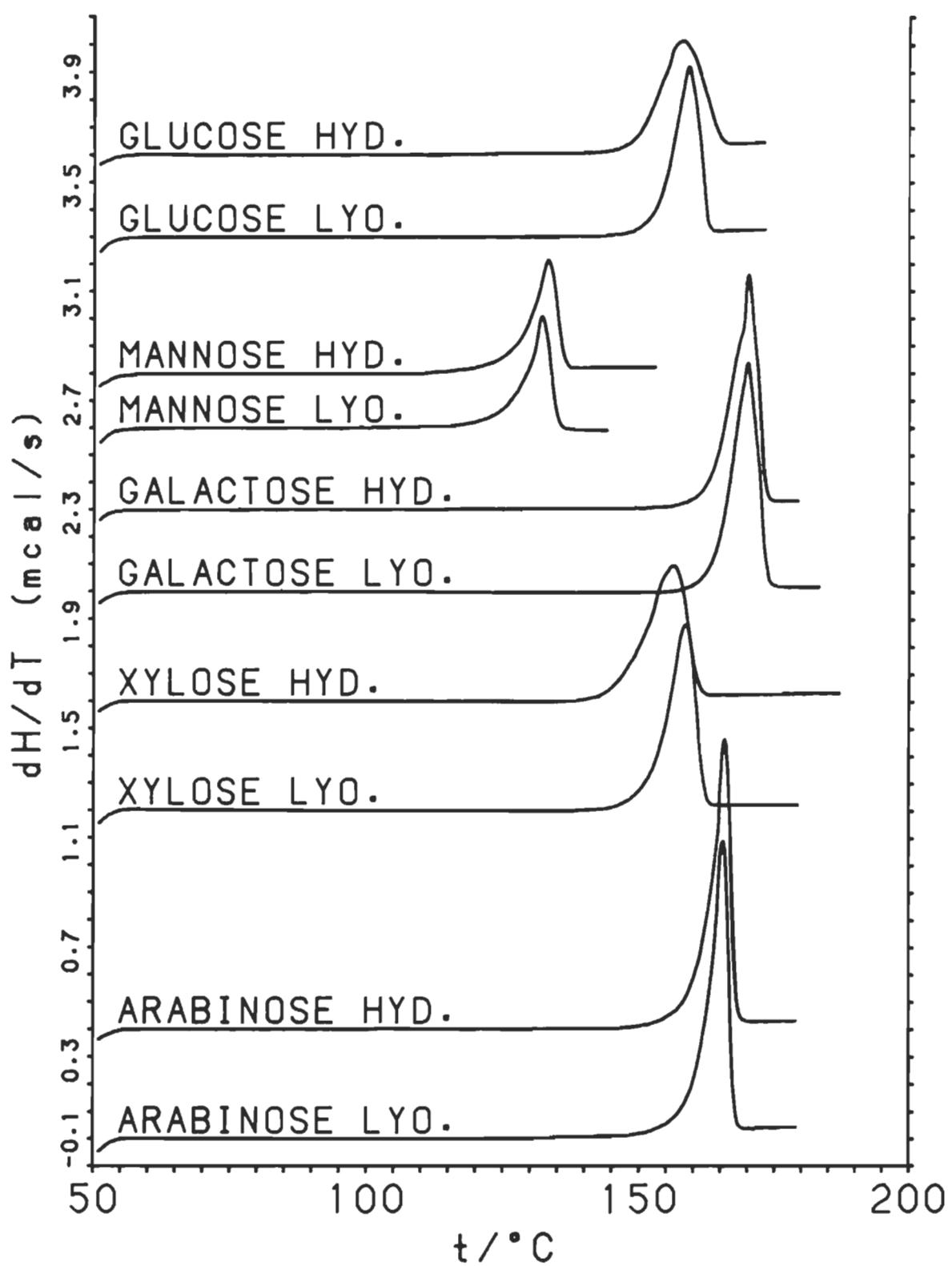


Figure 24. Les thermogrammes de l'arabinose, du galactose, du glucose, du mannose et du xylose (thermogrammes déplacés en ordonnée)

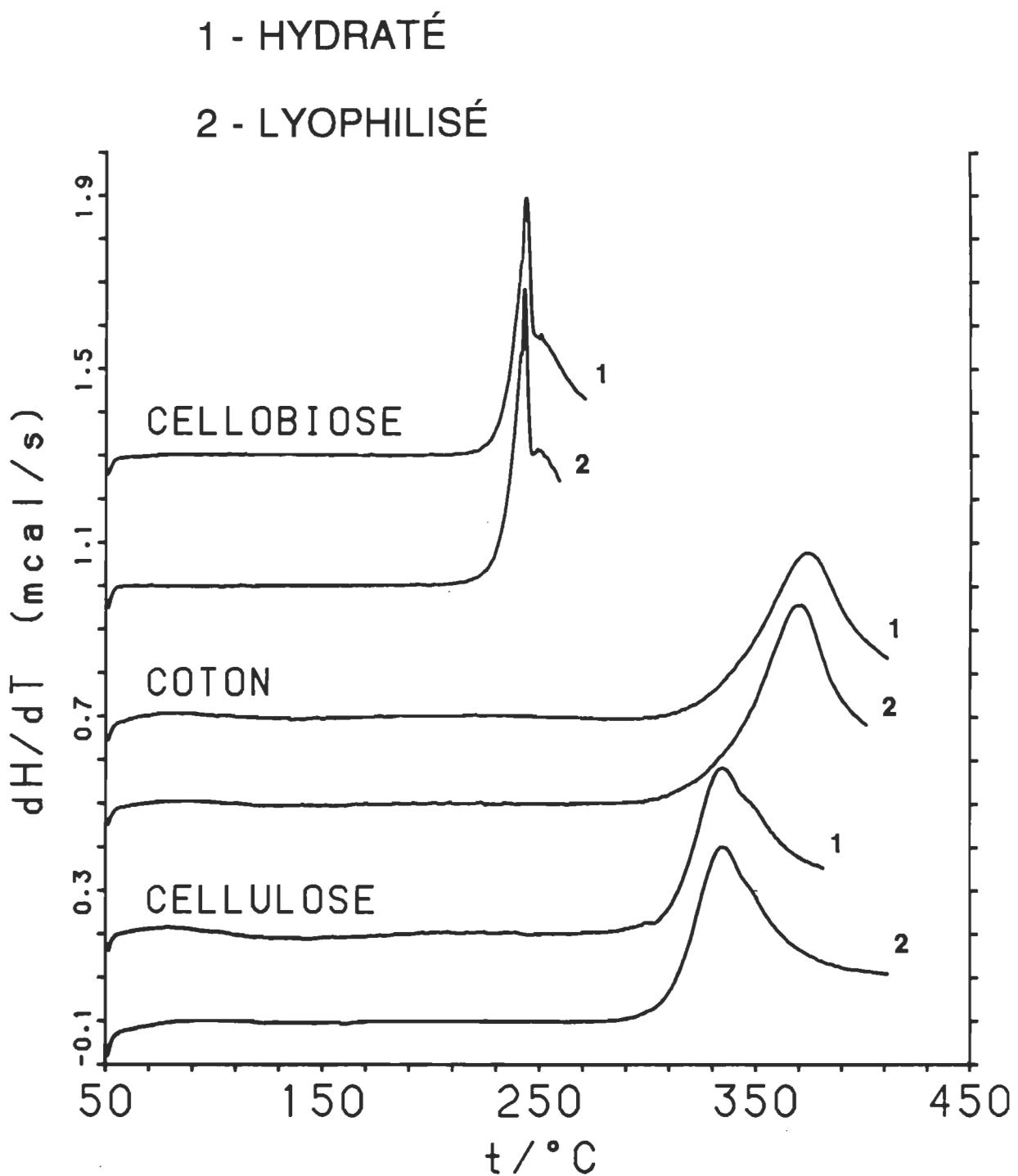


Figure 25. Les thermogrammes du cellobiose, de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha. 1: hydraté; 2: lyophilisé (thermogrammes déplacés en ordonnée)

Nous pouvons constater que chaque monomère d'hémicellulose (fig. 24) n'a pas la même stabilité thermique et que le point de fusion augmente avec l'augmentation de la masse molaire. Les différences qui sont observées entre les hémicelluloses d'arabinose et de xylose (cinq carbones) et les hémicelluloses de galactose, de glucose et de mannose (six carbones) peuvent être attribuées à l'encombrement stérique qui est différent d'un cycle pyranose à l'autre. Le mannose possède trois groupements OH successifs alignés du même côté du cycle pyranose (illustré en projection de Haworth sur la fig. 6) alors que le glucose et le xylose ont des groupements OH qui alternent. Le galactose et l'arabinose ont le même nombre de groupements OH de part et d'autre du cycle pyranose. Selon Windholz et al. [86] et Grasselli et al. [90], le mannose est le seul monosaccharide étudié qui se décompose lors de la fusion. Nous n'avons observé aucun changement de phase ou de transition cristalline sur les monomères des hémicelluloses secs et hydratés de même qu'aucun départ de molécules d'eau pour les hémicellulose hydratés. Nous pouvons conclure que ces monosaccharides sont stables thermiquement jusqu'à leur fusion et que la déshydratation de ces molécules n'est pas observable avec le DSC. Ces monosaccharides peuvent aussi être peu affectés par l'eau.

Les thermogrammes de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha (fig. 25) montrent un comportement différent des monosaccharides. Ils sont beaucoup plus stables thermiquement et montrent une faible variation entre 50 °C et 130 °C. Cette variation des thermogrammes des celluloses sèches et hydratées fut observée par d'autres chercheurs. Shafizadeh [91] attribue le pic observé à 100 °C (par la méthode DTA) à la déshydratation de la cellulose du " cottonwood ". Cabradilla et Zeronian [92] ont aussi noté un pic vers 100 °C (par la méthode DTA) pour la cellulose de cotton (alpha) lavée et séchée à l'air. Sergeeva et Vaivads [87] selon Beall [84] de même que Broido [88] attribuent le pic observé entre 95-100 °C et 259-524 °C à l'évaporation d'eau « externe » (hygroscopique) et à la rupture des macromolécules de cellulose. Hebert et Tryon [83] observe ce même pic d'évaporation entre 135 et 155 °C. Hatakeyama et al. [89] en utilisant un calorimètre semblable au nôtre n'ont pas observé de pic ni de transition de phase vers 100 °C pour la cellulose sèche. La variation de dH/dT entre 50 et 130 °C attribuée par ces auteurs [83,88,91,92] à

la désydratation des échantillons, varie quelque peu selon le type de cellulose étudiée et selon la méthode d'analyse utilisée par ceux-ci. Nos thermogrammes de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha (fig. 25) ne nous permettent pas d'arriver aux mêmes hypothèses car nous observons très peu de changement entre 50 et 130 °C pour les deux types de celluloses sèches et hydratées.

Pour déterminer plus spécifiquement le type d'eau présent dans l'intervalle de température entre 50 et 130 °C, l'analyse thermogravimétrique (DTG) aurait été une méthode analytique intéressante pour évaluer la perte de poids dans cette intervalle de température [91,92]. Ne disposant pas de cette méthode, nous avons procédé autrement. La technique utilisée, quoique non standard, s'apparente à celle de l'analyse DTG. Les échantillons de cellulose hydratées 6 mois à 50 % H.R. aux conditions de la pièce furent pesés puis scellés par la technique d'encapsulation [67] et chauffés jusqu'à 140 °C, température à laquelle aucun pic d'eau n'était apparent sur les thermogrammes (fig. 25). Les échantillons furent ensuite pesés. Les résultats sont présentés au tableau 4. En tenant compte de l'erreur expérimentale, nous pensons qu'il s'agit, d'après les thermogrammes de la fig. 25 et d'après cet essai, d'une très faible quantité d'eau superficielle et non d'un pic de déshydratation ou d'un pic de transition de phase. L'essai effectué sur le sulfate de magnésium montre que la technique utilisée est valable pour évaluer qualitativement la perte d'eau d'un composé initialement hydraté. Ce résultat corrobore la déshydratation du MgSO₄ observée précédemment (fig. 23).

En examinant attentivement les figures 24 et 25, on constate que l'hydratation a par contre occasionné soit une variation de la température de fusion, soit un changement de forme et/ou d'intensité pour le pic de fusion ou de décomposition. Un déplacement du pic de fusion par rapport au même saccharide sec (voir le tableau 5) est constaté pour les saccharides hydratés pendant 1 semaine: le xylose (-2,5 ± 0,5 °C), le glucose (-1,5 ± 0,5 °C), le mannose (+1 ± 0,5 °C) et la cellulose alpha (+2,5 ± 0,5 °C). Une variation d'intensité (dH/dT) est observée pour les échantillons hydratés de glucose, de mannose, de xylose, d'-

Tableau 4. Perte de poids durant le chauffage jusqu'à 140 °C dans le DSC de saccharides et de pâtes.

Saccharides hydratés (6 mois)	Perte de poids humide (%)
Arabinose	0,0 ± 0,5
Xylose	0,3 ± 0,5
Galactose	0,6 ± 0,5
Mannose	0,0 ± 0,5
Cellobiose	0,0 ± 0,5
Cellulose monocristalline	0,6 ± 0,6
Cellulose alpha	0,8 ± 0,6
PCTM résineux non-blanchie	1,7 ± 0,6
PCTM feuillus non-blanchie	1,3 ± 0,6
Kraft non-blanchie	0,6 ± 0,6
PCTM résineux blanchie	2,4 ± 0,6
PCTM feuillus blanchie	1,4 ± 0,6
Kraft blanchie	1,5 ± 0,6
Mélange kraft-PCTM résineux non-blanchie	1,4 ± 0,6
Sulfate de magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	10,7 ± 0,6

Tableau 5. Températures de fusion (T_f) et enthalpies de fusion (ΔH_f) de la cellulose et des hémicelluloses

Saccharides	T_f ($\pm 0,5$ °C)	ΔH_f (J/g)	Masse* (g/mol)	ΔH_f (kJ/mol)
Arabinose lyophilisé	165,5	251 ± 29	150,13	38 ± 4
Arabinose hydraté (1 sem.)	166,0	251 ± 29	150,13	38 ± 4
Arabinose hydraté (6 mois)	165,5	---	---	---
Xylose lyophilisé	159,0	222 ± 25	150,13	33 ± 4
Xylose hydraté (1 sem.)	156,5	218 ± 25	150,13	33 ± 4
Galactose lyophilisé	170,5	255 ± 29	180,16	46 ± 8
Galactose hydraté (1 sem.)	170,5	247 ± 29	180,16	46 ± 8
Glucose lyophilisé	159,5	180 ± 21	180,16	32 ± 4
Glucose hydraté (1 sem.)	158,0	180 ± 21	180,16	32 ± 4
Glucose hydraté (6 mois)	158,0	---	---	---
Mannose lyophilisé	132,5	134 ± 17	180,16	24 ± 3
Mannose hydraté (1 sem.)	133,5	121 ± 17	180,16	22 ± 3
Cellobiose lyophilisé	243,0	272 ± 50	164,14	45 ± 17
Cellobiose hydraté (1 sem.)	244,0	243 ± 46	164,14	40 ± 17
Cellulose mono. lyophilisée	334,5	574 ± 100	164,14	94 ± 16
Cellulose mono. hydratée (1 sem.)	334,5	519 ± 92	164,14	85 ± 15
Cellulose mono. hydratée (6 mois)	334,5	---	---	---
Cellulose alpha lyophilisée	370,5	640 ± 105	164,14	105 ± 17
Cellulose alpha hydratée (1 sem.)	373,0	757 ± 121	164,14	124 ± 20
Cellulose alpha hydratée (6 mois)	375,0	---	---	---

*masse molaire par unité monomérique ($C_6H_{10}O_5$: cellobiose et cellulose)

arabinose et de cellulose alpha (fig. 24 et 25). Un changement de pente vers le sommet du pic de fusion est observé pour toutes les hémicelluloses. L'hydratation semble avoir une influence seulement sur le pic de fusion des saccharides étudiés.

Hatakeyama et Hatakeyama [89] ont suggéré d'après une étude par calorimétrie différentielle à balayage que les liaisons hydrogène dans les oligosaccharides amorphes et dans les régions amorphes de la cellulose sont brisées lorsque ces saccharides absorbent une certaine quantité d'eau. Hatakeyama et Nakamura [85] ont observé un déplacement des pics de fusion vers de plus hautes températures lorsque le contenu en eau augmente dans un saccharide. Ils [85] mentionnent que le contenu en eau dépend du nombre de groupements hydrophiles du saccharide. Par ailleurs, Hatakeyama et Nakamura [94] ont émis l'hypothèse que les molécules d'eau capturée par la cellulose joueraient un rôle actif dans le réarrangement de celles-ci, et ce par la rupture de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de la cellulose. Hatakeyama [89] conclut d'après ces expériences que la structure de l'eau, aussi bien que celle des saccharides, varie lorsque l'eau est retenue par des groupements hydrophiles, tel les groupements OH. Il étaye son hypothèse de changement structural de l'eau en se basant sur les études de relaxation par résonance magnétique nucléaire qui ont été faits par Charles [95], Child [96], Froix [97] et Hsi [98].

Les hypothèses avancées par Hatakeyama et al. [85,89,94] expliquent partiellement les différences de comportement que nous avons notées entre la cellulose monocristalline et la cellulose alpha (fig. 25). Leurs travaux ne précisent pas la quantité d'eau qui peut être absorbée par la cellulose et n'expliquent pas pourquoi la cellulose monocristalline n'a pas été affectée par le traitement d'hydratation malgré qu'elle possède un grand nombre de groupements OH. La calorimétrie différentielle à balayage n'est pas une bonne méthode pour déterminer la rupture de liaisons de type hydrogène car c'est une méthode globale. La spectroscopie infrarouge convient davantage car on peut mieux évaluer ces changements à partir d'un spectre ir. Par ailleurs, Hatakeyama et al. [85,89,94] n'expliquent pas de quelle façon ni à quelle température l'eau (libre ou liée) peut " s'échapper " de la cellulose. Il est primordial de connaître la façon dont l'eau pénètre et se retire de la cellulose de même que la température à laquelle l'eau s'enlève de la cellulose du papier si nous voulons com-

prendre ce qui se passe lors du séchage du papier. Une étude exhaustive est nécessaire car aucun article ne traite de ce sujet dans la littérature.

La valeur de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) des saccharides n'apporte également aucune réponse à nos interrogations mais permet d'étayer les différences constatées entre les monomères des hémicelluloses et les celluloses et, d'expliquer le comportement de certains saccharides. Le tableau 5 regroupe les données thermodynamiques calculées à partir des thermogrammes des saccharides étudiés. L'enthalpie de fusion molaire des saccharides est calculée en prenant comme point de comparaison, la masse molaire de l'unité monomérique. L'enthalpie de fusion est un indice de la stabilité de l'échantillon [99].

Le tableau 5 montre que tous les saccharides hydratés ont une enthalpie de fusion égale ou inférieure au composé sec. Seule la fibre de cellulose alpha a une enthalpie de fusion supérieure lorqu'elle est hydratée. Cette différence est due selon Hatakeyama et al. à un changement de forme cristalline créée par l'établissement de liaisons hydrogène entre l'eau et les zones amorphes de la cellulose alpha [85,89,94]. L'eau en stabilise la structure selon ces auteurs. L'établissement possible de liaisons hydrogène entre l'eau et les saccharides peut engendrer une perte de stabilité si l'eau brise la cohésion interne du solide [89]. Cette hypothèse de Hatakeyama et al. est possible mais d'autres facteurs peuvent aussi être considérés. En comparant les hémicelluloses à cinq et six carbones (fig. 6), nous voyons que l'encombrement stérique sur le cycle pyranose est un des facteurs à considérer mais également la tension dans les cycles à cinq et six carbones. L'arabinose et le xylose secs, deux monosaccharides à cinq carbones, ont une enthalpie de fusion plus élevée que les monosaccharides secs à six carbones (excepté le galactose). Ceci s'explique par le fait que l'angle normale de liaison dans un cycle à cinq carbones (~105°) se rapproche de l'angle normale (104,5°) de l'oxygène dans la molécule d'eau. Par conséquent, ces cycles possèdent une stabilité thermodynamique supérieure aux cycles à six carbones.

La comparaison des enthalpies de fusion pour le glucose, le cellobiose et la cellulose monocristalline et alpha, calculées en fonction de l'unité monomérique, montrent qu'il existe une certaine corrélation entre le nombre de glucose et la valeur d'enthalpie de fusion mesu-

ré. En effet, la cellobiose est composée de deux molécules de glucose alors que la cellulose est composé de " n " molécules de glucose. La cellulose monocristalline sèche a une enthalpie de fusion trois fois supérieure à celle du glucose sec et deux fois supérieure à celle de la cellobiose sèche. La cellulose alpha se distingue de la cellulose monocristalline parce que la valeur d'enthalpie de fusion de la première est plus élevée que la dernière.

L'étude par calorimétrie différentielle à balayage des monomères des hémicelluloses et de la cellulose a montré qu'aucun changement de phase ou de transition ne se produit avant la fusion pour les échantillons de saccharides secs et hydratés. Le traitement d'hydratation a révélé que ces saccharides sont en général moins stables sauf pour la fibre de cellulose alpha. Cependant aucun pic n'est apparu sur les thermogrammes des hémicelluloses. Une faible bande située vers 80 °C est observée dans les thermogrammes de la cellulose monocristalline et de la cellulose alpha. Cette faible bande est attribuable à une faible quantité d'eau superficielle (externe) et non à un pic de déshydratation ou à un pic de transition de phase. L'étude faite par DSC a servi à établir que les saccharides étudiés sont stables thermiquement de telle sorte que la spectroscopie infrarouge peut être utilisée efficacement comme méthode d'analyse des groupements fonctionnels de la cellulose et des hémicelluloses.

4.1.3 Les thermogrammes des pâtes PCTM et kraft

Nous avons évalué le comportement thermique et la stabilité thermique de quelques échantillons de pâtes types qui ont été séchés et hydratés une semaine à 50 % H.R. Ces essais ont été faits en vue de faire ultérieurement des comparaisons entre la cellulose et le papier. Trois types de pâtes ont été considérées pour ces essais: 1) de la pâte kraft de résineux; 2) de la pâte PCTM de résineux; 3) et de la pâte PCTM de feuillus. Ces pâtes sont du type blanchies et non-blanchies. La fig. 26 montre les thermogrammes des pâtes kraft, PCTM de feuillus et PCTM de résineux, non blanchies séchées à 105 °C à l'étuve [80], non blanchies hydratées et blanchies hydratées. Les températures de décomposition et d'évaporation de l'eau sont présentées au tableau 6.

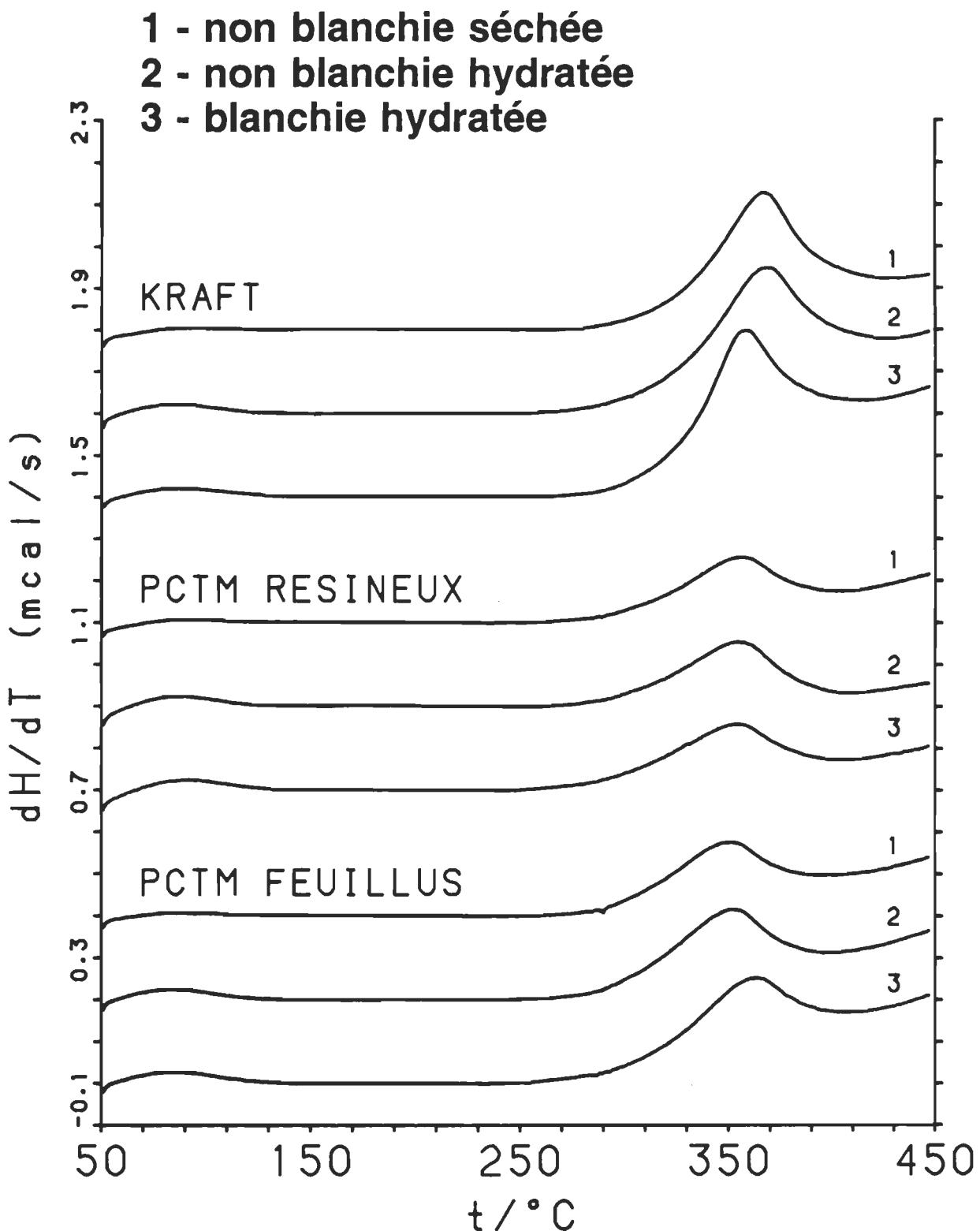


Figure 26. Les thermogrammes des pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus.

1: non blanchie séchée; 2: non blanchie hydratée; 3: blanchie hydratée
 (thermogrammes déplacés en ordonnée)

Tableau 6. Températures d'évaporation ($T_{\text{év}}$) de l'eau et de décomposition ($T_{\text{déc}}$) des pâtes kraft et PCTM de résineux et de feuillus

Types de pâtes	$T_{\text{év}} (\pm 0,5 ^\circ\text{C})$	$T_{\text{déc}} (\pm 0,5 ^\circ\text{C})$
PCTM feuillus non-blanchie (séché à 110 °C)	92,0	351,0
PCTM résineux non-blanchie (séché à 110 °C)	95,0	356,0
Kraft résineux non-blanchie (séché à 110 °C)	86,5	367,5
PCTM feuillus non-blanchi hydratée (1 sem.)	83,5	352,5
PCTM résineux non-blanchi hydratée (1 sem.)	90,0	355,0
Kraft résineux non-blanchi hydratée (1 sem.)	86,5	369,0
PCTM feuillus blanchi hydratée (1 sem.)	85,5	364,5
PCTM résineux blanchi hydratée (1 sem.)	91,5	354,0
Kraft résineux blanchi hydratée (1 sem.)	90,5	358,0

En comparant les thermogrammes des pâtes (fig. 26) avec ceux des polysaccharides (fig. 25) et ceux des monosaccharides (fig. 24), nous constatons que les thermogrammes des pâtes kraft et PCTM s'apparentent plus à la cellulose alpha qu'à ceux des autres saccharides étudiés. La cellulose alpha et les pâtes sont constituées de fibres et non de granules de solides telle la cellulose monocristalline et les monomères d'hémicelluloses.

Les pâtes sont affectées par le traitement d'hydratation tout comme la cellulose alpha. En effet, nous observons sur les thermogrammes des pâtes hydratées une légère élévation de la courbe entre 50 et 130 °C. Sergeeva et Vaivads [87], Hebert et Tryon [83], et Broido [88] attribuent ce comportement à de l'eau « externe » à la cellulose. Leur hypothèse est plausible puisque la bande de faible intensité se situe vers 80 °C. Cette hypothèse est également proposée par Hatakeyama et al. [89] qui croient que l'eau de structure ne pourrait se libérer que lors de la fusion du composé. Nous sommes convaincus également que ce pic n'est pas une transition de phase. Le tableau 4 montre que la perte d'eau superficielle est faible.

L'hydratation augmente la stabilité thermique des pâtes kraft et PCTM de feuillus non blanchies ($+1,5 \pm 0,5$ °C) comme pour la cellulose alpha. Par contre l'hydratation n'affecte pas la stabilité thermique de la pâte PCTM de résineux.

En comparant les pâtes blanchies et non blanchies, nous constatons que le blanchiment a abaissé la stabilité thermique de la pâte kraft alors qu'elle a augmenté celle de la pâte PCTM de feuillus de près de $14 \pm 0,5$ °C. La pâte PCTM de résineux semble peu affectée thermiquement par le blanchiment, son pic de décomposition est à peu près inchangé. Plusieurs facteurs peuvent affecter les thermogrammes de ces pâtes blanchies notamment le type d'agent de blanchiment (du dioxyde de chlore pour la pâte kraft et du peroxyde pour les pâtes PCTM) et la quantité de lignine résiduelle dans la pâte.

La complexité des thermogrammes des pâtes PCTM et kraft reflètent bien la raison qui nous a incité à nous intéresser dès le début qu'aux échantillons simples de papier. Nous

n'avons pas trouvé d'essais similaires aux nôtres dans la littérature afin d'établir des comparaisons. Hebert et Tryon [83] ont réalisé des mesures calorifiques de différents types de papiers par la méthode d'analyse thermique différentielle (DTA) mais, il nous est difficile d'établir des comparaisons valables avec leurs papiers car ils contiennent des proportions variables de plusieurs pâtes.

Ces mesures thermiques nous ont permis de constater que les pâtes (sèches et hydratées) kraft et PCTM de résineux et de feuillus sont demeurées stables thermiquement jusqu'à leur décomposition et qu'aucune transition de phase ne s'est produite entre 50 et 150 °C. Ces observations concordent avec celles obtenues pour les monomères d'hémicelluloses et pour les celluloses monocristalline et alpha.

4.2 Les tests de solubilité

Des tests de solubilité sur la cellulose, le cellobiose, le glucose, le mannose, le galactose, le xylose et l'arabinose ont été faits afin de trouver un solvant approprié pour l'étude par spectroscopie infrarouge.

Le tableau 7 regroupe les tests de solubilité effectués sur les saccharides. Aucun solvant utilisé n'a solubilisé la cellulose. Le DMSO et la pyridine ont dissout tous les monosaccharides. L'eau déminéralisée est le meilleur solvant des monosaccharides et de la cellobiose. Ce solvant absorbe fortement les infrarouges entre 4200 et 250 cm⁻¹ et est par conséquent un mauvais solvant pour la spectroscopie infrarouge. Le tétrachloroéthylène a formé un mélange colloïdal avec tous les saccharides. Aucun solvant organique n'a été trouvé pour la cellobiose et la cellulose. L'hydroxyde de cuprammonium (cuam) et l'hydroxyde de cupriéthylènediamine (cuen) solubilisent la cellulose [100] mais ne sont pas des solvants adéquats en spectroscopie infrarouge.

Les composés à l'état gazeux, liquide ou solide, peuvent être étudiés en spectroscopie infrarouge [101,102,103]. Les solides en solution dans un solvant peuvent également être étudiés par spectroscopie ir et cette méthode est la meilleure puisqu'elle fournit un

Tableau 7. Solubilité de la cellulose et des monomères d'hémicelluloses.

Saccharides / Solvants	Arabi-nose	Cello-biose	Cellu-lose	Galac-tose	Glu-cose	Man-nose	Xyl-ose
Acétone	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Acétonitrile	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Benzène	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Butanol-1	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Chloroforme	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Cyclohexane	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Dichlorométhane	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Disulfure de carbone	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	sol.
Eau déminéralisée	sol.	sol.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.
Éthanol	peu sol.	ins.	ins.	peu sol.	sol.	peu sol.	peu sol.
Hexane	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Méthanol	sol.	ins.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.
Méthyle acétate	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
di-Méthyle sulfoxyde	sol.	ins.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.
iso-Octane	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
iso-Propylacétone	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
Pyridine	sol.	ins.	ins.	sol.	sol.	sol.	sol.
Tétrachloroéthylène	coll.	coll.	coll.	coll.	coll.	coll.	coll.
Tétrachlorure de carbone	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.
p-Xylène	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	ins.	peu sol.

Légende:

sol. = dissolution complète du solide.

ins. = dépôt du solide (insoluble).

coll. = mélange colloïdal (solide en suspension).

milieu isotrope. Le spectre du solvant est soustrait du spectre de la solution afin d'obtenir le spectre du solide pur. La dispersion des saccharides dans le nujol (huile de paraffine) ou le fluorolube (polymère halogéné) aurait constitué une alternative intéressante si les zones d'absorption du nujol et du fluorolube [101] ne coïncidaient pas avec celles des saccharides étudiés. Étant donné que les saccharides n'ont aucun solvant commun (tableau 7), nous avons opté pour la méthode de pastillage avec du KBr [101,102,103].

Les échantillons étudiés dans le cadre de notre recherche sont tous des solides. Les composés solides sont plus difficiles à étudier en spectroscopie infrarouge que les liquides et les gaz parce que les particules de solides réflètent et diffusent la radiation infrarouge incidente et la transmittance est alors plus faible [102]. La qualité des spectres ir avec des solides dépend de l'homogénéité du mélange et de la réduction à 2 μm ou moins des particules en suspension [101]. Banwell [102] mentionne qu'il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles en broyant très finement les solides à étudier avec du KBr. Par ailleurs, les spectres obtenus par pastillage avec du KBr présentent une diminution progressive de la transmission des infrarouges vers les fréquences élevées. Malgré ces difficultés, la méthode de pastillage avec le KBr demeure une technique valable pour l'étude des solides lorsque les précautions nécessaires sont prises pour minimiser les difficultés mentionnées.

4.3 La spectroscopie infrarouge des saccharides

Les spectres infrarouges de l'arabinose, du xylose, du galactose, du glucose, du mannose, du cellobiose et de la cellulose monocristalline sont donnés sur la fig. 27 dans la région située entre 4200 et 250 cm^{-1} . L'échelle de transmittance d'un échantillon à l'autre est déplacée ainsi afin de permettre la superposition de tous les saccharides. Les spectres ir des saccharides à cinq carbones (arabinose et xylose) sont donnés au bas de la fig. 27, puis suivent dans l'ordre les saccharides à six carbones (galactose, mannose et glucose) et les polysaccharides (cellobiose et cellulose monocristalline).

Les quatre régions infrarouges les plus importantes (fig. 27) sont la région des élon-

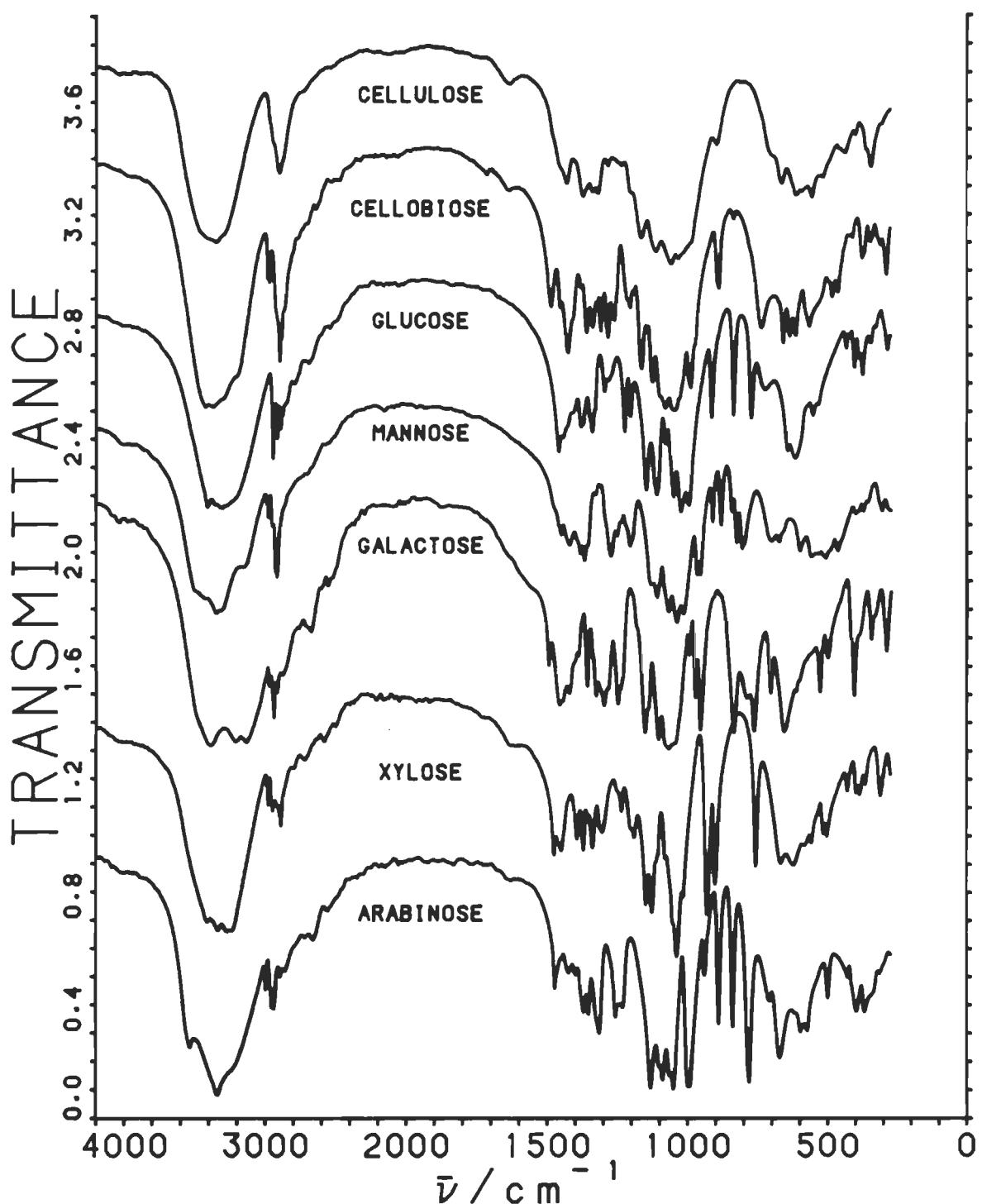


Figure 27. Les spectres ir de l'arabinose, du xylose, du galactose, du mannose, du glucose, du cellobiose et de la cellulose monocristalline (spectres déplacés en ordonnée).

gations O-H liés et libres comprise entre 3660 et 3000 cm^{-1} , la région des élongations C-H aliphatiques comprise entre 3000 et 2800 cm^{-1} , la région des élongations C-O alcools (ou d'un système cyclique) comprise entre 1350 et 1000 cm^{-1} et la région des déformations O-H et C-H comprise entre 1000 et 600 cm^{-1} . Ces régions infrarouges qui sont données sur le tableau 8 sont divisées selon Bellamy [51,54] dont l'ouvrage est considéré comme un classique pour l'interprétation des spectres infrarouges [106] et dont les auteurs Pavia [52], Conley [55], Maas [56], Williams [57], Parikh [58], Lambert [59] et Silverstein [60] citent en référence. Tous les saccharides étudiés absorbent dans les mêmes régions spectrales bien qu'à l'intérieur de ces régions, chaque saccharide possède un spectre ir caractéristique. L'arabinose et le xylose sont deux monosaccharides à cinq carbones dont la structure chimique ne diffère que par l'inversion d'un groupement OH sur le carbone C-4 du cycle pyranose (fig. 6). Le glucose, le galactose et le mannose sont des monosaccharides à six carbones qui ne diffèrent que par la position des groupements OH sur les carbones C-4 et C-2. Le glucose, le cellobiose et la cellulose monocristalline diffèrent par le nombre d'unités monomériques. Ces changements de position des groupements OH soulignés précédemment affectent grandement la forme du spectre ir, la définition du spectre ir de même que la position des bandes d'élongations O-H, C-H, C-O et la position des bandes de déformations O-H et C-H de ces saccharides.

Nous avons appliqué l'algorithme mathématique de la dérivée seconde (voir la section 2.5.2) à tous les spectres infrarouges des saccharides étudiés pour faciliter la détermination des sommets des bandes infrarouges. En juxtaposant le sommet des bandes qui se démarque du spectre de dérivée seconde avec les bandes d'absorption infrarouges du même spectre, nous avons été en mesure de noter avec une bonne précision ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) la position de ces bandes qui ont été regroupées par la suite sous forme de tableau. L'attribution des bandes ir est faite en se basant sur celle élaborée par Bellamy [51,54]. Nous avons attribué le mode de vibration des molécules le plus probable selon la position et l'intensité des bandes infrarouges cités par ces auteurs. La position d'une même bande infrarouge varie en moyenne de 5 à 20 cm^{-1} selon les auteurs consultés. Dans les régions du spectre où certains modes de vibrations se recoupent, nous avons indiqué les plus probables.

Tableau 8. Attributions des bandes ir de molécules complexes selon Bellamy [51].

Fréquence (cm^{-1})	Attributions des bandes (modes de vibrations)
2926 \pm 10 (F) 2890 \pm 10 (f) 2853 \pm 10 (F) 1465 \pm 20 (m) ~ 1340 (f) 1005-925 et 1055-1000 (m) Nil 742-734 (F)	<p>C-H aliphatiques</p> <p>C-H élong. (antisymétrique) C-H élong. (CH tertiaire) C-H élong. (symétrique) C-H déf. (-CH₂-) C-H déf. (-CH-) Cyclohexane (système cyclique) Cyclopentane (système cyclique) Vibration squelettique (-CH₂)₄-O-</p>
3643-3630 (m) 3635-3620 (m)	<p>O-H libres</p> <p>O-H élong. (alcool primaire) O-H élong. (alcool secondaire)</p>
3550-3450 (m) 3400-3200 (TF) large 3570-3540 (m) 3200-2500 (F) large	<p>O-H liés</p> <p>O-H élong. intermol. (simple) O-H élong. intermol. (polymère) O-H élong. intramol. (simple) O-H élong. intramol. (chélaté)</p>
1140-1070 (TF) 1350-1260 (F) 1350-1260 (F)	<p>C-O alcools</p> <p>C-O-C élong. (système cyclique) C-O élong. (secondaire) C-O élong. (primaire)</p>
~ 1100 (F) ~ 1050 (F)	<p>O-H alcools</p> <p>C-O-H déf. (secondaire) C-O-H déf. (primaire)</p>

Légende :

élong. = elongation (stretching)

déf. = déformation (bending)

TF = très forte (very strong)

F = forte (strong)

m = moyen (medium)

f = faible (weak)

4.3.1 Les spectres infrarouges des monosaccharides à cinq carbones

Le spectre ir de l'arabinose et du xylose entre 4200 et 2000 cm^{-1} est donné sur la fig. 28 et entre 2000-250 cm^{-1} sur la fig. 29. Le spectre du glucose est donné pour fin de comparaison. La différence de hauteur entre le début du spectre du xylose et le point le plus élevé du spectre à 2000 cm^{-1} est causée par la diffusion de l'échantillon. Le tableau 9 regroupe les bandes d'absorption infrarouges du glucose et celles de l'arabinose et du xylose, des monosaccharides à cinq carbones. L'inversion d'un groupement OH sur le carbone C-3 du cycle pyranose crée des perturbations considérables qui sont apparentes sur les spectres ir de ces deux monosaccharides à cinq carbones. La région des OH entre 3400 et 3000 cm^{-1} de même que la région des CH entre 3000 et 2800 cm^{-1} sont notamment très affectées par cette inversion.

Nous avons attribué 29 bandes et 27 bandes respectivement pour l'arabinose et le xylose entre 3600 et 600 cm^{-1} (tableau 9). Au delà de 600 cm^{-1} , les modes de vibrations ne sont pas publiés par les auteurs consultés [52,55-60]. Nous n'avons pas été en mesure d'attribuer plus de 11 modes de vibrations communs aux deux monosaccharides car nous avons limité l'écart (raisonnable) entre deux positions de bandes à moins de 20 cm^{-1} .

Une seule bande a été commune aux deux monosaccharides dans la région du massif d'absorption OH entre 3400 et 3000 cm^{-1} et c'est une bande d'absorption possiblement dûe à une élongation O-H lié. L'arabinose est le seul monosaccharide qui a des bandes OH dans la région de 3500 cm^{-1} et d'après les auteurs consultés [52,55-60], ces deux bandes sont attribuables à des élongations O-H intramoléculaires. C'est une hypothèse possible mais il peut aussi s'agir de combinaisons de bandes ou d'harmoniques. En effet, nous croyons que la bande à 3534 cm^{-1} de l'arabinose est la somme des bandes ir à 2858 cm^{-1} et 674 cm^{-1} de même que la bande ir qui se situe à 3562 cm^{-1} serait la somme des bandes ir à 2892 cm^{-1} et 674 cm^{-1} . Ces deux exemples démontrent la nécessité d'identifier précisément les groupements fonctionnels afin de ne pas les confondre avec d'autres ou avec des molécules d'eau le cas échéant. Cette identification pourrait se faire par calcul de coordonnées normales mais n'a pas été faite dans ce travail.

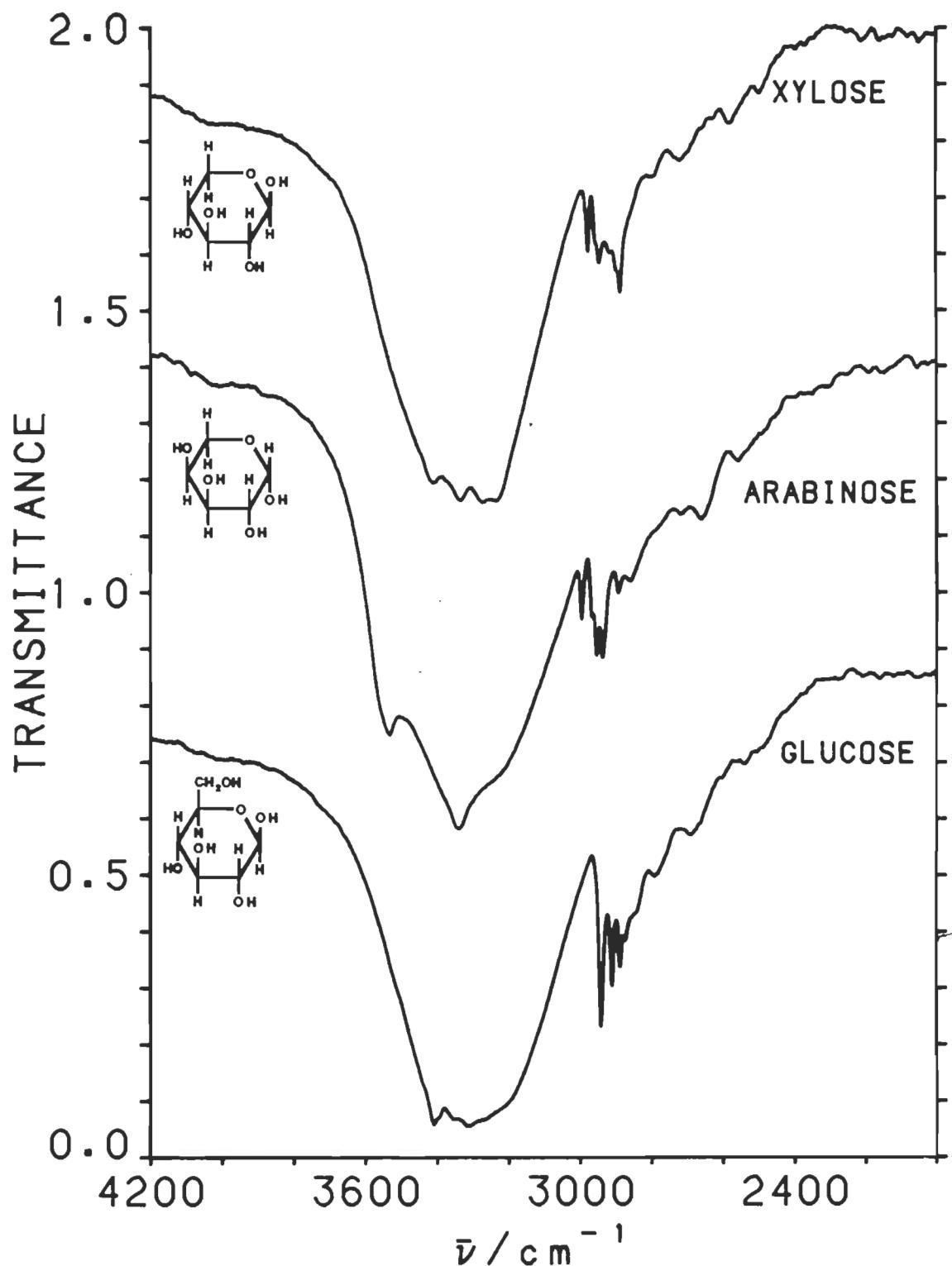


Figure 28. Les spectres ir de l'arabinose, du xylose et du glucose entre 4200 et 2000 cm⁻¹ (spectres déplacés en ordonnée)

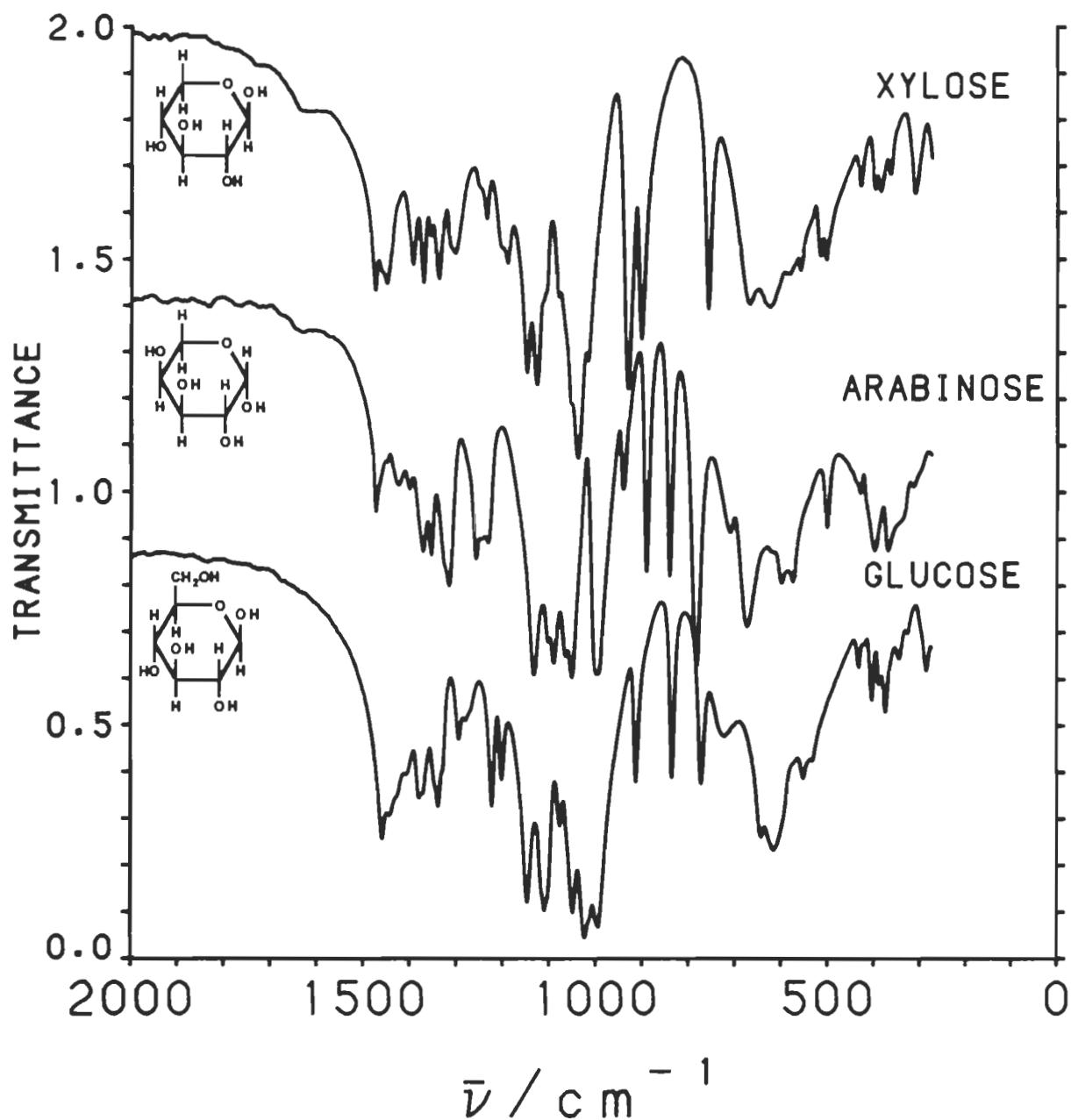


Figure 29. Les spectres ir de l'arabinose, du xylose et du glucose entre 2000 et 250 cm⁻¹ (spectres déplacés en ordonnée)

Tableau 9. Attributions des bandes ir de glucose, d'arabinose et de xylose

Glucose	Arabinose	Xylose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
	3562(ep) 3534(m)		(?) (?)
3410(TF)	3341(TF)	3416(TF) 3335(TF)	O-H élong. H-lié -OH O-H élong. H-lié -OH
3358(TF)			O-H élong. H-lié -OH
3314(TF)			O-H élong. H-lié -OH
3265(TF)	3242(ep)	3277(TF)	O-H élong. H-lié -OH O-H élong. H-lié -OH
		3228(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3190(ep)	2996(m)		O-H élong. C-H élong.
	2959(m)	2979(f)	C-H élong. C-H élong. asym.
2942(m)	2933(m)	2948(f)	C-H élong. asym.
2913(m)			C-H élong. asym.
2885(m)	2892(m) 2858(f)	2889(m)	C-H élong. (méthine) C-H élong. sym.
2840(ep)	1640(tf)	1638(tf)	C-H élong. sym.
1460(m)	1471(m)	1476(f) 1449(f)	(?) C-C-H déf. C-C-H déf.
1434(m)	1427(f)		C-C-H déf. ou C-O-H déf.
1406(f)	1404(f)		(?) (?)
		1397(f)	(?)
1376(m)	1375(m) 1360(m)	1370(f)	(?)
1338(m)		1338(f)	O-H déf. (prim. ou sec.) O-H déf. (prim. ou sec.) ou C-H déf. (méthine)
	1317(m)	1305(f)	O-H déf. (prim. ou sec.)
1294(f)			(?)
1271(f)	1255(m)	1256(ep) 1239(tf)	(?) C-H élong. (hors du plan) ou O-H déf. (prim. ou sec.) ou C-O élong. (?)
1226(m)	1233(m)		C-O élong.

Tableau 9. Attributions des bandes ir de glucose, d'arabinose et de xylose (suite)

Glucose	Arabinose	Xylose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
1199(f)		1197(f)	(?)
1148(F)		1151(m)	C-O élong.
	1133(TF)	1125(m)	C-O élong.
1109(F)			C-O élong. (sec.) ou (6 o-cycle)
	1093(F)		C-O élong. (sec.) ou (cyc.)
1077(m)		1078(m)	C-O élong. (prim. ou sec.) ou (cyc.)
1052(F)	1051(TF)	1039(TF)	C-O élong. (prim. ou sec.) ou (cyc.)
1023(TF)		1011(m)	C-O élong. (prim.) ou (cyc.)
993(F)	997(TF)		C-O élong. (prim.)
	936(f)	930(m)	C-H déf.
912(m)	918(ép)		C-H déf.
	889(m)	899(m)	C-H déf.
835(m)	840(m)		C-H déf.
	782(TF)		C-H déf.
772(m)		757(m)	C-H déf.
729(f)			C-H déf.
	715(m)		C-H déf.
	674(F)	672(m)	C-O-H déf.
645(m)			C-O-H déf.
616(m)		624(m)	C-O-H déf. (?)

Légende:

Élong. = elongation (stretching)

déf. = déformation (bending)

TF = très forte (very strong)

F = forte (strong)

m = médium (medium)

f = faible (weak)

tf = très faible (very weak)

ép = épaulement (shoulder)

sec. = secondaire

prim. = primaire

cyc. = cyclique

(?) = aucune attribution ou attribution inconnue

Les bandes ir dans la région entre 3500 et 3000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupes OH des monosaccharides à cinq carbones. Il y a quatre groupements OH sur le cycle pyranose (fig. 6). Il est impossible d'attribuer les bandes OH aux différents carbones du cycle pyranose. La région qui suscite le plus d'incertitude quant aux modes de vibration est la région du spectre infrarouge comprise entre 1500 et 1000 cm^{-1} (fig. 29). Cette région est très importante à décortiquer car elle constitue une région d'empreinte cristalline pour un composé. Nous n'avons pas été en mesure d'attribuer avec exactitude les modes de vibrations en raison du chevauchement des élongations C-OH primaires et secondaires et des élongations C-O-C des systèmes cycliques. Il est important de caractériser les groupements des saccharides sans eau (à l'état sec) car l'établissement de liaisons hydrogène entre l'eau et le cycle pyranose créeraient des perturbations sur le spectre ir. À ce titre, la bande O-H vers 1640 cm^{-1} fut attribuée par Williams [57] à des traces d'eau dans le KBr. Cette hypothèse est très discutable car dans notre cas, l'eau a peu affecté les spectres de l'arabinose et du glucose (fig. 29). La bande ir un peu plus prononcée sur le spectre du xylose à 1638 cm^{-1} est attribuable à la somme combinée des bandes infrarouges à 899 cm^{-1} et 757 cm^{-1} car le xylose a été conservé au sec comme les autres saccharides.

Les positions des bandes ir attribuées aux monosaccharides d'arabinose et de xylose diffèrent quelque peu (tableau 9) des positions données par Bellamy (tableau 8). La région des OH entre 3500 et 3200 cm^{-1} est similaire à celle de Bellamy mais des différences de fréquences de vibrations sont notées pour la région des CH aliphatiques particulièrement pour le xylose. La région des élongations C-O et des déformations O-H de ces deux saccharides est bien différente de celles de Bellamy. Ce dernier est plus restrictif et ces régions ne se recoupent presque pas sur le spectre ir. Bellamy suggère [51,54] que la région des élongations C-O des alcools s'étend de 1350 à 1260 cm^{-1} . Nous avons englobé cette région pour notre part entre 1233 et 1000 cm^{-1} . Ceci n'est pas exagéré selon plusieurs autres auteurs consultés [52,55-60].

Bellamy suggère [51,54] aucun mode de vibration entre 1260 et 1150 cm^{-1} et ce dernier demeure vague quant à la position des déformations OH. Ce dernier fait l'attribution des bandes ir en compilant les résultats obtenus par d'autres auteurs et certains

facteurs tel l'environnement de la molécule et l'effet du champ cristallin peuvent affectés la position des bandes ir des composés organiques. L'attribution que nous faisons est basée sur une corrélation des bandes de sept composés d'une même famille de composés.

L'agencement des groupes OH sur l'arabinose favorise l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires. En effet l'arabinose possède deux groupements OH qui sont du même côté du cycle pyranose, ce qui n'est pas le cas pour le xylose (fig. 6). Cet agencement des groupes OH produit une bande OH (fig. 28) plus large que celle du xylose. Outre la même formule moléculaire et sensiblement le même agencement des groupes fonctionnels OH, l'arabinose et le xylose sont des monosaccharides très différents en comparant leur spectre (fig. 28 et fig. 29) et leur tableau d'attribution des bandes infrarouges (tableau 9). Plusieurs bandes de l'arabinose se trouvent dédoubler comparativement au xylose. C'est notamment le cas des bandes infrarouges situées entre 3000 et 2900 cm^{-1} , 1300 et 1200 cm^{-1} , 1200 et 1100 cm^{-1} et 600 et 500 cm^{-1} . Ces dédoublements de bandes ir peuvent être occasionnées par l'effet du champ cristallin du solide mais aussi peut être la résultante de bandes occasionnés par des combinaisons de bandes de plus basses fréquences. Le chauffage de ces saccharides durant l'enregistrement de leurs spectres ir et un calcul par coordonnées normales permettraient d'identifier les bandes de structure du saccharide mais ceci n'a pas été fait dans ce travail.

Nous n'avons pas été en mesure de comparer la position des bandes ir de ces deux saccharides avec ceux de la littérature parce que nous n'avons pas trouvé de travaux similaires aux nôtres.

4.3.2 Les spectres infrarouges des monosaccharides à six carbones

Le spectre ir du glucose, du galactose et du mannose entre 4200 et 2000 cm^{-1} est donné sur la fig. 30 et celui entre 2000 et 250 cm^{-1} est donné sur la fig. 31. Ces molécules possèdent tous les mêmes groupements fonctionnels OH et CH. Ces groupes ont des orientations différentes sur le cycle pyranose (fig. 6). Ces changements créent des perturbations

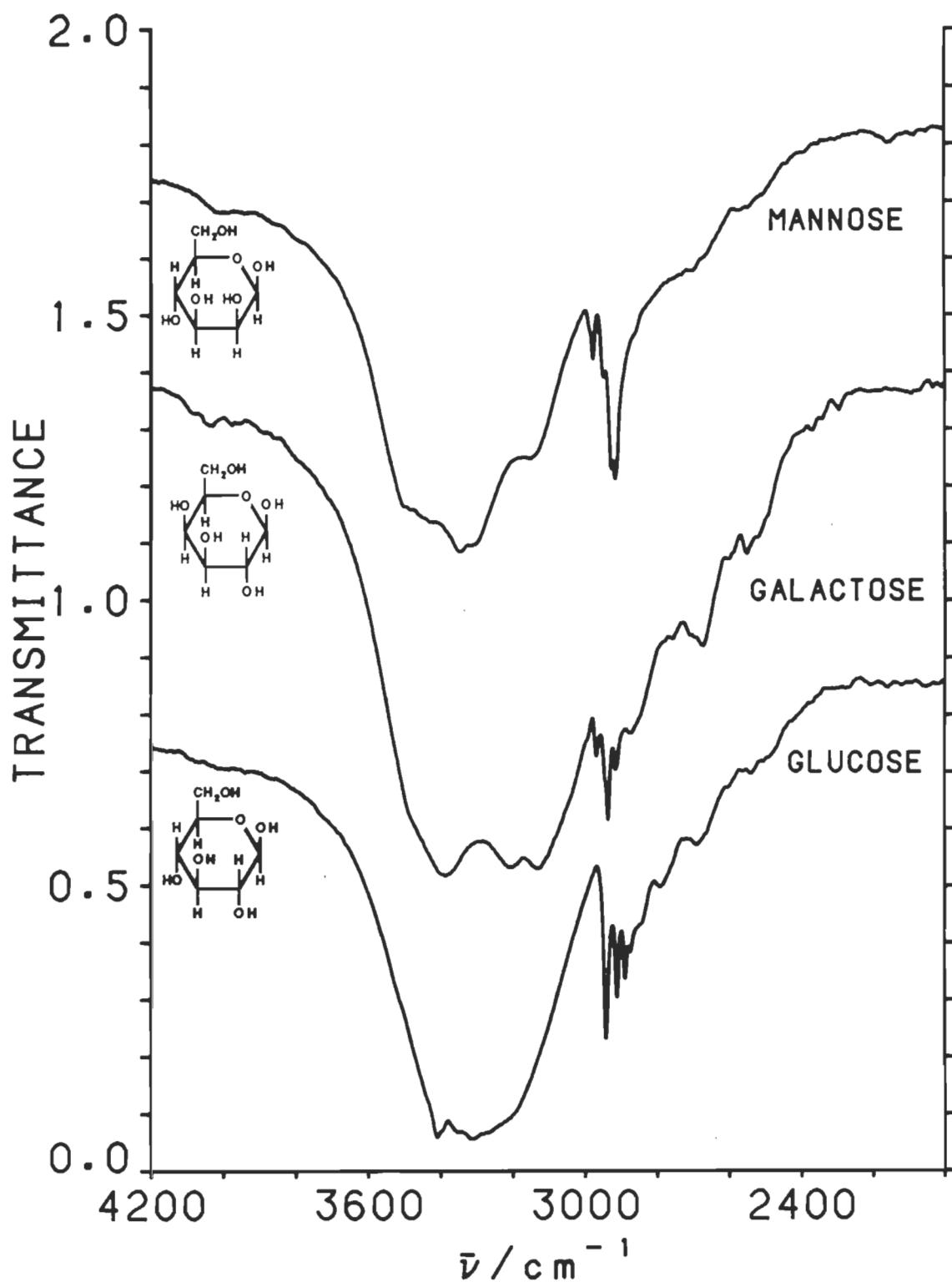


Figure 30. Les spectres ir du glucose, du galactose et du mannose entre 4200 et 2000 cm^{-1}
(spectres déplacés en ordonnée)

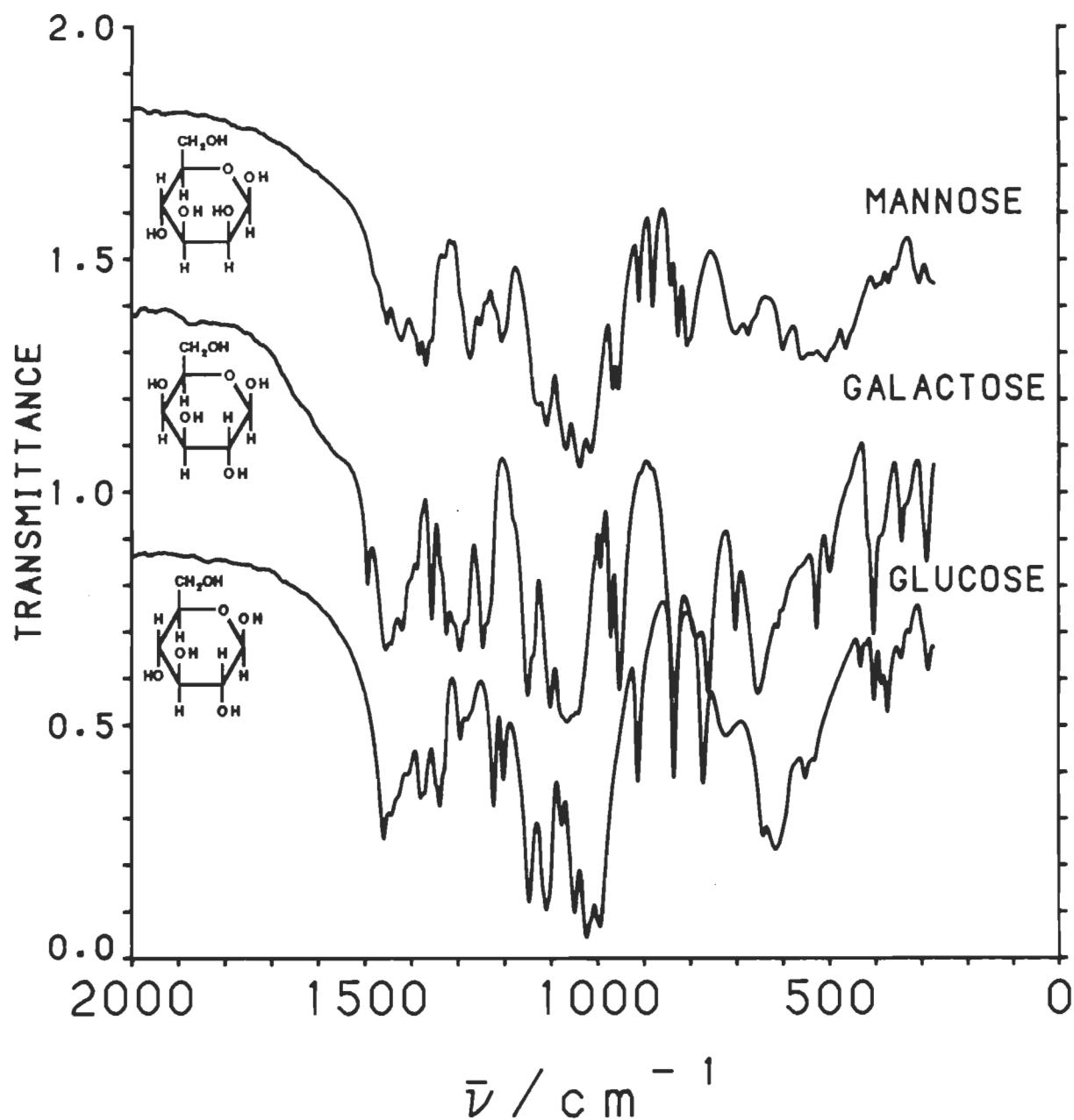


Figure 31. Les spectres ir du glucose, du galactose et du mannose entre 2000 et 250 cm^{-1}
(spectres déplacés en ordonnée)

Tableau 10. Attributions des bandes ir de glucose, de galactose et de mannose

Glucose	Galactose	Mannose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
	3490(ep)	3507(m) 3455(m) 3428(F)	O-H élong. intramol. H-lié -OH O-H élong. intramol. H-lié -OH O-H élong. H-lié -OH
3410(TF)	3392(TF)	3428(F)	O-H élong. H-lié -OH
3358(TF)		3348(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3314(TF)		3300(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3265(TF)	3211(TF)		O-H élong. H-lié -OH
3190(ep)	3131(TF) 2998(ep)	3131(m) 2980(m)	O-H élong. O-H élong. C-H élong. C-H élong.
	2969(m)	2952(m)	C-H élong.
2942(m)	2939(m)		C-H élong. asym.
2913(m)	2909(m)	2919(m)	C-H élong. asym.
2885(m)	2872(m)		C-H élong. (méthine)
2840(ep)		2856(f)	C-H élong. sym.
	1496(f)		C-H élong. sym.
		1483(ep)	(?)
1460(m)	1455(m)	1456(f)	(?)
1434(m)	1420(f)	1425(m)	C-C-H déf. (cisaillement)
1406(f)	1391(tf)	1390(m)	C-C-H déf. ou C-O-H déf.
1376(m)		1374(m)	(?)
	1358(f)	1361(m)	(?)
1338(m)	1327(f)	1325(lf)	O-H déf. (prim. ou sec.)
	1300(m)		O-H déf. (prim. ou sec.)
1294(f)		1275(m)	(?)
1271(f)	1245(m)	1246(f)	O-H déf. (prim. ou sec.)
			C-O élong. ou C-H élong. (hors du plan) ou
1226(m)			C-O-H déf. (prim ou sec)
1199(f)	1188(ep)	1206(m)	C-O élong.
			(?)
			(?)

Tableau 10. Attributions des bandes ir de glucose, de galactose et de mannose (suite)

Glucose	Galactose	Mannose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
1148(F)	1149(m)	1135(m)	C-O élong. C-O élong.
1109(F)	1106(F)	1108(F)	C-O élong. (sec.) ou (6 o-cycle)
1077(m)	1072(TF)	1072(F)	C-O élong. (prim. ou sec.) ou (cyc.)
1052(F)	1041(F)	1040(TF)	C-O élong. (prim.) ou (cyc.)
1023(TF)		1012(F)	C-O élong. (prim.) ou (cyc.)
	997(tf)		C-O élong. (prim.)
993(F)	951(m)	960(m)	(?)
912(m)		910(f)	C-H déf.
		879(f)	C-H déf.
		848(f)	C-H déf.
835(m)	834(m)	832(m)	C-H déf.
		801(m)	C-H déf.
	791(f)		C-H déf.
772(m)	761(m)		C-H déf.
729(f)	704(f)	708(m)	C-H déf.
		672(m)	(?)
645(m)	654(m)		C-O-H déf.
616(m)	605(f)	600(m)	C-O-H déf.
			(?)
			(?)

Légende:

élong. = élongation (stretching)

déf. = déformation (bending)

TF = très forte (very strong)

F = forte (strong)

m = médium (medium)

f = faible (weak)

tf = très faible (very weak)

ép = épaulement (shoulder)

sec. = secondaire

prim. = primaire

cyc. = cyclique

(?) = aucune attribution ou attribution inconnue

et des différences appréciables sur les spectres ir de ces monosaccharides (fig. 30 et 31). Contrairement aux monosaccharides à cinq carbones, le glucose, le galactose et le mannose ont un groupement CH_2OH mobile qui peut former des liaisons hydrogène. Plusieurs auteurs dont Pavia [52] et Bellamy [107] ont noté un déplacement des bandes OH vers les régions de basses fréquences en raison de l'établissement de liaisons hydrogène. Ce groupement mobile CH_2OH et l'agencement des autres OH sur le cycle pyranose affectent d'une façon différente la région des OH entre 3400 et 3000 cm^{-1} (fig. 30). Ainsi nous n'avons pas été capable de jumeler aucune position commune aux trois saccharides dans cette région. Le tableau 10 compare les bandes d'absorption infrarouges du glucose à celles de deux autres monosaccharides à 6 carbones, le galactose et le mannose.

Aucune bande vers 1640 cm^{-1} n'est apparue sur les spectres ir du glucose, du galactose et du mannose (voir tableau 10). Le traitement de lyophilisation subit par les monosaccharides à six carbones a donc été très efficace. Hatakeyama et Nagasaki [70] mentionnent que cette bande s'apparente à une bande d'humidité. William [57] suggère que l'absorption d'humidité interfère aussi dans la région comprise entre 3600 et 3100 cm^{-1} . Le fait qu'aucune bande d'eau n'est visible sur nos spectres ir indique que les perturbations notées précédemment ne sont pas attribuables à la présence d'eau.

La région ir des monosaccharides à six carbones qui suscite le plus d'incertitude est la même que celle des monosaccharides à cinq carbones; c'est la région du spectre ir comprise entre 1500 et 1000 cm^{-1} . Nous parvenons à corrélérer beaucoup plus de bandes dans cette région que les précédents saccharides (avec un écart de moins de 10 cm^{-1}) sans être en mesure d'attribuer avec exactitude les modes de vibration des elongations C-O-H primaires et secondaires et les elongations C-O-C du cycle pyranose. Six bandes sont communes aux trois monosaccharides de glucose, de galactose et de mannose entre 1460 et 1040 cm^{-1} .

La comparaison des positions données dans le tableau 10 avec celles du tableau 8 de Bellamy [51,54] montre les mêmes similitudes et les mêmes différences que celles observées pour l'arabinose et le xylose. La région des elongations OH comprise entre 3400

et 3000 cm^{-1} est semblable à ce que Bellamy propose pour l'intensité et à la position des bandes ir pour le glucose, le galactose et le mannose. La position ainsi que l'intensité des bandes ir que nous avons attribuées aux élongations OH intramoléculaires selon les auteurs consultés [52,55-60] est cependant en dehors de la région (3570 à 3540 cm^{-1}) ir attribuée par Bellamy pour ces élongations.

Nous avons souligné précédemment pour l'arabinose et le xylose que l'environnement du saccharide, la cristallinité du solide, l'effet du champ cristallin et les combinaisons peuvent affecter d'une façon différente la position des bandes ir d'un saccharide à l'autre. Ces facteurs expliquent les différences notées entre les attributions de Bellamy (tableau 8) et les nôtres pour le glucose, le galactose et le mannose.

La position des groupements OH sur le cycle pyranose semble davantage le point commun entre les monosaccharides à cinq et six carbones. En se référant à la fig. 6, on constate du point de vue de la structure que le xylose et le glucose possèdent le même agencement des groupes OH sur le cycle pyranose si on ne considère pas le groupe CH_2OH sur le carbone C-5 du cycle pyranose. Ce point est aussi commun à l'arabinose et au galactose. De plus la position des bandes d'élongations OH et C-O du glucose (6 carbones) et du xylose (5 carbones) correspondent davantage entre elles comparativement à l'arabinose et au xylose. Le galactose et l'arabinose ne montrent pas le même comportement. La différence est attribuable au fait que le groupement mobile CH_2OH du galactose peut interférer avec le groupe OH du carbone C-4 du cycle pyranose. Le développement d'une technique analytique s'avère nécessaire pour poursuivre nos recherches sur la structure de ces saccharides.

4.3.3 Les spectres infrarouges du glucose, du cellobiose et de la cellulose

Le glucose est le monomère de base du cellobiose et de la cellulose (fig. 2). Les spectres de ces saccharides sont représentés entre 4200 et 2000 cm^{-1} sur la fig. 32 et entre 2000 et 250 cm^{-1} sur la fig. 33. Contrairement aux monosaccharides à cinq carbones (voir section 4.3.1) et à six carbones (voir section 4.3.2), la position des bandes ir du glucose, de

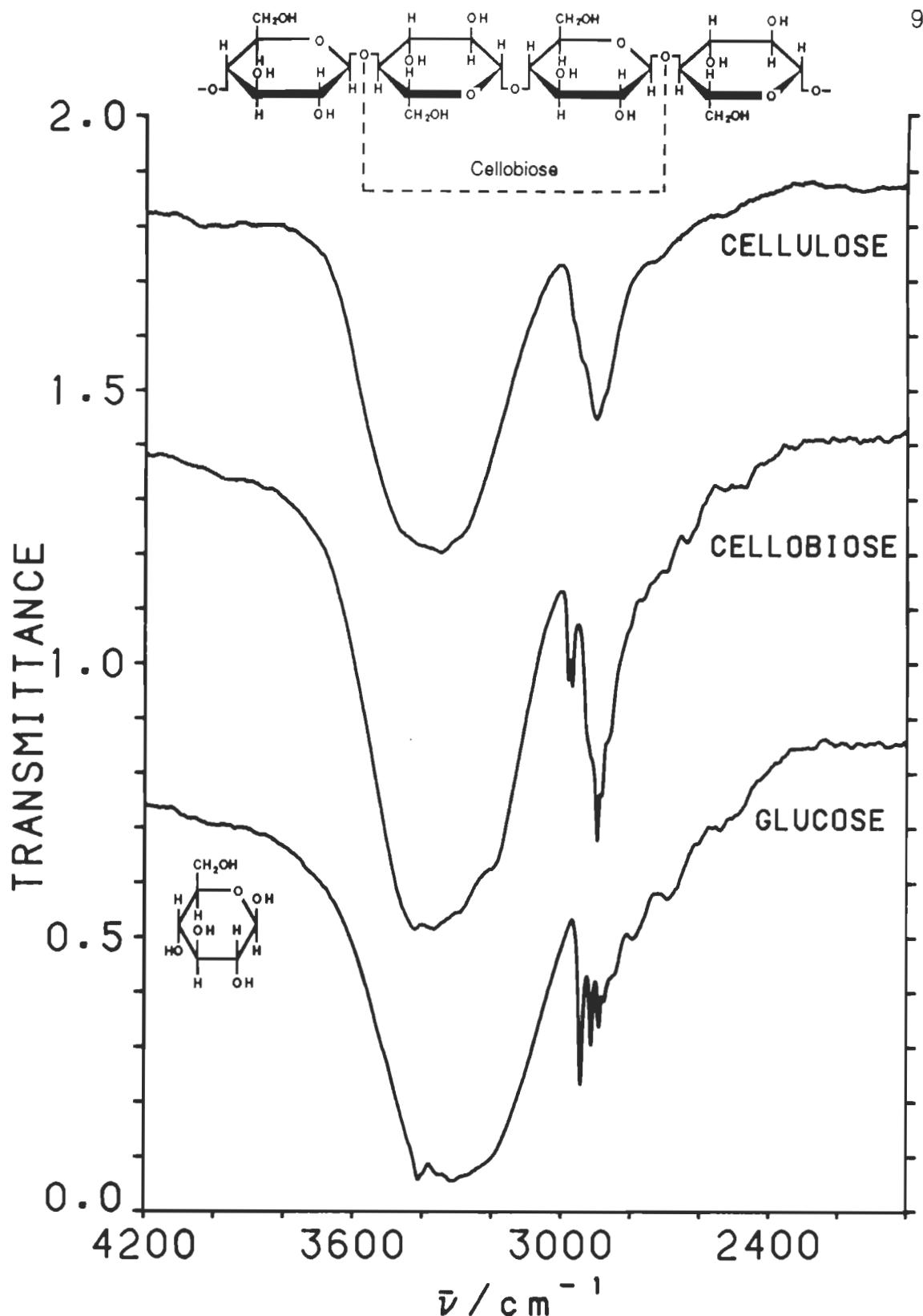


Figure 32. Les spectres ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose monocristalline entre 4200 et 2000 cm⁻¹ (spectres déplacés en ordonnée)

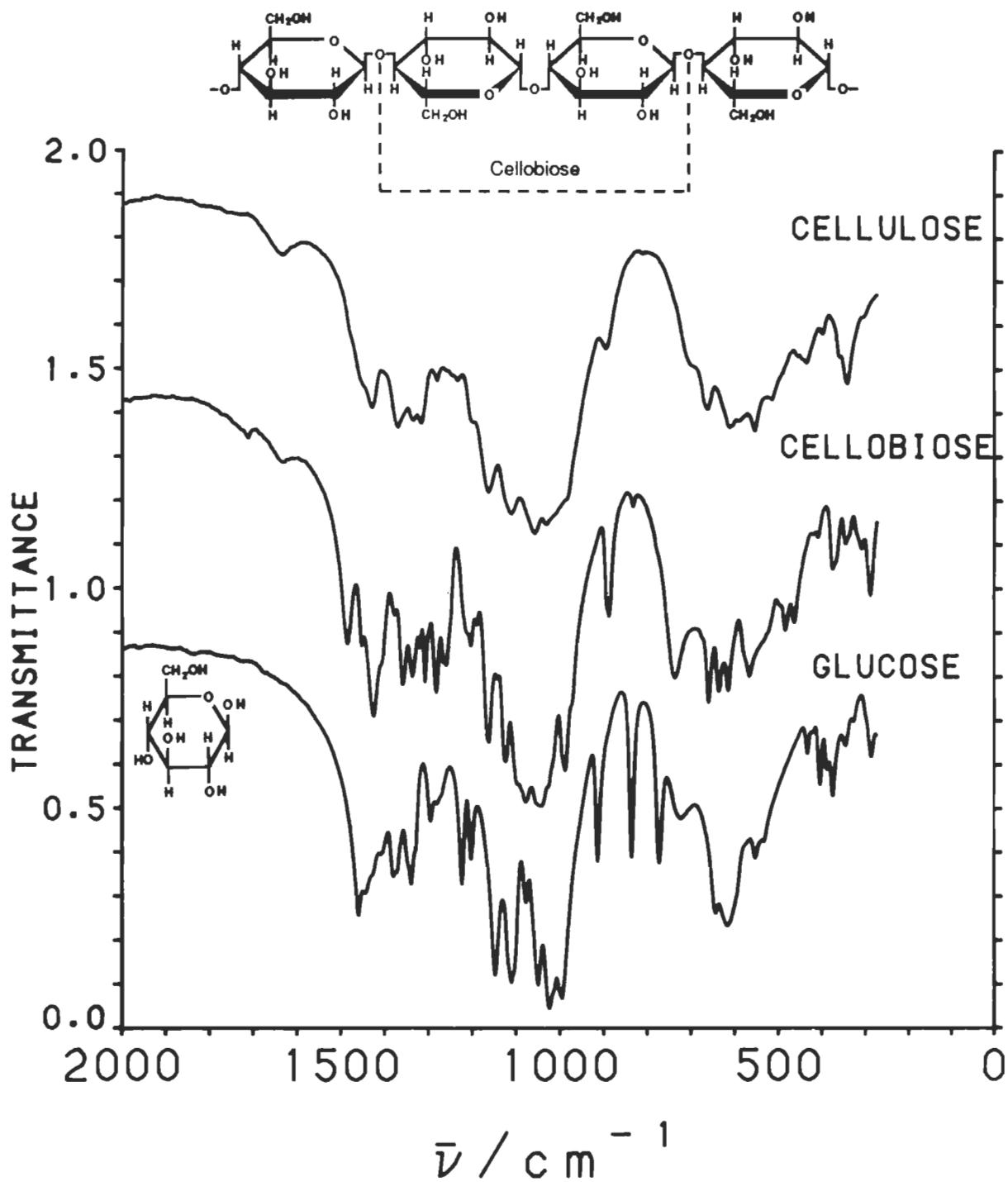


Figure 33. Les spectres ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose monocristalline entre 2000 et 250 cm^{-1} (spectres déplacés en ordonnée)

Tableau 11. Attributions des bandes ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose

Glucose	Cellobiose	Cellulose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
3410(TF)	3426(TF)	3468(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3358(TF)	3368(TF)	3414(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3314(TF)	3328(ép)	3344(TF)	O-H élong. H-lié -OH
3265(TF)	3288(ép)	3271(F)	O-H élong. H-lié -OH
3190(ép)	3187(ép)		O-H élong.
	2995(f)		C-H élong.
2942(m)		2965(f)	C-H élong.
2913(m)	2926(ép)	2942(f)	C-H élong. asym.
2885(m)	2895(m)	2901(m)	C-H élong. (méthine)
2840(ép)	2856(ép)	2865(m)	C-H élong. sym.
	2800(ép)		(?)
	1643(f)	1633(tf)	(?)
	1487(f)	1480(f)	(?)
1460(m)	1454(tf)	1457(m)	C-C-H déf. (cisaillement)
1434(m)	1427(f)	1429(m)	C-C-H déf. ou C-O-H déf.
1406(f)	1404(ép)		(?)
	1383(tf)		(?)
1376(m)	1374(tf)	1373(m)	(?)
	1359(f)		O-H déf. (prim. ou sec.)
1338(m)		1336(m)	O-H déf. (prim. ou sec.) ou C-H élong. (méthine)
	1310(f)	1315(m)	O-H déf. (prim. ou sec.)
1294(f)			(?)
	1284(f)	1280(f)	(?)
1271(f)			(?)
	1258(f)		C-H déf. (hors du plan) ou C-OH élong. (cyc.)
		1238(f)	(?)
1226(m)			C-O élong.
	1213(f)		(?)
		1204(m)	O-H déf. (prim. ou sec.)
1199(f)			(?)
	1165(m)	1165(F)	C-O élong.
1148(F)			C-O élong.

Tableau 11. Attributions des bandes ir du glucose, de la cellobiose et de la cellulose (suite)

Glucose	Cellobiose	Cellulose	Attributions des bandes (modes de vibrations)
1109(F)	1127(m) 1100(m)	1114(F)	C-O élong. (sec.) ou (6 o-cycle) C-O élong. (sec.) ou (cyc.)
1077(m)	1080(F)		C-O élong. (prim. ou sec.) ou (cyc.)
1052(F)	1046(TF)	1059(TF)	C-O élong. (prim. ou sec.) ou (cyc.)
1023(TF)	1018(m)	1028(TF)	C-O élong. (prim.) ou (cyc.)
993(F)	989(m) 964(ép)	984(F)	C-O élong. (prim.) ou C-C-H déf. C-H déf.
912(m)	889(f)	892(f)	C-H déf.
835(m)			C-H déf.
772(m)	739(f)		C-H déf.
729(f)		710(f)	C-H déf.
645(m)	660(f)	664(m)	O-H déf. (hors du plan) O-H déf. (hors du plan)
616(m)	636(f)		(?)
	613(f)	613(m)	(?)

Légende:

élong. = élongation (stretching)

déf. = déformation (bending)

TF = très forte (very strong)

F = forte (strong)

m = médium (medium)

f = faible (weak)

tf = très faible (very weak)

ép = épaulement (shoulder)

sec. = secondaire

prim. = primaire

cyc. = cyclique

(?) = aucune attribution ou attribution inconnue

la cellobiose et de la cellulose se comparent facilement. Des différences sont quant même évidentes comme l'indique le tableau 11. La position des bandes d'elongations OH et C-O varie selon le nombre d'unités de glucose dans un saccharide. La bande d'elongation OH lié à 3410 cm^{-1} du glucose se situe à 3414 cm^{-1} dans le spectre de la cellulose et à 3426 cm^{-1} dans celui de la cellobiose. La bande d'elongation OH lié à 3358 cm^{-1} du glucose se situe à 3344 cm^{-1} dans le spectre de la cellulose et à 3368 cm^{-1} dans celui de la cellobiose. La même situation est observée pour les bandes d'elongations C-O du glucose (1052 et 1023 cm^{-1}), de la cellulose (1059 et 1028 cm^{-1}) et de la cellobiose (1046 et 1018 cm^{-1}).

Hatakeyama et Nagasaki [70] ont remarqué que les saccharides possédant un nombre impair d'unités d'anhydroglucose, tel le glucose, la cellotriose et le cellopentose se démarquent des saccharides possédant un nombre pair d'unités d'anhydroglucose. Selon eux, les spectres ir analogues pour le cellopentose et la cellotriose vers 3400 cm^{-1} suggèrent des similitudes de conformation et d'alignement des liaisons hydrogène entre les chaînes d'anhydroglucose adjacentes. Cette hypothèse est intéressante parce qu'elle permet d'élucider partiellement les différences que nous avons observées précédemment entre le glucose, la cellobiose et la cellulose mais cette hypothèse ne précise pas quels sont les groupements OH du cycle pyranose qui sont impliqués, et s'il est possible de prévoir ce type de comportement. Hatakeyama et Nagasaki [70] ne précisent pas le degré d'anhydricité des saccharides étudiés. Hatakeyama et Yoshida [110] ont aussi observé qu'un nombre pair ou impair d'unités d'anhydroglucose affectait substantiellement l'énergie d'activation du processus de cristallisation, en faisant des mesures en calorimétrie différentielle à balayage.

Le glucose, la cellobiose et la cellulose montrent une bande située à 1375 cm^{-1} . Plusieurs auteurs consultés [52,55-60] n'attribuent pas cette bande. Hatakeyama et Nagasaki [70] attribuent cette bande à une déformation C-H combinée à une déformation O-H. Selon eux, cette contribution reflète les changements de conformation occasionnés par la grande liberté de mouvement des groupes OH suite à la rupture de liaisons hydrogène. Par ailleurs, ces derniers affirment que la bande infrarouge située à 914 cm^{-1} du spectre du glucose, la bande située à 888 cm^{-1} du spectre de la cellobiose et celle située à 893 cm^{-1} du spectre de la cellulose correspondent au mode de vibration du carbone C-1 et des quatre atomes rattachés

à ce carbone. Tul'chinsky et Zurabyan [77] affirment que la région infrarouge située entre 1000 et 800 cm^{-1} est due à la vibration du cycle pyranose des saccharides cycliques. Les hypothèses émises par Hatakeyama et Nagasaki [70] sont possibles mais nous ne pouvons confirmer ou réfuter ces hypothèses en se basant sur le tableau 11. Une étude exhaustive de la structure de ces saccharides par d'autres méthodes notamment l'analyse de coordonnées normales permettrait de calculer la position théorique des bandes ir et de préciser les groupements fonctionnels qui inter�èrent dans le massif d'absorption OH mais cette analyse n'a pas été faite dans ce travail.

La dérivée seconde a été un bon outil analytique pour précisez la position des bandes des spectres obtenus du glucose, de la cellobiose et particulièrement celle de la cellulose monocrystalline dans la région de 3500 à 3100 cm^{-1} où sont observées des épaulements sur le massif d'absorption. L'importance capitale de cet outil analytique est aussi démontrée sur le spectre ir de la cellulose entre 3000 et 2800 cm^{-1} (fig. 34). Pandey [61] et Michell [62] ont aussi constaté l'utilité de la dérivée seconde pour l'interprétation de leurs spectres ir et pour séparer les bandes dans les massifs d'absorption.

La comparaison des positions de bandes ir concernant le glucose, la cellobiose et la cellulose monocrystalline données dans le tableau 11 et les positions des bandes infrarouges du tableau 8 de Bellamy montre les mêmes difficultés que celles notées précédemment pour les saccharides à cinq carbones, l'arabinose et le xylose (tableau 9), et les saccharides à six carbones, le glucose, le galactose et le mannose (tableau 10). Le volume de Bellamy [51,54] est un outil de référence général très valable mais il n'est plus à date (1975) et les particularités structurales de certains composés organiques tel les saccharides ne sont pas décrites. Il faut donc consulter cet ouvrage avec réserve.

Le traitement de lyophilisation subit par le glucose, la cellobiose et la cellulose a été efficace car la bande ir située à 1640 cm^{-1} est peu intense. Cette bande est identifiée par Williams [57] et Hatakeyama [70] comme étant de l'eau absorbée par la cellulose. La présence d'eau dans la cellulose va influencer le massif d'absorption OH situé entre 3400 et 3000 cm^{-1} et biaiser l'interprétation des spectres infrarouges que nous donnons. L'hypo-

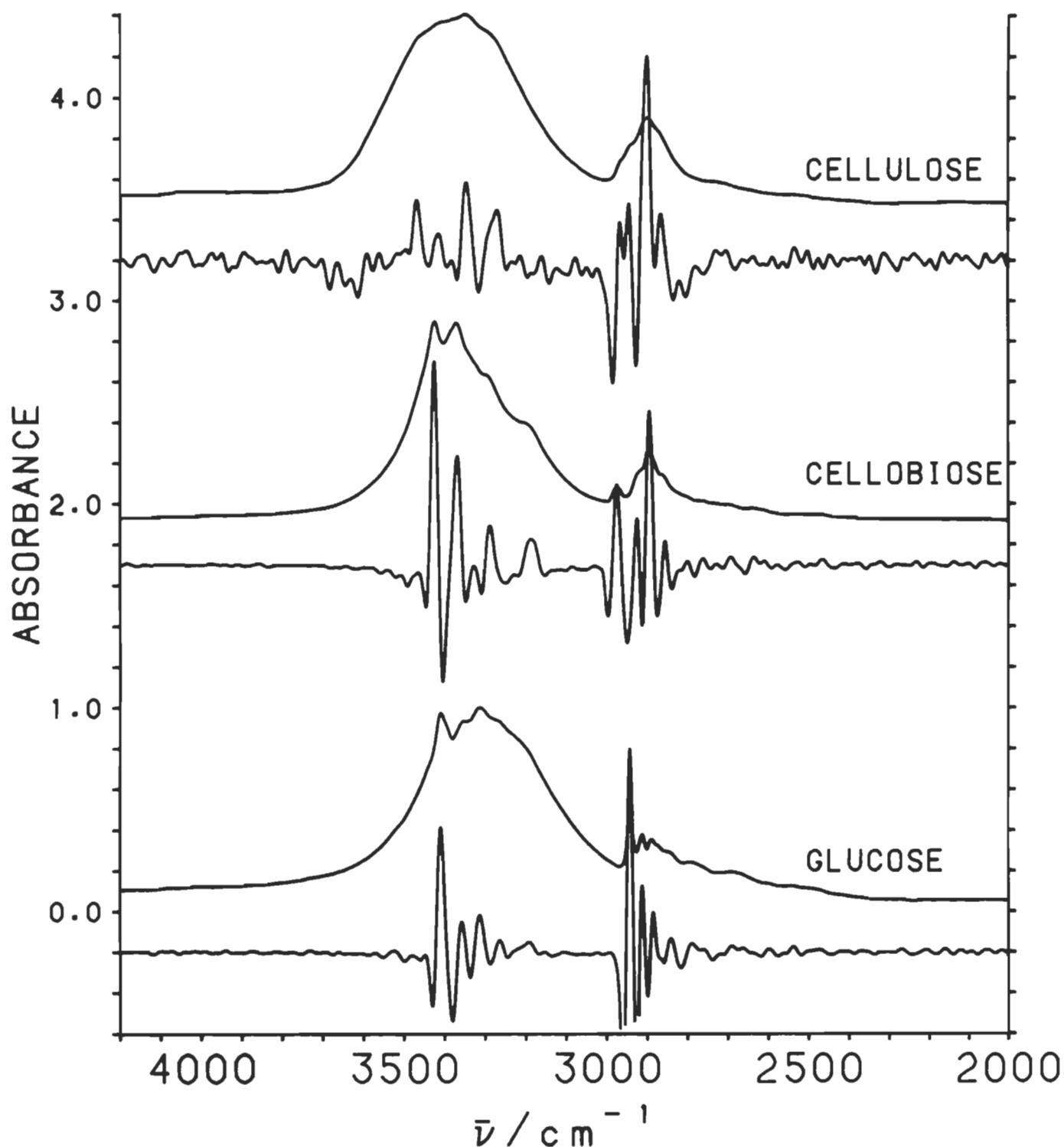


Figure 34. Les spectres ir du glucose, de la cellobiose, de la cellulose monocristalline et leur spectre de dérivée seconde entre 4200 et 2000 cm⁻¹ (spectres déplacés en ordonnée)

thèse émise par Williams [57] et Hatakeyama [70] est possible mais peu probable dans notre cas. La bande que nous observons à 1633 cm^{-1} (fig. 33) est plutôt la résultante de la combinaison des bandes situées à 984 et 664 cm^{-1} .

Plusieurs auteurs [40,44,46,62,70,71,94,108] suggèrent que le massif d'absorption OH de la cellulose entre 3400 et 3000 cm^{-1} est dû aux groupes OH qui sont liés par des liaisons hydrogène dans la cellulose. Michell [62] mentionne que l'effet du couplage des elongations OH crée une multiplication des bandes dans cette région pour des composés où la concentration en groupes OH est plus faible. Il identifie quatre bandes OH pour l' α -D-glucopyranose dans cette région sans préciser leur position. Blackwell [41] rapporte qu'une combinaison variée de liaisons hydrogène sont possibles pour la cellulose et qu'elles doivent être considérées parce que la polarité des chaînes adjacentes de cellulose n'est pas connue. Entre autre, la cellobiose montre plusieurs bandes qui apparaissent sous forme d'épaulement. L'hypothèse avancée par Michell [62] est intéressante pour expliquer que les bandes OH de la cellobiose apparaissent plus sous forme d'épaulement.

Entre 3500 et 3100 cm^{-1} (tableau 11), nous avons attribué cinq bandes d'elongations O-H pour le glucose, cinq bandes pour la cellobiose et quatre bandes pour la cellulose monocristalline. Chacune de ces bandes correspond à la vibration d'un groupe OH ou à la vibration combinée de deux ou de plusieurs groupes OH sur le cycle pyranose (fig. 2). Les spectres de dérivée seconde (fig. 34) de la cellobiose et de la cellulose monocristalline montrent sept bandes et huit bandes respectivement entre 3500 et 3100 cm^{-1} . Plusieurs bandes de dérivée seconde de faible intensité pouvant n'être que du bruit de fond n'ont pas été attribuées dans ce travail. Cependant ces bandes peuvent aussi être des bandes OH car l'intensité des bandes de dérivée seconde n'est pas directement proportionnelle à l'intensité des bandes infrarouges correspondantes (voir section 2.5.3).

Nous avons étudié dans le cadre de ce mémoire de recherche la structure de saccharides anhydres et ce, à la température de la pièce ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Wahba [71], Michell [62] et Hatakeyama [70] ont étudié l'effet de la température sur les bandes d'absorption de quelques saccharides notamment de la cellulose et ont fait certaines observations intéres-

santes. Wahba [71] a remarqué que pour des films de cellulose, le séchage tend à augmenter l'intensité des bandes ir dans les régions de 4000 à 3000 cm^{-1} , de 1640 cm^{-1} et dans la région plus basse que 870 cm^{-1} . Tul'chinsky et al [77] mentionnent que la bande ir à 860 cm^{-1} est due à de l'eau d'hydratation. Cette affirmation de Tul'chinsky et al [77] est discutable. Wahba suggère qu'une augmentation de température crée une plus grande rupture de liens hydrogène dans la cellulose et que par conséquent ceci rend l'eau plus accessible aux chaînes de cellulose. Selon cet auteur [71], cela permet une plus grande liberté de mouvement aux groupes OH. Hatakeyama [70] relate que Zhbakov [109] suggère que les liaisons hydrogène intermoléculaires (3450 à 3100 cm^{-1}) sont plus sensibles aux changements de température que les liaisons hydrogène intramoléculaires (3560 à 3350 cm^{-1}). Les observations de Zhabkov [109] et de Wahba [71] sont intéressantes concernant les liaisons hydrogène intermoléculaires.

Hatakeyama [70] a observé une diminution de l'intensité relative des bandes ir dans la région de 3400 cm^{-1} pour des oligosaccharides soumis à une augmentation de température. Selon cet auteur [70], cette tendance est fréquemment observée pour les vibrations d'elongations OH associées à des liaisons hydrogène et, ceci indique une diminution des liaisons hydrogène intermoléculaires. Cet auteur note que pour le glucose, le cellobiose et la cellulose, aux températures de -178 °C, 28 °C et 147 °C il se produit un déplacement de certaines bandes ir vers les hautes fréquences et la disparition de certaines autres avec l'augmentation de température. L'augmentation du nombre de bandes OH dans la région de 3400 cm^{-1} pour le glucose soumis à une température de -180 °C a aussi été constaté par Michell [62]. Ce dernier souligne que les difficultés qu'engendrent les massifs d'absorption ir (larges chevauchements de bandes) peuvent être diminuées en mesurant leur spectre ir à basses températures.

Hatakeyama [70] avance l'hypothèse que le déplacement des bandes lors du refroidissement est causé par une restriction du mouvement des éléments de structure des oligosaccharides, ce qui indique selon lui une augmentation des liens intermoléculaires. Par ailleurs, il ajoute que les bandes d'absorption des liaisons intermoléculaires du D-glucose, de la cellotriose et du cellopentose se déplacent en grande partie comme celles de la cello-

biose et de la cellotétriose. Ce fait indique selon Hatakeyama une plus grande mobilité des éléments de structure des composés, et que les structures cristallines de la cellobiose et de la cellotétriose sont plus stables aux changements de température.

À 28 °C, Hatakeyama [70] identifie deux bandes pour la cellobiose dans le massif d'absorption OH, l'une à 3365 (3368) cm^{-1} et l'autre à 3420 (3426) cm^{-1} . Il attribue la bande à 3365 cm^{-1} à une liaison OH intermoléculaire (il ne spécifie pas le type de OH pour la deuxième bande). Pour la cellulose, Hatakeyama identifie deux bandes OH, l'une à 3410 (3414) cm^{-1} et l'autre à 3445 (3468) cm^{-1} (il ne spécifie pas à quel carbone est rattaché le groupe OH). La position des bandes ir que nous avons obtenus pour les mêmes saccharides (tableau 11) est donnée entre parenthèses et est comparable aux valeurs de Hatakeyama [70]. La différence de position observée entre les bandes de Hatakeyama et les nôtres sont dues à l'utilisation de la dérivée seconde et à la température d'enregistrement des spectres de ces saccharides.

Les observations et les hypothèses soulignées par Michell [62], Hatakeyama [70] et Wahba [71] démontrent que l'étude des groupements OH des saccharides, tel la cellulose, est très complexe et que plusieurs facteurs sont à considérer. Par contre ces auteurs n'ont montré qu'une partie de la dynamique des phénomènes qui se produisent dans le massif d'absorption OH des oligosaccharides. Nous avons étudié la structure des monosaccharides du papier et celle de la cellulose (en absence d'eau) entre 4200 et 250 cm^{-1} et noté toutes les bandes du spectre ir contrairement à ces auteurs afin d'étudier d'une façon exhaustive, les interactions entre les différents groupements fonctionnels. La région des OH est perturbée par l'établissement de liaisons hydrogène et par la température mais d'autres régions du spectre peuvent aussi être affectées (1500-1000 cm^{-1}). Par ailleurs, la structure fine du glucose, de la cellobiose, de la cellulose et des autres saccharides du papier n'est pas totalement connue et des incertitudes persistent encore [42]. Une étude exhaustive de la structure de ces saccharides par coordonnées normales [112] permettrait de définir la structure de ces saccharides mais ceci n'a pas été fait dans ce travail.

4.3.4 La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature.

Le tableau 12 compare les résultats de notre étude de la cellulose monocristalline avec ceux d'autres auteurs [41,62,105]. La position des bandes infrarouges de O'Brien [105] obtenues par spectroscopie ATR concordent avec les nôtres de même que celles de Blackwell [41] et de Michell [62]. Une variation de la position des bandes infrarouges a été constatée avec le type de cellulose étudiée par chaque auteur. Notre étude a porté sur la cellulose monocristalline. Michell [62] a étudié la cellulose I, Blackwell [41] a étudié la cellulose I " Valonia " et O'Brien [105] a étudié la cellulose (reconstituée) d'une fibre brute. Nous avons identifié plus de bandes que ces auteurs.

Les différences observées sur le tableau 12 suggèrent trois possibilités. La première est que la température d'enregistrement des spectres, le traitement et l'état des celluloses avant l'analyse n'étaient pas identiques; certaines celluloses étaient peut-être hydratées (Michell, Blackwell et O'Brien ne le spécifient pas). La deuxième repose sur la technique utilisée pour déterminer la position des bandes ir (la dérivée seconde dans notre cas et celui de Michell). Il faut souligner que la dérivée seconde n'influence pas la position réelle des bandes sur le spectre ir, cette technique permet de séparer les composantes dans les massifs et de localiser les sommets. La troisième propose un arrangement différent de la maille cristalline de la cellulose. Le quatrième est qu'il s'agit de la même espèce de cellulose mais les cristallites (mailles élémentaires) ont des orientations différentes suivant l'origine du matériau [31].

Le tableau 13 compare les spectres dans la région des CH de l' α -glucose et β -glucose de Michell [62] avec celui que nous avons obtenu. Le changement de position d'un OH sur le cycle pyranose produit un spectre très différent d'une forme à l'autre. Aucune bande n'est commune aux trois conformères de glucose. Le glucose que nous avons utilisé est un mélange 50 % des formes α et β et les positions que nous obtenons se situe entre les positions de ces deux formes.

Tableau 12. Attributions des bandes ir de la cellulose

Michell (1)	Blackwell (2)	O'Brien (3)	Ce travail (4)	Attributions des bandes (modes de vibrations)
3460			3468(TF)	O-H élong. (1) lié (4)
3443	3408(f) 3376(f)	3400	3414(TF)	O-H élong. (1) O-H élong. H-lié -OH (3,4) (?) (2)
3362				O-H élong. (1)
3352	3347(TF)		3344(TF)	O-H élong. (1) H-lié -OH (4)
3312	3306(f)			O-H élong. (1,2)
3284				O-H élong. (1)
3261	3271(m)		3271(F)	O-H élong. (1) H-lié -OH (4)
3222	3238(m)			O-H élong. (1)
2966	2966(f)		2965(f)	C-H élong. (1,2)
2958				C-H élong. (1)
2947	2942(f)		2942(f)	C-H élong. (1) asym. (2,4)
2919	2919(tf)			C-H élong. (1)
2911	2911(lf)			C-H élong. (1,2)
2894	2894(m)	2900	2901(m)	C-H élong. (1,2,3), (methine)(4)
2872	2866(f)		2865(m)	C-H élong. (1,2) sym. (4)
2850	2853(lf)		1633(tf)	CH ₂ élong. (1) sym. (2) (?) (4)
		1625		C=C (3)
	1482(f)		1480(f)	C-O-H déf. (2)
	1455(f)		1457(m)	C-O-H déf. (2), C-C-H déf. (cisaillement) (4)
	1426(m)	1420	1429(m)	CH ₂ déf. (2,3,4), C-O-H déf. (4)
	1405(f)			C-O-H, C-C-H déf. (2)
	1372(m)		1373(m)	(?) (4)
	1360(f)	1360		O-H déf. (3)
	1357(m)			C-C-H déf. (2)
	1334(m)	1340	1336(m)	C-H déf. (2,4), O-H déf. (3,4) (prim. ou sec.) (4)
	1315(m)	1320	1315(m)	CH ₂ balancement (3), O-H déf. (prim. ou sec.) (4)
	1297(f)			

(1): de la réf. [62].

(2): de la réf. [41]

(3): de la réf. [105]

Tableau 12. Attributions des bandes ir de la cellulose (suite)

Michell (1)	Blackwell (2)	O'Brien (3)	Ce travail (4)	Attributions des bandes (modes de vibrations)
	1280(m)		1280(f)	CH ₂ -O-H déf. (2), O-H déf. (prim. ou sec.) (4)
	1270(f)			C-C-H déf. (2)
	1249(f)			C-O-H déf. (2)
	1233(f)		1238(f)	CH ₂ et C-O-H déf. (2), O-H déf. (3,4) (prim. ou sec.) (4)
	1205(f)	1205(sh)	1204(m)	C-O élong. (4), asym .(3), cyc. (3)
	1163(F)	1165	1165(F)	
	1148(f)			C-O élong. (sec.) ou cyc.(6 o-cycle) (4)
	1130(f)			C-O-H déf. (2)
	1112(F)		1114(F)	C-C-H déf. (2), C-O élong. (3) (prim. ou sec.) (4)
	1090(tf)			C-O-H déf. (2), C-O élong. (prim.) ou (cyc.) (4)
	1060(TF)	1055	1059(TF)	
	1035(TF)		1028(TF)	
	1011(m)			C-H déf. (4)
	1000(f)			CH ₂ et C-O-H déf. (2), C ₁ group frequency (3), C-H déf. (4)
	984(f)		984(F)	
	893(tf)	897	892(f)	
		818		
		780		
	750(f)			C-H déf. (4)
	710(f)		710(f)	O-H déf. (hors du plan) (3,4)
	668(m)	665	664(m)	
	624(m)			
	618(f)		613(m)	

(1): de la réf. [62].

(2): de la réf. [41]

(3): de la réf. [105]

Pour établir des comparaisons valables entre les saccharides étudiés et ceux étudiés par d'autres auteurs, il faudrait que les conditions expérimentales de ces auteurs [41,62,105] soient spécifiées et que la prise des mesures soit rigoureuse car de nombreux facteurs telles la température, la teneur en eau des saccharides et la méthode d'affinement des bandes peuvent être responsables à eux seules des différences notées entre les divers saccharides. Par ailleurs, c'est par une étude exhaustive de la structure des saccharides du papier qu'il sera possible d'attribuer d'une façon non-équivoque, le mode de vibration de chaque groupement fonctionnel des composants du papier afin de ne pas les confondre avec les groupements OH de l'eau, lorsque viendra le temps d'identifier les longueurs d'ondes infrarouges les plus efficaces pour sécher le papier.

Tableau 13. Attributions des bandes ir CH de glucose.

Michell α-glucose (1)	Michell β-glucose (2)	Ce travail glucose (3)	Attributions des bandes (modes de vibrations) Région des CH aliphatiques
2970	2975		CH élong. (2)
2965	2964		CH élong. (1)
	2952		CH élong. (1,2)
2947		2942(m)	CH élong. (2)
			CH élong. (1)
2938	2934		C-H élong. asym. (3)
			CH élong. (1)
2928	2918		CH élong. (2)
			CH élong. (1)
			CH élong. (2)
2911		2913(m)	C-H élong. asym. (3)
2904	2904		CH élong. (1)
2893			CH élong. (1,2)
			CH élong. (1)
2880	2881	2885(m)	C-H élong. (methine) (3)
			CH élong. (1,2)
			C-H élong. sym. (3)
		2840(ep)	

(1): de la réf. [62].

(2): de la réf. [62]

CHAPITRE 5. CONCLUSION

L'étude faite avec les méthodes d'analyse de spectroscopie infrarouge et de calorimétrie différentielle nous ont permis d'obtenir beaucoup d'informations et de résultats. L'interprétation de certains résultats demeurent difficiles en raison de plusieurs facteurs, notamment l'état cristallin des échantillons pour la méthode de spectroscopie infrarouge et le blanchiment des pâtes pour la méthode de calorimétrie différentielle à balayage.

Nous avons étudié les groupements fonctionnels de la cellulose et des hémicelluloses par spectroscopie ir. Cette méthode s'est révélée efficace malgré le fait que le massif d'absorption OH contient plusieurs bandes dont l'attribution à un carbone spécifique du cycle pyranose n'a pas été possible. Le traitement pour assécher les échantillons et les précautions prises au cours de l'enregistrement des spectres ont été efficaces pour conserver les échantillons le plus sec possible. Les tableaux d'attributions des bandes ir des saccharides fournissent une base de données essentielle pour l'étude du séchage par infrarouge. Ils serviront de points de comparaisons lors de la répétition des mêmes mesures avec des échantillons hydratés et des échantillons de pâtes.

La localisation de la position des bandes sur les spectres s'est faite par l'utilisation de la dérivée seconde. Cette méthode d'affinement des bandes ir fait ressortir les composantes dans les massifs d'absorption notamment dans la région de 3300 cm^{-1} où l'absorption intense est due à l'absorption des nombreux groupements OH. Cette méthode serait utile pour localiser les bandes d'eau pour les échantillons hydratés de cellulose et du papier. Les bandes dans la région de 1500 à 1000 cm^{-1} sont difficiles à identifier à cause du grand nombre de composantes et de l'état cristallin des échantillons qui occasionnent une multiplication des composantes, et par le fait que le calcul des fréquences de vibrations par la méthode de coordonnées normales n'a pas été fait.

Les travaux de recherche de Blackwell et Gardner [40] ont montré que le calcul des fréquences de vibrations par coordonnées normales est un outil précieux pour calculer les fréquences de vibrations. Cette méthode est utile pour tous les composés comme l'a montré Caron dans son mémoire de maîtrise [112]. Une difficulté de la méthode de spectroscopie infrarouge est l'échantillonnage. En effet, les échantillons doivent être supportés par un matériau qui n'absorbe pas dans la gamme spectrale étudiée. La méthode de pastillage avec le KBr est un compromis entre le coût, la facilité d'utilisation et la reproductibilité des résultats.

Nous avons démontré par calorimétrie différentielle à balayage que les monosaccharides (excepté le mannose) et les pâtes kraft et PCTM étudiées sont stables thermiquement dans l'intervalle de température entre 50 et 130 °C. Le mannose est stable jusqu'à 110 °C. La température de fusion/décomposition de ces composés se trouve au delà de cette intervalle de température. Aucune transition de phase n'a été observée sur les thermogrammes des monosaccharides, des celluloses et des pâtes kraft et PCTM entre 50 °C et le point de fusion de ces composés. Une faible déformation vers 80 °C a été observée sur les thermogrammes de la cellulose alpha et sur les pâtes kraft et PCTM. Cette déformation est attribuable à une perte d'eau superficielle du composé (eau externe) et non à un réel pic de déshydratation car ce pic est présent sur les échantillons secs et les échantillons hydratés. Une modification a été constatée au niveau de la forme, de la position et de l'intensité du pic de fusion/décomposition des composés hydratés. La déshydratation des ces composés n'est survenue qu'à la fusion/décomposition du composé. Nous n'avons pas été en mesure d'observer les pertes d'eau libre et d'eau liée avant la fusion/décomposition des composés étudiés.

La calorimétrie différentielle à balayage a permis d'observer l'influence de l'eau sur la stabilité thermique des échantillons de papier et sur les monosaccharides. L'eau augmente la température de décomposition de la cellulose lorsque celle-ci a été soumise à un traitement d'hydratation.

L'utilité de la calorimétrie différentielle à balayage a été de montrer que les saccharides étudiés demeurent stables jusqu'à leur fusion et qu'il sera possible de chauffer

les échantillons de papier et de prendre des spectres infrarouges pour étudier leur comportement car il ne survient pas de transition de phase notamment pour la cellulose entre 50 et 110 °C lors du chauffage. Les résultats obtenus avec les pâtes blanchies sont préliminaires et montrent que le blanchiment est une opération qui altère la structure de la cellulose. Il faudrait continuer cette étude qui est essentielle pour connaître la stabilité thermique des pâtes.

Malgré certaines difficultés pour l'analyse des spectres et des thermogrammes, nous avons montré que la spectroscopie infrarouge représente une bonne méthode d'analyse qui pourra servir à évaluer l'efficacité du chauffage sur le papier. Cette technique d'analyse sera utile pour identifier les bandes d'absorption infrarouges caractéristiques de l'eau et constater la variation de l'intensité des bandes de cette substance en fonction de la stratégie de chauffage utilisée.

La suite du projet

Cette étude ouvre la voie à une série d'autres expériences notamment avec des pâtes. Mais avant, il serait préférable de reprendre des spectres infrarouges des mêmes saccharides soumis à divers taux d'humidité. En soustrayant les spectres obtenus avec ceux déjà enregistrés dans des conditions anhydres, on pourrait possiblement connaître les bandes infrarouges typiques de l'eau. Il faudrait voir par la suite si ces bandes OH correspondent à des bandes d'eau liée, des bandes d'eau libre, des bandes d'eau de structure ou à d'autres types de bandes (ex: eau hygroscopique) plus complexes. La cellulose monocristalline est très stable aux contraintes (chimiques, thermiques etc.) et est une bonne substance de référence dans l'étude des pâtes et des papiers.

La calorimétrie différentielle à balayage a montré que les échantillons de saccharides demeuraient stables sans subir de changement de transition jusqu'à leur fusion. Ceci est un point important pour la suite du projet. Nous pourrons étudier les saccharides à l'aide de la spectroscopie infrarouge en les chauffant dans une cellule spéciale (enceinte fermée) et en prenant des spectres ir à différentes températures.

L'utilisation de la méthode d'échantillonnage par reflexion interne (ATR) en spectroscopie infrarouge est une méthode intéressante pour la suite du projet car elle permettrait d'étudier les échantillons sans utiliser le KBr. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) faciliterait la prise des données des échantillons.

Il serait utile pour le projet d'adapter le programme existant d'analyse de coordonnées normales et de calcul des intensités vibrationnelles [112] afin de prévoir les modes de vibrations des saccharides du papier et d'évaluer les couplages de bandes. Un poste de travail adapté au traitement des données spectroscopiques serait un atout qui faciliterait l'étude des saccharides en permettant de faire rapidement l'analyse numérique et la modélisation moléculaire de ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

1. Smook, G.A., *Manuel du technicien en pâtes et papiers*, Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-ACPP), traduit par J.-M. Côté et Coll., Trois-Rivières, 1989, pp. 2-3.
2. Bélanger, G., *Le papier, procédés et matériel*, Linguatech, Collection Langues et spécialités, 1982, pp. 17-18.
3. Lamothe, J.-P., *Séchage*, ACPP, 1990, pp. 19-20.
4. Bonin, J., *Les machines à papier*, Cégep de Trois-Rivières, 1988, p. 216.
5. Bonin, J., *Les machines à papier*, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 171-172.
6. Lamothe, J.-P., *Séchage*, ACPP, 1990, p. 58.
7. De Choudens, C., Vallette, P., *Le bois, la pâte, le papier*, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, p. 117.
8. De Choudens, C., Vallette, P., *Le bois, la pâte, le papier*, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, p. 122.
9. Bonin, J., *Les machines à papier*, Cégep de Trois-Rivières, 1988, p. 203.
10. Lamothe, J.-P., *Séchage*, ACPP, 1990, pp. 84-93.
11. Bonin, J., *Les machines à papier*, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 211-214
12. Bonin, J., *Les machines à papier*, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 214-216.
13. Smook, G.A., *Manuel du technicien en pâtes et papiers*, Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-ACPP), traduit par J.-M. Côté et Coll., Trois-Rivières, 1989, p. 320.
14. Biau, D., *Le chauffage par infrarouge électrique*, Théorie - Technologie, Électricité de France, Département Applications de l'électricité et Environnement, France, p. 3.
15. Roblot, B., *Papier, Carton et Cellulose*, 33 (1984) 49-50.
16. Biau, D., *Le chauffage par infrarouge électrique*, Théorie - Technologie, Électricité de France, Départ. Applications de l'électricité et Environnement, France, pp. 8-9.

17. Wolfe, W.L. (Ed), *Handbook of military infrared technology*, Office of Naval Research, Departement of the Navy, Washington, 1965, p. 10.
18. Ratnani, K., *Informa-tech*, Développement et assistance technologique de Gaz Métropolitain, 3 (1988) 1-4.
19. Bonin, J., Les machines à papier, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 216-217.
20. Jay, R., Payen, M., Les réponses de l'électricité à la papeterie, Électricité de France (rapport interne), Grenoble, 1988, pp. 10-11.
21. Atkins, P.W., *Chimie physique*, Oxford University Press, traduit par G. Chambaud, Vuibert, 1982, pp. 702-703.
22. Lamothe, J.-P., Séchage, ACPP, 1990, pp. 92-93.
23. Lapointe, R.E., *Précis de chimie de la cellulose*, Cégep de Trois-Rivières, 1989, pp. 31-32.
24. Weast, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 1983.
25. Bonin, J., Les machines à papier, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 142-143.
26. Bonin, J., Les machines à papier, Cégep de Trois-Rivières, 1988, pp. 221-222.
27. Smook, G.A., *Manuel du technicien en pâtes et papiers*, Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-ACPP), traduit par J.-M. Côté et Coll., Trois-Rivières, 1989, pp. 8-9.
28. Clark, J., *Pulp technology and treatment for paper*, Miller Freeman Publications, San Francisco, 1978, pp. 110-113.
29. Lapointe, R.E., *Précis de chimie de la cellulose*, Cégep de Trois-Rivières, 1989, pp. 31-33.
30. Smook, G.A., *Manuel du technicien en pâtes et papiers*, Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-ACPP), traduit par J.-M. Côté et Coll., Trois-Rivières, 1989, pp. 6-7.
31. De Choudens, C., Vallette, P., *Le bois, la pâte, le papier*, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, pp. 20-22.
32. De Choudens, C., Vallette, P., *Le bois, la pâte, le papier*, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, pp. 84-85.

33. Lapointe, R.E., Précis de chimie de la cellulose, Cégep de Trois-Rivières, 1989, pp. 77-78.
34. Maréchal, Y., *La Recherche*, 20 (1989) 482-489.
35. Pauling, L., The nature of chemical bond, Cornell University Press, New York, 1960, pp. 460-470.
36. Clark, J., Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman Publications, San Francisco, 1978, pp. 41-42.
37. Cotterill, R., The Cambridge Guide to the Material World, Cambridge University Press, London, 1982, pp. 87-91.
38. Smook, G.A., Manuel du technicien en pâtes et papiers, Joint Textbook Committee of the Paper Industry (TAPPI-ACPP), traduit par J.-M. Côté et Coll., Trois-Rivières, 1989, pp. 291-292.
39. De Choudens, C., Vallette, P., Le bois, la pâte, le papier, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, pp. 115-116.
40. Gardner, K.H., Blackwell, J., *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 1145-1153.
41. Blackwell, J., *ACS Symp. Ser.*, no 48 (1976) 206-218.
42. Nevell, T.P., Zeronian, S.H. (Ed.), Cellulose Chemistry and its applications, Ellis Horwood, Chichester, 1987, pp. 34-35.
43. Sarko, A., *Appl. Polym. Sym.*, 28 (1976) 728-729.
44. Zhbankov, R.G. Infrared Spectra of Cellulose and its Derivatives, Consultants Bureau, Plenum Publishing Corp., New York, 1966, pp. 169-170.
45. Tabb, D., Kremer, R.D., *Am. Lab.*, Feb (1990) 136-143.
46. Atalla, R.H., *IPC tech. Paper Ser.*, no 22 (1987) 112-115.
47. Clark, J., Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman Publications, San Francisco, 1978, pp. 138-139.
48. Clark, J., Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman Publications, San Francisco, 1978, pp. 146-147.
49. De Choudens, C., Vallette, P., Le bois, la pâte, le papier, Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, France, 1987, pp. 78-79.
50. Lapointe, R.E., Précis de chimie de la cellulose, Cégep de Trois-Rivières, 1989, pp. 33-34.

51. Bellamy, L.J., The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London, 1975, pp. 111-112.
52. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Introduction to Spectroscopy, Saunders College Publ., Philadelphia, 1979, pp. 43-44.
53. Coblenz, Investigations of infra-red Spectra, Carnegie Institute Washington, Part 1, 1905.
54. Bellamy, L.J., The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London, 1975, pp. 13-14.
55. Conley, R.T., Infrared Spectroscopy, Allyn and Bacon, Boston, 1972, pp. 98-141.
56. Maas, J.H. Basic Infrared Spectroscopy, Heyden & Son Ltd., London, 1972, pp. 91-105.
57. Williams, D.H., Spectroscopic methods in organic chemistry, McGraw Hill, London, 1980, pp. 42-65.
58. Parikh, V.M., Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Addison-Wesley Publ., Massachusetts, 1974, pp. 243-247.
59. Lambert, J.B., Shurvell, H.F., Introduction to Organic Spectroscopy, Macmillan Publ., New York, 1987, pp. 141-209.
60. Silverstein, R.M., Basseler, G.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 96-97.
61. Pandey, S.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (1987) 1199-1208.
62. Michell, A.J., *Carbohydr. Res.*, 173 (1988) 185-195.
63. Jones, D.W. (Ed.), Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers, Academic Press Inc., London, 1976, pp. 55-75.
64. Keighley, J.H., In Jones, D.W. (Ed.), Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers, Academic Press Inc., London, 1976, pp. 41-44.
65. Pitha, J., Jones, R.N., Computer Programs for Infrared Spectrophotometry, Eds. National Research Council of Canada, Bulletin No. 12, 1976.
66. Savitsky, A., Golay, M.J.E., *Analyt. Chem.*, 36 (1964) 1627-1639.
67. McNaughton, J.L., Mortimer, C.T., La Calorimétrie Différentielle à Balayage, Perkin-Elmer Corp., traduit par G. Garrabe, Norwalk, Connecticut, 1975, pp. 1-20.
68. Perkin-Elmer Corp., Operating Instructions for DSC-2, Norwalk, Connecticut, 1973.

69. Mackenzie, R.C., Differential thermal analysis, Academic Press, London, 1970, pp. 11-29.
70. Hatakeyama, H., Nagasaki, C., *Carbohydr. Res.*, 48 (1976) 149-158.
71. Wahba, M., *Arkiv för Kemi Band*, 29 (1968) 395-413.
72. Bélieau, J., Séparation par traitement informatique des bandes infrarouges de la chlorophylle A en monocouche et en multicouche, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, août 1987. pp. 41-42.
73. O'Connor, R.T., McCall, E.R., *Anal. Chem.*, 29 (1957) 998.
74. Asnes, H., Wickman, B.O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 10 (1966) 1323.
75. Pandey, S.N., Iyengar, R.L.N., *Text. Res. J.*, 38 (1968) 675.
76. Keighley, J.H., Pandey, S.N., *J. Text. Ins.*, 67 (1976) 23.
77. Tul'chinsky, V.M., Zurabyan, S.E., *Carbohydr. Res.*, 51 (1976) 1-8.
78. Trudel, M., Chapados, C., Traitement informatique des spectres, Bulletin no. 3, Laboratoire de spectroscopie moléculaire, Université du Québec à Trois-Rivières, novembre 1986.
79. Beall, F.C., *Wood Sci. technol.*, 5 (1971) 159-175.
80. ACPP, Méthodes d'essais normalisées, Section technique ACPP, Montréal, 1991.
81. Bélieau, J., Le traitement informatique des spectres infrarouges, Projet de fin d'étude et séminaire, Département de chimie-biologie, Université du Québec à Trois-Rivières, 8 mai 1979.
82. Kunihisa, K.S., Ogawa, H., *J. Thermal Anal.*, 30 (1985) 49-59.
83. Hebert, R.L., Tryon, M., *Tappi*, 52 (1969) 1183-1188.
84. Beall, F.C., *Wood Sci. Technol.*, 5 (1971) 159-175.
85. Hatakeyama, H., Nakamura, T., International Paper Physics Conference, Preprint book, CPPA, 1979, pp. 123-128.
86. Windholz, M., Budavari, S. (Ed.), The Merck Index, Merck & Co., USA, 1983, p. 812.
87. Sergeeva, V.N., Vaivads, A., *Vestis*, 86 (1954) 102-108.
88. Broido, A., *Pyrodynamics*, 4 (1966) 243-251.
89. Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Cellulose and its derivatives, Halstead Press, Chap. 7, pp. 87-94.

90. Grasselli, J.G., Ritchey, W.M. (Ed.), *Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds*, CRC Press Inc., Ohio, USA, 1975, Vol II, II, IV.
91. Shafizadeh, F., *J. Polym. Sci.: Part C*, 36 (1971) 21-51.
92. Cabradilla, K.E., Zeronian, S.H., *Modified Cellulosics*, Academic Press, ACS Symp., Aug/Sept, 1977, pp. 329-331.
93. Domburgs, G.E., Sergeeva, V.N., *Vestis*, 5 (1964) 625-632.
94. Hatakeyama, H., Nakamura, K., *Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 37 (1983) 979-985.
95. Charles, J.E., Scallan, A.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 1866.
96. Child, T.F., *Polymer*, 13 (1972) 259.
97. Froix, M., Nelson, R., *Macromolecules*, 8 (1975) 726.
98. Hsi, H., Vogt, G. J., *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (1970) 338.
99. Kokta, B.V., Luner, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 3 (1978) 135-139.
100. Nevell, T.P., Zeronian, S.H. (Ed.), *Cellulose Chemistry and its applications*, Ellis Horwood, Chichester, 1987, pp. 182-183.
101. Silverstein, R.M., Morrill, T.C., *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 102-103.
102. Banwell, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Co., London, 3rd ed., 1983, pp. 112-118.
103. Chavanne, M., Julien, A., Beaudoin, G.J., *Chimie organique expérimentale*, Modulo, Canada, 1986, pp. 366-370.
104. Silverstein, R.M., Morrill, T.C., *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 105-106.
105. O'Brien, R.N., Hartman, K., *J. Polym. Sci. : Part C*, 34 (1971) 293-301.
106. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., *Identification spectrométrique des composés organiques*, Adaptation française par G. Cauquis, Masson et Cie, 1968, pp. 67-68.
107. Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 1975, pp. 108-109.
108. Ndombe, N., Bibombe, K.W., *Cellul. Chem. Technol.*, 17 (1983) 133-139.
109. Zhbakov, R.G., *J. Polym. Sci., Part C*, 16 (1969) 4629-4643.
110. Hatakeyama, H., Yoshida, H., *Carbohydr. Res.*, 47 (1976) 203-211.

111. Vasko, P.D., Blackwell, J., *Carbohydr. Res.*, 23 (1972) 407-416.
112. Caron, R., Calcul des bandes fondamentales du spectre infrarouge d'une molécule polyatomique, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, septembre 1987.