

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

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

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER**

**PAR  
CARLOS CASTRO CALOCA**

**ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU VIEILLISSEMENT NATUREL  
ET ACCÉLÉRÉ DES HUILES VÉGÉTALES ET MINÉRALES  
ET DES ENCREs OFFSET**

**SEPTEMBRE 1998**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

....à la mémoire de mon père

## REMERCIEMENTS

Je désire premièrement exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, le docteur Claude Daneault, pour avoir cru en mes aptitudes et de m'avoir donné un support inconditionnel tout au long de ce travail. J'apprécie profondément la chance qu'il m'a donné de faire partie d'une équipe dans laquelle j'ai trouvé le plaisir d'apprendre de nouvelles connaissances dans une atmosphère de travail saine entourée de collègues agréables et sympathiques.

Une reconnaissance particulière est vouée à mon codirecteur de thèse, le docteur Gilles Dorris, pour ses précieux conseils et de sa grande compétence dans le domaine qui m'ont permis de mener à bon terme ce travail. Je suis également très reconnaissant envers sa générosité, sa bienveillance, son dévouement et surtout de sa patience à mon égard.

J'aimerais remercier les docteurs Mohini Sain et Sylvain Robert pour leur disponibilité de même que les nombreuses heures passées en leur agréable compagnie à discuter de divers aspects de la recherche. J'exprime également ma reconnaissance à l'égard de Sophie Blot et Christelle Aubert pour leur aide technique et leur implication dans ce travail.

Je dois également remercier tout le personnel du Centre de Recherches en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, leur gentillesse et leur intérêt ont été très appréciés. En outre, cette recherche n'aurait pu être réalisée sans le soutien financier du CRSNG, dans le cadre du Centre d'Excellence sur les Pâtes Mécaniques et le Ministère de l'Éducation du Québec.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le docteur Gilles Dupuis, pour sa compréhension et sa grande générosité.

J'exprime ma profonde gratitude à ma belle Andréanne pour sa tendresse, son support et son encouragement qui m'ont donné la force d'accomplir cette tâche. Je remercie sincèrement mes parents, mes frères et sœurs et ma belle-famille pour leur appui moral.

Finalement je remercie mes amis qui ont dû comprendre mes absences répétées auprès d'eux.

Je dédie cette thèse à mon père, cet homme remarquable qui a su mettre ses connaissances médicales au service du peuple mexicain. C'est avec peu de moyen et peu d'argent qu'il a soigné ces enfants qui rêvaient d'un monde meilleur. Il a dévoué également son temps, son énergie et son amour à sa famille qu'il chérissait dans un profond silence. Il m'a donné la vie et l'intelligence, il m'a appris l'amour et l'indulgence et il m'a ouvert les yeux sur le monde.

## RÉSUMÉ

La faible désencrabilité des vieux papiers, associée au vieillissement des encres à base d'huile, est un problème qui devient de plus en plus présent dans l'industrie papetière canadienne. Ce vieillissement est généralement attribué à l'oxydo-polymérisation des huiles végétales et/ou résines alkydes qui se retrouvent dans la plupart des encres offset appliquées sur des papiers non-couchés. La présente recherche vise à caractériser et à retarder le processus d'oxydo-polymérisation subit par la fraction huileuse des encres offset. Dans un premier temps, nous avons réalisé des oxydations sur diverses huiles couramment utilisées dans la fabrication des encres offset. Il a été démontré par diverses techniques analytiques, que l'insaturation détermine en grande partie la réactivité des huiles. Les huiles avec une faible insaturation, telles que les huiles minérales, sont relativement inertes. D'autre part, les huiles à caractère insaturé, telles que les huiles végétales, présentent une absorption d'oxygène appréciable. La vitesse et l'ampleur des oxydations des huiles ont été déterminées à l'aide de la chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC) et de la thermogravimétrie isotherme (TG). Il a été constaté que les courbes d'oxydation des huiles végétales présentaient une forme sigmoïdale, caractéristique des procédés auto-catalytiques. Suite à l'étude de systèmes purs, des oxydations de plusieurs encres offset commerciales ont été effectuées. L'oxydation de ce type d'encres a présenté un comportement similaire à celui des huiles végétales. Des facteurs étudiés, la température a montré l'impact plus significatif sur l'oxydation des huiles et des encres. Le processus d'oxydation est accéléré considérablement par une faible augmentation de la température. Nous avons également constaté que la cinétique globale des oxydations des huiles et encres, est gouvernée par la lenteur des réactions d'initiation. Compte tenu que les réactions d'initiation se réalisent dans l'étape d'induction, cette dernière est l'étape critique à contrôler afin de réduire ou de retarder l'oxydation des encres à base d'huile. Pour ce faire, nous avons proposé dans ce travail, d'utiliser des antioxydants pour inhiber l'oxydation des encres. Il a été démontré que l'addition d'antioxydants augmente sensiblement la période d'induction, où l'absorption d'oxygène par les encres et les huiles est négligeable. Les résultats obtenus montrent que cette approche préventive, représente une solution pratique au problème de faible désencrabilité, associé à l'oxydation des encres à base d'huile.

## TABLE DE MATIÈRES

DÉDICATOIRE.....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
RÉSUMÉ .....	iv
TABLE DE MATIÈRES .....	v
LISTE DE TABLEAUX .....	xi
LISTE DE FIGURES .....	xvi
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES.....	xxiii
AVANT PROPOS .....	xxviii
<b>CHAPITRE I: Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Le procédé d'impression "offset" .....	2
1.2 Les encres offset pour l'impression du papier journal .....	3
1.2.1 Le pigment .....	3
1.2.2 Les véhicules .....	4
1.2.2.1 Les huiles végétales .....	4
1.2.2.2 Les huiles minérales .....	6
1.2.2.3 Les résines alkydes .....	6
1.2.2.4 Les additifs .....	7
1.2.3 Le séchage des encres offset .....	7
1.2.3.1 Séchage par pénétration .....	8
1.2.3.2 Séchage par oxydo-polymérisation .....	8
1.3 Chimie de l'oxydo-polymérisation .....	9
1.3.1 L'initiation .....	10
1.3.2 La propagation .....	13
1.3.3 La terminaison .....	14
1.3.4 La dégradation.....	15
<b>CHAPITRE II: Caractérisation chimique .....</b>	<b>17</b>
2.1 Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	17
2.1.1 Matériaux utilisés .....	18
2.1.2 Préparation des échantillons .....	18
2.1.2.1 Les huiles .....	18
2.1.2.2 L'encre offset "Arrowsoy" .....	19
2.1.3 Équipement .....	19

2.1.4 Spectres .....	20
2.1.4.1 L'huile minérale .....	20
2.1.4.2 Les huiles végétales .....	21
2.1.4.3 L'encre offset "Arrowsoy" .....	22
2.2 Détermination des acides gras par chromatographie inverse en phase gazeuse .....	24
2.2.1 Matériaux utilisés .....	25
2.2.2 Préparation des échantillons .....	25
2.2.3 Équipement .....	26
2.2.4 Méthode pour la détermination des acides gras .....	26
2.2.5 Résultats et discussion .....	27
2.3 Détermination des doubles liaisons éthyléniques par iodométrie .....	29
2.3.1 Matériaux utilisés .....	30
2.3.2 Préparation des échantillons .....	30
2.3.3 Méthode pour la détermination du nombre d'iode .....	30
2.3.4 Résultats et discussion .....	31
2.4 Détermination des groupements carboxyles par titrage acide-base .....	33
2.4.1 Matériaux utilisés .....	33
2.4.2 Préparation des échantillons .....	34
2.4.3 Méthode pour la détermination du nombre acide .....	34
2.3.4 Résultats et discussion .....	35
2.5 Conclusions .....	37

### **CHAPITRE III: Évolution du vieillissement des véhicules des encres offset par chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC) .....**

3.1 La chromatographie inverse en phase gazeuse .....	39
3.1.1 Le chromatographe et les temps de rétention .....	40
3.1.2 L'indice de rétention "KOVATS" .....	42
3.2 Expérimentation .....	43
3.2.1 Matériaux utilisés .....	43
3.2.2 Préparation de la phase stationnaire .....	43
3.2.3 Équipement .....	44
3.2.4 Mesures du temps de rétention .....	45
3.3 Résultats et discussion .....	46
3.3.1 Les temps de rétention .....	46



3.3.1.1 Les huiles végétales .....	46
3.3.1.2 L'huile minérale .....	48
3.3.2 Les indices de rétention .....	49
3.3.3 L'effet de la charge d'huile .....	52
3.3.4 Cinétique du vieillissement .....	55
3.3.4.1 Effet de la température et de la concentration d'oxygène.....	57
3.3.4.2 Modèles exponentiels pour la détermination du $t_{ind}$ et de la $V_{mox}$ .....	67
3.3.4.3 Énergies d'activation ( $E_a$ ) .....	74
3.3.4.3.1 $E_a$ de l'induction .....	75
3.3.4.3.2 $E_a$ de la post-induction .....	76
3.3.4.4 Contribution du $t_{ind}$ et de la $V_{mox}$ au processus d'oxydation .....	79
3.3.5 L'effet de l'humidité .....	81
3.3.6 La polymérisation .....	84
3.4 Conclusions .....	86

<b>CHAPITRE IV: Analyse du vieillissement accéléré du véhicule des encres offset par thermogravimétrie isotherme (TG) .....</b>	<b>89</b>
4.1 La thermogravimétrie .....	90
4.1.1 Les thermogrammes .....	91
4.2 Expérimentation .....	91
4.2.1 Matériaux utilisés .....	91
4.2.2 Équipement .....	92
4.2.3 Obtention des thermogrammes .....	93
4.3 Résultats et discussions .....	94
4.3.1 Variations de poids pendant l'oxydation .....	94
4.3.1.1 Huile minérale .....	94
4.3.1.2 Huiles végétales .....	96
4.3.2 L'effet de la charge d'huile .....	100
4.3.3 Cinétique du vieillissement .....	102
4.3.3.1 Effet de la température et de la concentration d'oxygène .....	103

4.3.3.2 Modèles exponentiels pour la détermination des $t_{ind}$ et des $t_{ox}$ .....	110
4.3.3.3 Énergies d'activation ( $E_a$ ) .....	116
4.3.3.3.1 $E_a$ de l'induction .....	117
4.3.3.3.2 $E_a$ de la post-induction .....	118
4.3.3.4 Contribution du $t_{ind}$ et du $t_{ox}$ au processus d'oxydation .....	122
4.4 Conclusions .....	124

## **CHAPITRE V: Inhibition du vieillissement des encres à base d'huile par l'ajout d'antioxydants**

base d'huile par l'ajout d'antioxydants .....	126
5.1 Les radicauphages .....	127
5.2 Expérimentation .....	129
5.2.1 Matériaux utilisés .....	129
5.2.1.1 Encres .....	129
5.2.1.2 Huiles végétales .....	130
5.2.1.3 Les antioxydants .....	130
5.2.2 Équipement .....	131
5.2.3 Obtention des thermogrammes .....	131
5.2.4 Addition des antioxydants .....	131
5.3 Résultats et discussion .....	132
5.3.1 Vieillissement des encres .....	132
5.3.1.1 Variations en poids .....	132
5.3.1.2 Effet de la température .....	134
5.3.1.3 Modèles exponentiels pour la détermination des $t_{ind}$ et des $t_{ox}$ .....	135
5.3.1.4 Énergie d'activation ( $E_a$ ) de l'induction .....	139
5.3.2 Inhibition du processus d'autoxydation .....	140
5.3.2.1 Véhicules à base d'huile .....	140
5.3.2.2 Encres à base d'huile .....	146
5.4 Conclusions .....	147

<b>CHAPITRE VI: Étude thermodynamique de l'interaction huile- soluté par chromatographie inverse en phase gazeuse).....</b>	<b>150</b>
---	------------

6.1 Volumes de rétention, coefficients de partition et propriétés thermodynamiques des solutions .....	151
6.1.1 Région à dilution infinie ("zero coverage") .....	151
6.1.2 Région à concentration finie .....	152
6.1.3 Volumes de rétention à dilution infinie .....	153
6.1.4 Coefficients de partition et mécanismes de rétention .....	155
6.1.5 Propriétés thermodynamiques des solutions .....	156
6.1.5.1 Coefficients d'activité et paramètre d'interaction Flory-Huggins .....	156
6.1.5.2 Changements thermodynamiques d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie .....	160
6.1.5.3 Paramètre de solubilité de Hildebrand .....	161
6.2 Interactions acide-base .....	163
6.2.1 Forces dispersives de London .....	163
6.2.2 Forces polaires .....	163
6.2.3 Modèle d'interactions acide-base .....	164
6.3 Expérimentation .....	166
6.3.1 Matériaux utilisés .....	166
6.3.2 Préparation de la phase stationnaire .....	166
6.3.3 Équipement .....	167
6.3.4 Méthode chromatographique expérimentale .....	167
6.4 Résultats et discussion .....	168
6.4.1 Les volumes et mécanismes de rétention .....	168
6.4.1.1 Le volume net de rétention .....	168
6.4.1.2 Les coefficients de partition .....	172
6.4.1.3 Les volumes spécifiques de rétention .....	178
6.4.2 Propriétés thermodynamiques des solutions .....	179
6.4.2.1 Le coefficient d'activité $\Omega$ .....	179
6.4.2.2 Le paramètre d'interaction $\chi_{12}$ .....	185
6.4.2.3 Changements thermodynamiques d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie .....	188
6.4.2.3.1 Changements thermodynamiques de solution .....	188
6.4.2.3.2 Changements thermodynamiques de mélange .....	195
6.4.2.4 Paramètre de solubilité de Hildebrand .....	199

6.5 Conclusions .....	202
<b>CHAPITRE VII: Conclusions générales .....</b>	<b>204</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXE A .....</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXE B .....</b>	<b>226</b>

## LISTE DE TABLEAUX

### CHAPITRE I

TABLERAU 1.1	Composition typique de diverses huiles végétales .....	5
TABLERAU 1.2	Composition typique d'une encre offset pour l'impression du papier journal .....	7

### CHAPITRE II

TABLERAU 2.1	Composition de l'huile de soya avant et après oxydation .....	28
TABLERAU 2.2	Composition de l'huile de lin avant et après oxydation .....	29
TABLERAU 2.3	Nombre d'iode et nombre de doubles liaisons éthyléniques des huiles et de l'encre offset "Arrowsoy" .....	32
TABLERAU 2.4	Nombre acide et nombre de groupes carboxyles éthyléniques des huiles et de l'encre offset "Arrowsoy" .....	36

### CHAPITRE III

TABLERAU 3.1	Temps d'induction et vitesses maximales d'oxydation obtenues lors de l'oxydation des huiles végétales.....	66
TABLERAU 3.2	Coefficients de régression et détermination pour le $t_{ind}$ et la $V_{max}$ des huiles de lin et de soya.....	68
TABLERAU 3.3	Énergies d'activation pour les huiles de lin et de soya.....	76

## CHAPITRE IV

TABEAU 4.1	Temps d'induction et d'oxydation obtenus lors de l'oxydation des huiles végétales par TG.....	111
TABEAU 4.2	Coefficients de régression et détermination pour le $t_{ind}$ et le $t_{ox}$ des huiles de lin et de soya par TG.....	112
TABEAU 4.3	Rapport entre les $t_{ox}$ obtenus à 10 et 100% d'oxygène, à différentes températures.....	116
TABEAU 4.4	Énergies d'activation de l'induction pour les huiles de lin et de soya.....	118
TABEAU 4.5	Énergies d'activation de la post-induction pour les huiles de lin et de soya.....	121

## CHAPITRE V

TABEAU 5.1	Composition des véhicules des encres offset utilisées.....	129
TABEAU 5.2	Temps d'induction et d'oxydation obtenus lors de l'oxydation de l'Encre de Soya LR, sous une atmosphère d'oxygène.....	135
TABEAU 5.3	Coefficients de régression et détermination pour le $t_{ind}$ et le $t_{ox}$ de l'Encre de Soya LR et de l'huile de soya.....	136

## CHAPITRE VI

TABEAU 6.1	Catégories définies d'après les constantes AN et DN.....	165
TABEAU 6.2	Coefficients de partition $K_b$ pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	175

TABLEAU 6.3	Coefficients de partition $K_b$ pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	177
TABLEAU 6.4	Coefficients d'activité $\Omega$ à 100 °C pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et de soya.....	180
TABLEAU 6.5	Paramètre d'interaction $\chi_{12}$ à 100 °C, pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.....	186
TABLEAU 6.6	Changements d'enthalpie de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.....	190
TABLEAU 6.7	Changements d'énergie libre et d'entropie de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 100 °C.....	192
TABLEAU 6.8	Changements d'enthalpie de mélange pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.....	197

## ANNEXE A

TABLEAU A.1	Analyse de variance pour le $t_{ind}$ de l'huile de soya par IGC.....	218
TABLEAU A.2	Analyse de variance pour la $V_{mox}$ de l'huile de soya par IGC.....	219
TABLEAU A.3	Analyse de variance pour le $t_{ind}$ de l'huile de lin par IGC.....	220
TABLEAU A.4	Analyse de variance pour la $V_{mox}$ de l'huile de lin par IGC.....	221
TABLEAU A.5	Analyse de variance pour le $t_{ind}$ de l'huile de soya par TG.....	222

TABLEAU A.6	Analyse de variance pour le $t_{ox}$ de l'huile de soya par TG.....	223
TABLEAU A.7	Analyse de variance pour le $t_{ind}$ de l'huile de lin par TG.....	224
TABLEAU A.8	Analyse de variance pour le $t_{ox}$ de l'huile de lin par TG.....	225

## ANNEXE B

TABLEAU B.1	Coefficients de partition $\beta$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	227
TABLEAU B.2	Coefficients de partition $\beta$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	228
TABLEAU B.3	Volumes spécifique de rétention $V_g$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	229
TABLEAU B.4	Volumes spécifique de rétention $V_g$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	230
TABLEAU B.5	Coefficients d'activité $\Omega$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	231
TABLEAU B.6	Coefficients d'activité $\Omega$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	232
TABLEAU B.7	Paramètre d'interaction $\chi_{12}$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	233



TABLEAU B.8	Paramètre d'interaction $\chi_{12}$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	234
TABLEAU B.9	Changements d'énergie libre de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	235
TABLEAU B.10	Changements d'énergie libre de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	236
TABLEAU B.11	Changements d'entropie de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.....	237
TABLEAU B.12	Changements d'entropie de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.....	238

## LISTE DE FIGURES

### CHAPITRE I

FIGURE 1.1	Principe de l'impression offset.....	3
FIGURE 1.2	Triglycéride constitué par les acides oléique (haut), linoléique (centre) et linolénique (bas).....	5
FIGURE 1.3	Structure typique d'un hydrocarbure de type naphtalénique, retrouvé dans les huiles minérales.....	6
FIGURE 1.4	Résine alkyde obtenue à partir de l'acide linoléique.....	7
FIGURE 1.5	Formation d'une hydroperoxyde à partir de l'acide linoléique.....	11
FIGURE 1.6	Oxydation par addition des hydroperoxydes conjugués.....	12
FIGURE 1.7	Réaction de polymérisation entre radicaux libres avec perte d'insaturation.....	15

### CHAPITRE II

FIGURE 2.1	Spectres FTIR de l'huile minérale avant et après l'oxydation.....	20
FIGURE 2.2	Spectres FTIR de l'huile de lin avant et après l'oxydation.....	22
FIGURE 2.3	Spectres FTIR des fractions acétone/méthanol, chloroforme et hexane, obtenues à partir de l'encre offset "Arrowsoy".....	23
FIGURE 2.4	Réaction de transestérification des triglycérides.....	26
FIGURE 2.5	Réaction d'addition d'iode sur une double liaison.....	30

### CHAPITRE III

FIGURE 3.1	Schéma simple d'un chromatographe.....	41
FIGURE 3.2	Système utilisé pour réaliser la chromatographie inverse.....	44
FIGURE 3.3	Temps de rétention de plusieurs solutés lors de l'oxydation l'huile de lin à 100 °C, 20 % d'oxygène et 10 % de charge.....	47
FIGURE 3.4	Indices de rétention pour le butanol et le tétrahydrofurane.....	49
FIGURE 3.5	Indices de rétention pour le benzène et le dichlorométhane.....	50
FIGURE 3.6	Effet de la charge d'huile sur l'oxydation de l'huile de lin.....	53
FIGURE 3.7	Effet de la température sur l'oxydation de l'huile de lin, avec une concentration d'oxygène de 20%.....	59
FIGURE 3.8	Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de lin à 80 et 100 °C.....	62
FIGURE 3.9	Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soya à 80 et 100 °C.....	64
FIGURE 3.10	Oxydations de l'huile de lin et l'huile de soya à 25 °C avec une concentration d'oxygène de 20%.....	65
FIGURE 3.11	Temps d'induction pour les huiles de soya et de lin.....	69
FIGURE 3.12	Vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.....	70
FIGURE 3.13	Surface de réponse pour la vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.....	71

FIGURE 3.14	Vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de soya.....	72
FIGURE 3.15	Surface de réponse pour la sensibilité thermique de la vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.....	73
FIGURE 3.16	Détermination de l'énergie d'activation (période d'induction).....	75
FIGURE 3.17	Détermination de l'énergie d'activation pour l'huile de lin, après l'induction.....	77
FIGURE 3.18	Contribution du $t_{ox}$ au temps d'oxydation global pour l'huile de lin.....	80
FIGURE 3.19	Contribution du $t_{ox}$ au temps d'oxydation global pour l'huile de soya.....	80
FIGURE 3.20	Effet de l'humidité sur l'oxydation de l'huile de lin à 25 °C et 20 % d'oxygène.....	82
FIGURE 3.21	Oxydation et polymérisation de l'huile de lin à 25 °C, 20 % d'oxygène et ~50% HR.....	85

## CHAPITRE IV

FIGURE 4.1	Schéma de l'analyseur thermogravimétrique utilisé.....	92
FIGURE 4.2	Thermogrammes pour l'huile minérale à 115 °C sous des atmosphères d'azote (A) et d'oxygène (B).....	95
FIGURE 4.3	Variations de poids lors de l'oxydation de l'huile de soya à 75 °C, sous une atmosphère d'oxygène.....	97
FIGURE 4.4	Clivage d'un radical libre pour former des produits volatils de bas poids moléculaire.....	98
FIGURE 4.5	Effet de la charge d'huile sur l'oxydation de l'huile de lin à 95 ° C et sous une atmosphère d'oxygène.....	101

FIGURE 4.6	Effet de la température sur les variations en poids des oxydations de l'huile de soya sous une atmosphère d'oxygène.....	104
FIGURE 4.7	Thermogrammes d'oxydation pour les huiles de lin et de soya obtenus sous une atmosphère d'oxygène, à 75 et 95 °C.....	107
FIGURE 4.8	Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soya à 95 °C.....	108
FIGURE 4.9	Temps d'induction pour les huiles de lin et de soya (TG).....	113
FIGURE 4.10	Temps d'oxydation pour l'huile de soya (TG).....	114
FIGURE 4.11	Temps d'oxydation pour l'huile de lin (TG).....	114
FIGURE 4.12	Détermination de l'énergie d'activation par TG (période d'induction).....	117
FIGURE 4.13	Détermination de l'énergie d'activation de l'huile de soya par TG (période de post-induction).....	120
FIGURE 4.14	Contribution du $t_{ox}$ au $t_{tot}$ pour l'huile de soya (TG).....	122
FIGURE 4.15	Contribution du $t_{ox}$ au $t_{tot}$ pour l'huile de lin (TG).....	123

## CHAPITRE V

FIGURE 5.1	Structure chimique des antioxydants utilisés dans cette étude.....	130
FIGURE 5.2	Variations de poids lors de l'oxydation des encres offset, à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène.....	133
FIGURE 5.3	Effet de la température sur l'oxydation de l'Encre de Soya LR à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène, après pré-traitement.....	134

FIGURE 5.4	Temps d'induction pour l'Encre de Soya LR et l'huile de soya, en fonction de la température.....	137
FIGURE 5.5	Temps d'oxydation pour l'Encre de Soya LR et l'huile de soya, en fonction de la température.....	138
FIGURE 5.6	Détermination de l'énergie d'activation d'induction pour l'Encre de Soya et l'huile de soya.....	140
FIGURE 5.7	Effet de l'addition de BHA sur les thermogrammes d'oxydation de l'huile de lin à 95 °C.....	141
FIGURE 5.8	Effet de l'addition de BHA sur le $t_{ind}$ et le gain en poids maximal des oxydations de l'huile de lin à 95 °C.....	143
FIGURE 5.9	Inhibition de l'oxydation de l'huile de lin par l'antioxydant Irganox b 215, à 95 °C.....	144
FIGURE 5.10	Efficacité d'inhibition du BHA, de l'Irganox b215, de l'Irganox 1010, lors de l'oxydation de l'huile de lin, à 95 °C.....	145
FIGURE 5.11	Inhibition de l'oxydation de l'Encre de Soya LR par l'addition de BHA, à 95 °C.....	146

## CHAPITRE VI

FIGURE 6.1	Pics caractéristiques et isothermes obtenus à dilution infinie.....	152
FIGURE 6.2	Pics caractéristiques et isotherme obtenus à concentration finie.....	153
FIGURE 6.3	Volumes nets de rétention des alcanes et du butanol en fonction la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.....	169
FIGURE 6.4	Volumes nets de rétention des divers solutés en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.....	169

FIGURE 6.5	Effet de l'oxydation de l'huile de lin sur le $V_N$ de l'heptane, et le butanol, à 100 °C et à différente charge d'huile.....	171
FIGURE 6.6	Détermination du coefficient de partition $K_b$ pour divers solutés, avec de l'huile de lin non-oxydée à 100 °C.....	173
FIGURE 6.7	Détermination du coefficient de partition $K_b$ pour divers solutés, avec de l'huile de lin oxydée à 100 °C.....	174
FIGURE 6.8	Volumes spécifiques de rétention des alcanes et le butanol en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.....	179
FIGURE 6.9	Nombre d'accepteur et nombre de donneur, de différents solutés.....	181
FIGURE 6.10	L'effet de la température sur le paramètre d'interaction $\chi_{12}$ de la solution soluté-huile de lin.....	187
FIGURE 6.11	Détermination du changement d'enthalpie de solution de plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée.....	189
FIGURE 6.12	Effet de la température sur les changements thermodynamiques d'énergie libre et d'entropie pour le butanol.....	193
FIGURE 6.13	Changements thermodynamiques pour les alcanes, en fonction du nombre de carbones, à 100 °C.....	194
FIGURE 6.14	Détermination du changement d'enthalpie de mélange de plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée.....	196
FIGURE 6.15	Détermination du paramètre de solubilité pour l'huile de lin à 25 °C.....	200

## ANNEXE A

FIGURE A.1	Analyse de Pareto pour le $t_{ind}$ de l'huile de soya par IGC.....	218
FIGURE A.2	Analyse de Pareto pour la $V_{mox}$ de l'huile de soya par IGC.....	219
FIGURE A.3	Analyse de Pareto pour le $t_{ind}$ de l'huile de lin par IGC.....	220
FIGURE A.4	Analyse de Pareto pour la $V_{mox}$ de l'huile de lin par IGC.....	221
FIGURE A.5	Analyse de Pareto pour le $t_{ind}$ de l'huile de soya par TG.....	222
FIGURE A.6	Analyse de Pareto pour le $t_{ox}$ de l'huile de soya par TG.....	223
FIGURE A.7	Analyse de Pareto pour le $t_{ind}$ de l'huile de lin par TG.....	224
FIGURE A.8	Analyse de Pareto pour le $t_{ox}$ de l'huile de lin par TG.....	225



## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

### ABRÉVIATIONS

AC	Acétone
AN	Nombre d'accepteur
ANOVA	Analyse des variations
BHA	Hydroxyanisol butylé
BUTOH	Butanol
BZ	Benzène
C <sub>5</sub>	n-pentane
C <sub>6</sub>	n-hexane
C <sub>7</sub>	n-heptane
C <sub>8</sub>	n-octane
CCl <sub>4</sub>	Tétrachlorométhane
CH	Cyclohexane
d.i	Diamètre interne
DM	Dichlorométhane
DN	Nombre de donneur
ET	Éther diéthylique
FDI	Détecteur à ionisation de flamme
F-H	Flory-Huggins
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GCMS	Chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masses

HR	Humidité relative
IGC	Chromatographie inverse en phase gazeuse
IR	Indice de rétention "Kovats "
LCST	Basse température critique de solution
LR	Résistante au frottement "Low Rub"
NA	Nombre acide
NI	Nombre d'iode
POV	Valeurs de peroxyde
TAC	Contrôleur thermique
TG	Thermogravimétrie
TGA	Analyse thermogravimétrique
TM	Trichlorométhane
TOL	Toluène
ULST	Haute température critique de solution

## **SYMBOLES**

### **Chapitre I**

$R\bullet$	Radical alkyle
$RO\bullet$	Radical alkyl-oxyde
$ROO\bullet$	Radical alkyl-peroxyde
$OH\bullet$	Radical hydroxyle
$k_i$	Constante de vitesse de l'initiation
$k_p$	Constante de vitesse de la propagation
$k_t$	Constante de vitesse de la terminaison
$RH$	Substrat

## Chapitre II

$B$	Volume en mL de la solution de thiosulfate pour titrer le blanc
$Cx:y$	Acide gras ayant x atomes de carbone et y doubles liaisons
$E$	Volume en mL de la solution de thiosulfate pour titrer l'échantillon
$m$	Masse de l'échantillon en grammes
$N$	Normalité de la solution
$V$	Volume en mL de KOH dosé

## Chapitre III

$A$	Constante
$b_x$	Coefficients de régression
$C$	Constante
$E_a$	Énergie d'activation
$k_m$	Constante de vitesse monomoléculaire
$k_b$	Constante de vitesse bimoléculaire
$[O_2]$	Concentration d'oxygène dans le gaz
$R$	Constante des gaz
$R^2$	Coefficient de détermination
$[ROOH_{cr}]$	Concentration critique d'hydroperoxydes
$[ROOH_{eq}]$	Concentration d'équilibre des hydroperoxydes
$R_N$	Temps net de rétention de l'alcane ayant une chaîne de N carbones
$R_{N+1}$	Temps net de rétention de l'alcane ayant une chaîne de N+1 carbones
$R_X$	Temps net de rétention de la sonde
$ST[V_{max}]$	Sensibilité thermique de la vitesse maximale d'oxydation
$T$	Température
$t_{ind}$	Temps d'induction
$t_M$	Temps de rétention d'un soluté inerte
$t_{ox}$	Temps d'oxydation
$t_R$	Temps de rétention d'un soluté interactif
$t_{tot}$	Temps total d'oxydation
% (v/v)	Pourcentage en volume
$V_i$	Vitesse d'initiation

$V_{max}$	Vitesse maximale d'oxydation
$V_{ox}$	Vitesse d'oxydation

## Chapitre IV

$F$	Facteur de proportionnalité
$g_{max25}$	Gain en poids maximal à 25 °C
$g_{max75}$	Gain en poids maximal à 75 °C
$g_{maxT}$	Gain en poids maximal à la température $T$
$V_{max(ap)}$	Vitesse maximale apparente d'oxydation
$V_{deg}$	Vitesse de dégradation

## Chapitre V

$A\bullet$	Radical phenoxy
$AH$	Antioxydant phenolique
$k_{in}$	Constante de vitesse de l'inhibition
$PR'_3$	Antioxydant triphosphoré

## Chapitre VI

$A_L$	Surface exposée de la phase stationnaire
$B_{11}$	Deuxième coefficient du viriel de l'équation d'état de Lennard-Jones
$c$	Concentration du soluté dans la phase mobile
$f^o_1$	Fugacité du soluté
$F$	Débit du gaz porteur
$F_{corr}$	Débit du gaz porteur corrigé
$J$	Facteur de compressibilité
$K_A$	Constante d'acidité
$K_B$	Constante de basicité
$K_b$	Coefficient de partition en volume
$K_S$	Coefficient de partition en surface
$M$	Poids moléculaire
$n$	Nombre de moles
$P_1$	Pression partielle du soluté

$P^{\circ}_1$	Pression de vapeur du soluté
$P_e$	Pression à l'entrée de la colonne
$P_s$	Pression à la sortie de la colonne
$P_{H_2O}$	Pression de vapeur d'eau à la température du débitmètre
$q$	Concentration du soluté dans la phase stationnaire
$T$	Température dans la colonne
$V$	Volume molaire
$v$	Volume spécifique
$V_g$	Volume spécifique de rétention
$V_L$	Volume de la phase stationnaire
$V_N$	Volume net de rétention
$W$	Fraction en poids
$w$	Poids de la phase stationnaire
$X$	Fraction molaire du soluté
$\beta$	Coefficient de partition
$\chi_{12}$	Paramètre d'interaction Flory-Huggins
$\Delta G_m$	Énergie libre de mélange
$\Delta G_s$	Énergie libre de solution
$\Delta H_{ad}^{ab}$	Contribution acide-base à l'enthalpie d'adsorption
$\Delta H_m$	Enthalpie de mélange
$\Delta H_s$	Enthalpie de solution
$\Delta H_v$	Enthalpie de vaporisation
$\Delta S_m$	Éntropie de mélange
$\Delta S_s$	Éntropie de solution
$\Delta U_v$	Énergie interne de vaporisation
$\delta$	Paramètre de solubilité de Hildebrand
$\phi$	Fraction volumique
$\gamma$	Coefficient d'activité exprimé en mole
$\rho$	Densité
$\Omega$	Coefficient d'activité exprimé en poids

## AVANT PROPOS

Le papier, comme la plupart des matériaux, subit des changements au passage du temps, suite à des interactions avec leur environnement. Ce phénomène de vieillissement provoque la perte des qualités physiques et optiques du papier.

La croissance rapide du recyclage dans les dernières années a éveillé l'intérêt des chercheurs sur des problèmes reliés au vieillissement du papier tels que la dégradation de la cellulose et les hémicelluloses. Cependant, le vieillissement des contaminants présents dans les vieux papiers demeure à ce jour mal compris.

Selon certaines études, ces contaminants peuvent augmenter leur adhérence au papier lors du vieillissement rendant ainsi le processus de décrochage plus difficile. Tel est le cas des encres offset, lesquelles sont souvent utilisées pour l'impression de papier journal. Ces dernières contiennent des huiles végétales et des résines alkydes dont l'adhérence au papier augmente par leur réaction avec l'oxygène de l'air. D'ailleurs, plusieurs usines de recyclage rapportent une faible efficacité de désencrage sur des vieux papiers imprimés lorsque ces types d'encres sont significativement vieilles.

Le phénomène de vieillissement est de plus en plus présent dans l'industrie papetière en raison de la popularité croissante des fibres recyclées et du procédé offset pour l'impression de papier journal. De plus, les fortes pressions environnementalistes, afin de remplacer les produits dérivés du pétrole par des huiles végétales, ne feront qu'accroître le problème.

Cette problématique nous a incité à étudier le vieillissement des encres offset afin de contrôler et de réduire ce phénomène au minimum. Ceci devrait faciliter le désencrage et le recyclage de vieux papiers contenant ces encres. Les résultats des travaux réalisés seront présentés dans les différents chapitres de cette thèse.

Le premier chapitre consiste en une introduction succincte du contexte de notre recherche et des considérations importantes à retenir sur les encres offset et leurs composantes.

Le deuxième chapitre présente une caractérisation chimique réalisée sur les véhicules utilisés dans cette recherche, à l'aide de plusieurs outils et techniques analytiques (FTIR, GC-MS, etc).

Dans les chapitres suivants, l'oxydation de différents véhicules et encres offset sous diverses conditions a été suivie par mesure indirecte de la fixation chimique de l'oxygène à l'aide de la chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC) et de la thermogravimétrie (TG).

Dans un premier temps, nous avons développé une étude cinétique par IGC et TG afin d'établir l'effet de la température et de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de différents véhicules (huiles minérales et végétales). Les résultats obtenus par IGC et TG sont montrés dans les chapitres 3 et 4, respectivement. L'effet d'autres paramètres tels que l'épaisseur de la pellicule du véhicule, l'humidité et la lumière est également mentionné.

Après l'étude de systèmes purs, des oxydations de diverses encres offset commerciales ont été suivies par TG. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 5. Dans ce même chapitre, l'efficacité de plusieurs antioxydants phénoliques sur les oxydations des huiles et encres offset est aussi rapportée.

Finalement, le chapitre 6 présente l'étude physico-chimique effectuée sur des huiles végétales par IGC. L'interaction entre les huiles (phase stationnaire) et les solutés injectés a permis de calculer différents paramètres des solutions tels que le coefficient d'activité, le changement d'enthalpie et le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

Il est bien connu que le désencrage de papier journal imprimé par le procédé offset devient de plus en plus difficile à mesure que le papier vieillit (1-12). Sachant que la plupart des journaux sont imprimés par ce procédé, les usines de recyclage qui produisent de nouveau papier journal, recherchent un approvisionnement de vieux papiers n'excédant pas trois mois d'âge. Même en prenant ce type de mesures, plusieurs usines canadiennes ont rapporté de faibles désencrabilités pendant l'été. Ce phénomène saisonnier est le résultat du vieillissement accéléré des encres à base d'huile, provoqué par l'exposition des vieux papiers à des conditions chaudes et humides, pendant le transport et l'entreposage.

La faible désencrabilité des encres vieilles est généralement attribuée à l'oxydo-polymérisation des huiles végétales et/ou résines alkydes qui se retrouvent dans la plupart des encres offset appliquées sur des papiers non-couchés (1,4,8,10). Ce type d'encre sèche principalement par pénétration du véhicule (partie liquide) dans le réseau fibreux du papier. Cependant, une partie d'huile et de résine demeure en surface en compagnie du pigment et réagit avec l'oxygène de l'air pour former un polymère réticulé tridimensionnel. Cette réaction d'oxydo-polymérisation augmente la cohésion intrinsèque de l'encre et simultanément son adhérence à la surface du papier (7,8).

Récemment, Aspler *et al* ont proposé que les huiles et/ou résines des encres offset puissent, pendant leur réticulation, former des liaisons covalentes avec la cellulose via une polymérisation par oxydation (13). Le type de liaison entre la pellicule d'encre et la cellulose est d'un grand intérêt pour le développement de nouvelles stratégies afin d'augmenter l'efficacité du désencrage des vieux papiers imprimés. Le décrochage de l'encre demeura incomplet en présence de liaisons covalentes, malgré une action mécanique intense lors de la mise en pâte et/ou un changement chimique dans la formulation utilisée dans le désencrage.



Devant cette problématique, nous proposons une autre approche; le contrôle et la réduction du phénomène de vieillissement des encres. Une conception similaire est utilisée dans l'industrie de l'alimentation afin de prévenir la dégradation des huiles et des gras dans les aliments. La susceptibilité à l'oxydation des huiles et des résines, présentes dans les encres offset, peut être modifiée à l'aide d'agents chimiques qui peuvent soit accélérer, soit ralentir cette oxydation. Les agents antioxydants méritent un intérêt spécial car une faible addition aux encres, peut en principe, ralentir fortement le processus de vieillissement.

Bien que l'objectif principal de ce travail soit le ralentissement du phénomène de vieillissement, un objectif secondaire est de caractériser la liaison encre-cellulose. Une étude physico-chimique de certains véhicules a donc été réalisée afin d'établir les causes de l'augmentation de l'adhérence de la pellicule d'encre sur le papier, pendant leur vieillissement.

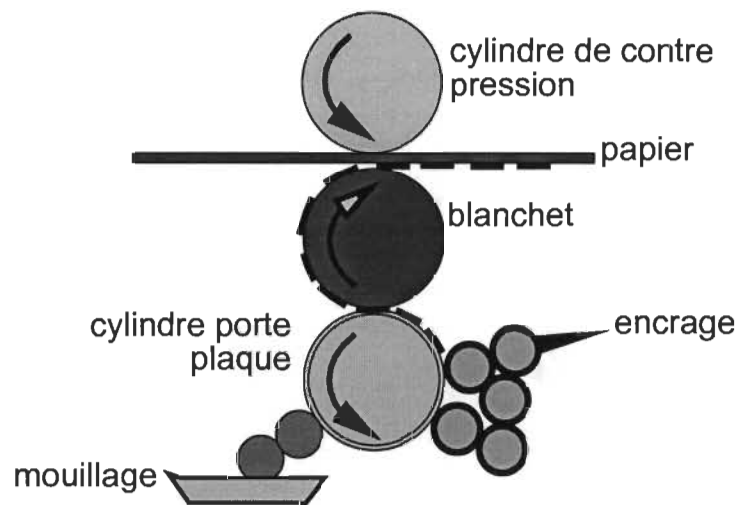
Avant la présentation des résultats de notre travail de recherche, des propriétés importantes des encres offset et de leurs composantes seront présentées afin de familiariser le lecteur avec ce domaine.

## **1.1 LE PROCÉDÉ D'IMPRESSION "OFFSET"**

Le procédé offset est utilisé industriellement depuis une cinquantaine d'années. L'impression des journaux en constitue d'ailleurs sa plus importante application. Les développements technologiques continuels, dont il est l'objet, font de lui un procédé compétitif avec une amélioration constatée de la qualité d'impression (14).

Ce procédé est néanmoins complexe. L'impression indirecte est basée sur l'effet de répulsion entre l'eau et les corps gras. La surface de la matrice (plaque) est dissociée par une méthode photochimique en une partie imprimante hydrophobe (qui accepte l'encre grasse et refuse l'eau) et une partie non-imprimante hydrophile (qui accepte l'eau et repousse l'encre grasse).

L'impression indirecte comporte trois cylindres: 1) le cylindre sur lequel la matrice est fixée, 2) le cylindre intermédiaire dont la surface est recouverte d'un tapis caoutchouté (le blanchet) et 3) le cylindre de contre-pression. À chaque tour du cylindre matriciel, la forme imprimante reçoit l'eau distribuée par un dispositif de mouillage, de même que l'encre répartie par la batterie d'encrage. L'image ainsi formée sur la matrice est décalquée par contact sur le blanchet, puis reportée sur le support d'impression (papier) sous l'action du cylindre de contre-pression (figure 1.1).



**FIGURE 1.1 Principe de l'impression offset**

## **1.2 LES ENCREs OFFSET POUR L'IMPRESSION DU PAPIER JOURNAL**

L'encre offset est une encre grasse visqueuse constituée de deux fractions. Une fraction solide composée d'un pigment et une fraction fluide constituée par le véhicule (15,16). Les pigments sont dispersés dans la partie fluide à l'aide d'une grande quantité de travail mécanique. À cause des caractéristiques de la fraction fluide, ces encres offset sont généralement classées comme des encres à base d'huile.

### **1.2.1 Le pigment**

Le pigment donne à l'encre son pouvoir couvrant et représente environ 20% du mélange. Ce pigment est une substance insoluble et pulvérulente où la taille des particules est généralement inférieure à 1  $\mu\text{m}$  (17). La concentration

élevée de pigment dans ce type d'encre permet de réduire l'épaisseur de la pellicule déposée sur le papier. Une faible épaisseur d'encre favorise la superposition des couleurs, réduit les risques de maculage, permet un incrément de vitesse de la presse et facilite le séchage (18).

Les pigments sont d'origines diverses: minérale, végétale, animale ou synthétique. Présentement la plupart des pigments colorés sont d'origine synthétique, alors que le pigment le plus utilisé demeure le noir de carbone, qui est un produit de pyrolyse de matières végétales.

### **1.2.2 Les véhicules**

Le véhicule représente plus de la moitié du poids des encres. Comme le nom l'indique, ces produits jouent d'abord un rôle de véhicule de la fraction solide, car ils transportent le pigment de la presse d'impression jusqu'au papier. Par la suite, le véhicule retient le pigment sur la surface du papier. De plus, la composition de ces véhicules détermine les propriétés rhéologiques des encres. Pour donner les propriétés désirées à l'encre, une grande variété de formulations est utilisée. Ceci explique la diversité des véhicules d'origine naturelle ou synthétique utilisées par les fournisseurs d'encre.

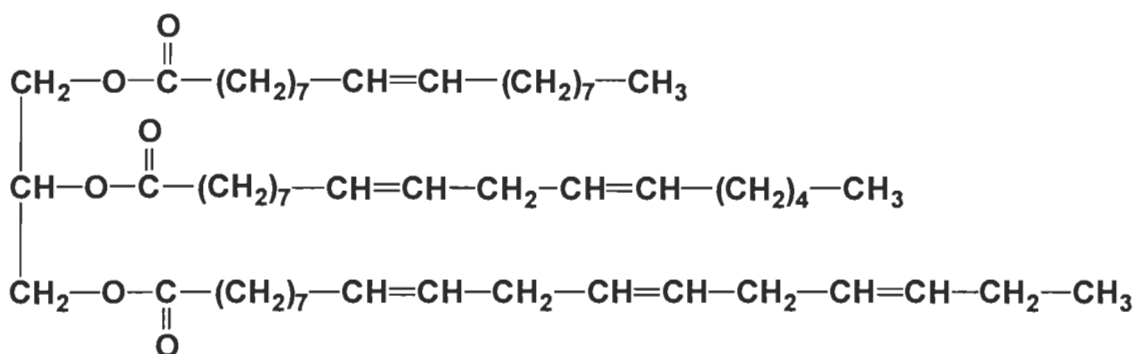
La grande majorité des véhicules sont constitués d'huiles végétales (huile de lin, de ricin, de soja), et/ou d'huiles minérales auxquelles sont ajoutées des résines alkydes (15,19). Tous ces produits doivent être assez hydrophobes pour créer une image claire sur la plaque d'encrage.

#### **1.2.2.1 Les huiles végétales**

Les huiles végétales, qui ont des propriétés siccatives, sont utilisées depuis longtemps dans l'industrie des encres. Leur fort taux d'utilisation est principalement dû à une réticulation relativement aisée par absorption d'oxygène. Elles sont aussi utilisées comme matière première pour la fabrication de divers produits utilisés dans les encres, tels que les résines alkydes et vernis (20,21).

Les huiles végétales utilisées pour la fabrication d'encre sont constituées de glycérides. Ces derniers sont générés par la condensation d'une molécule de glycérol avec une à trois chaînes d'acides gras. Ces acides gras ont divers degrés d'insaturation et des longueurs de chaîne variant entre 16 à 18 atomes de carbone (13,22).

La structure typique d'un triglycéride contenant des chaînes d'acide oléique, linoléique et linolénique est illustrée à la figure 1.2.



**FIGURE 1.2 Triglycéride constitué par les acides oléique (haut), linoléique (centre) et linolénique (bas).**

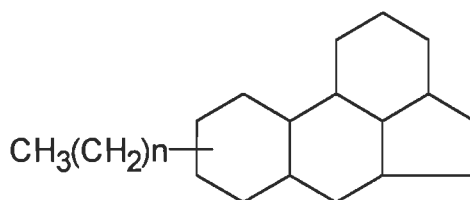
La composition en acides gras de chaque huile végétale dépend de son origine et du procédé d'extraction utilisé. Cependant, des variations importantes peuvent exister entre le même type d'huile suite à la polydispersité élevée du mélange de triglycérides (13). Le tableau 1.1 présente la composition typique des diverses huiles végétales courantes (13,23).

**TABEAU 1.1 Composition typique de diverses huiles végétales.**

ACIDE GRAS	TYPE D'HUILE			
	soya	lin	olive	sésame
Oléique, %	22-39	20-25	64-85	35-46
Linoléique, %	50-55	14-16	4-15	35-48
Linolénique, %	5-9	50-56	-	-
Saturés, %	4-17	8-12	9-21	14-16

### 1.2.2.2 Les huiles minérales

Les huiles minérales sont des produits à base de pétrole généralement constitués d'hydrocarbures de type naphthalénique, aromatique, et paraffinique (24). Ces produits sont plus inertes que les huiles végétales car leur degré d'insaturation est généralement plus faible et leur biodégradation s'avère plus difficile. D'ailleurs, les huiles de type naphthalénique sont particulièrement utilisées pour la fabrication des encres offset. La figure 1.3 montre la structure typique des hydrocarbures de type naphthalénique, couramment retrouvés dans les huiles minérales.



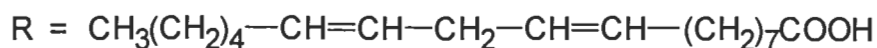
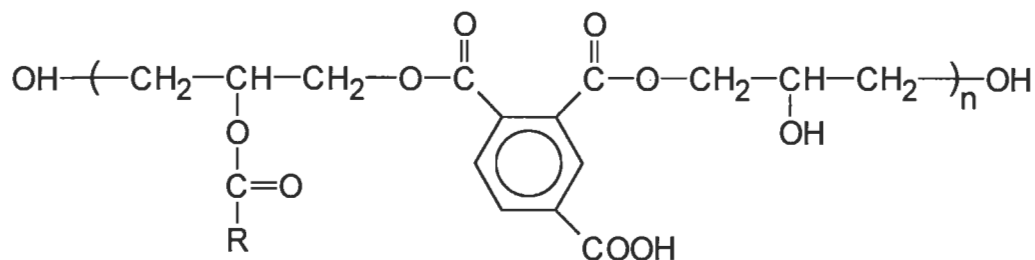
**FIGURE 1.3 Structure typique d'un hydrocarbure de type naphthalénique, retrouvé dans les huiles minérales.**

Parce que les produits du pétrole sont non-renouvelables et qu'ils ont une faible dégradabilité, les environmentalistes font des pressions pour remplacer les huiles minérales par les huiles végétales. Cependant, le coût plus élevé de ces dernières entrave le changement.

### 1.2.2.3 Les résines alkydes

Les résines alkydes sont généralement le produit de la réaction entre un alcool polyhydrique et un acide polybasique. Cette classification s'étend également aux résines polyester, dont les résines alkydes font partie. Généralement, les résines alkydes sont synthétisées à partir d'huiles végétales (25).

La figure 1.4 illustre la structure chimique d'une résine alkyde typique fabriquée à partir de l'acide linoléique contenu dans l'huile de soya (20).



**FIGURE 1.4 Résine alkyde obtenue à partir de l'acide linoléique.**

#### **1.2.2.4 Les additifs**

Les véhicules contiennent aussi de faibles quantités d'additifs qui permettent de modifier leurs comportements (15,19). Parmi les additifs les plus utilisés, nous retrouvons des gélifiants, des diluants, des cires et des agents siccatifs.

Le tableau 1.2 présente une formulation typique d'une encre offset pour l'impression du papier journal (19).

**TABLEAU 1.2 Composition typique d'une encre offset pour l'impression du papier journal.**

Composé	% en poids
Pigment	17-23
Résine alkyde	9-35
Huile (minérale et/ou végétale)	35-63
Additifs	0-5

#### **1.2.3 Le séchage des encres offset**

Les encres offset employées pour l'impression des journaux sèchent principalement par pénétration. Cependant, un processus d'oxydo-

polymérisation est également présent si le véhicule contient des groupements chimiques susceptibles de fixer l'oxygène de l'air. Le mécanisme de séchage par pénétration est surtout associé aux huiles minérales alors que le séchage par oxydo-polymérisation, qui est responsable du vieillissement, est lié aux huiles végétales et aux résines (17,24).

#### ***1.2.3.1 Séchage par pénétration***

Les véhicules des encres offset sont, comme mentionné précédemment, des mélanges polydispersés. Ils sont constitués d'un produit très fluide (huile minérale ou végétale) et d'un produit très visqueux ou même solide (résine) (16). Une fois que ces produits sont appliqués, leur taux de pénétration varie grandement avec la viscosité de ces constituants.

Une fois que l'encre est mise en contact avec la surface du papier sous la pression de la presse, elle coule, s'étend et pénètre ensuite partiellement les macropores du papier. Cette pénétration se fait en une fraction de seconde (17).

Ultérieurement, la partie plus fluide de l'encre (huile) se filtre par capillarité dans les micropores du papier pendant que la partie plus visqueuse (résine et pigment) demeure plus en surface. La migration de l'huile à l'intérieur de la feuille de papier, provoque le durcissement de la résine, et par conséquent, la formation d'une pellicule relativement rigide enrobant le pigment (17,20). Cette filtration sélective, qui se fait sans aucune pression de la presse, peut prendre plusieurs heures. Suite à l'impression, l'encre n'est pas totalement sèche mais l'impression est suffisamment résistante pour ne pas être endommagée par le poids des feuilles empilées ou par les contraintes de la plieuse.

#### ***1.2.3.2 Séchage par oxydo-polymérisation***

Après la pénétration dans le matelas fibreux, la résine et l'huile végétale, qui sont à la surface du papier avec le pigment, peuvent absorber l'oxygène de l'air pour déclencher une réaction de polymérisation. Le produit qui en résulte est une molécule tridimensionnelle hautement réticulée. La fixation chimique de

l'oxygène et la solidification du film augmentent l'adhérence de l'encre sur le papier (16,24,25).

L'oxydation des encres est un phénomène beaucoup plus lent que la pénétration. Bien qu'on ait peu d'information sur la vitesse d'oxydation, il est bien établi dans l'industrie qu'environ 3 mois suivant la date d'impression, le degré d'oxydation est tel que le décrochage de l'encre s'avère difficile. Bien que les huiles végétales et leurs dérivés (résines alkydes) soient les principaux responsables du processus d'oxydo-polymérisation des encres offset, les huiles minérales peuvent aussi s'oxyder mais à un degré et à une vitesse moindre (26).

Le processus d'oxydo-polymérisation est assez complexe étant donné la grande diversité des réactions invoquées. Cependant, des mécanismes de réaction, proposés dans la littérature à ce sujet, seront abordés dans la prochaine section.

### **1.3 CHIMIE DE L'OXYDO-POLYMÉRISATION**

Les huiles végétales et minérales réagissent avec l'oxygène par la formation de radicaux libres (27-31). Ce processus d'oxydation s'effectue en plusieurs étapes: 1) formation d'hydroperoxydes, 2) décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres, 3) propagation des radicaux libres et 4) terminaison, alors que les radicaux libres réagissent entre eux pour former des produits réticulés.

Les réactions chimiques par lesquelles les huiles minérales et végétales, et leurs dérivés, se modifient par absorption d'oxygène, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs, oeuvrant principalement dans les domaines de la peinture, de l'industrie alimentaire et de la pétrochimie (32-37). Cette autoxydation, qui peut éventuellement causer une transformation de l'état liquide à l'état solide, est influencée par un grand nombre de variables.

Actuellement, il est bien connu que la formation des hydroperoxydes, indispensables pour les réactions en chaîne des radicaux libres, est fortement affectée par le nombre et le degré de conjugaison des doubles liaisons



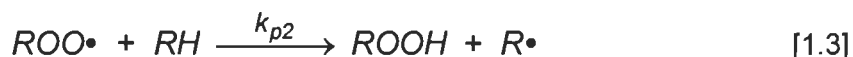
présentes dans les huiles ainsi que de l'arrangement géométrique des groupements substituants proches de ces doubles liaisons (13,25,29,31). Des facteurs comme la température, la concentration d'oxygène, le contenu d'humidité, l'illumination, l'épaisseur de la pellicule, la concentration d'antioxydants et de catalyseurs, etc, affectent la vitesse globale d'autoxydation.

Plusieurs mécanismes sur l'autoxydation d'hydrocarbures et des lipides ont été proposés mais le modèle cinétique classique développé par Bolland et Bateman est le plus amplement utilisé (27,28). Les étapes d'autoxydation décrites précédemment peuvent être représentées par ce modèle.

Initiation:



Propagation:



Terminaison:



Le matériel organique ou substrat est représenté par  $RH$ , où  $R$  est un hydrocarbure ayant un atome d'hydrogène labile  $H$ . Les constantes de vitesse des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison sont représentées respectivement par  $k_i$ ,  $k_p$  et  $k_t$ .

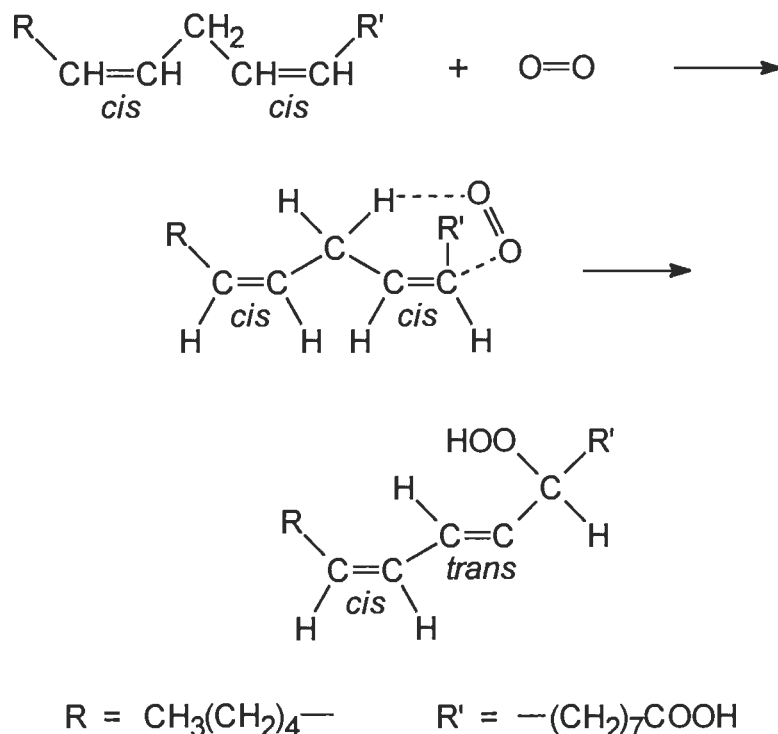
### 1.3.1 L'initiation

Dans cette première étape, le système génère les radicaux libres nécessaires pour initier l'oxydation. Pour ce faire, des hydroperoxydes doivent être d'abord formés. Les produits principaux lors de l'autoxydation

d'hydrocarbures et des lipides, ont été identifiés comme étant les hydroperoxydes. L'oxygène de l'air attaque les sites actifs du substrat tels que les groupements méthylènes adjacents à une double liaison carbone-carbone, pour former les hydroperoxydes. Ces groupements méthylènes sont caractéristiques des huiles siccatives (huiles de lin, de soya) et ils sont responsables de leur grande réactivité (13,24).

La structure insaturée des huiles siccatives est généralement non-conjuguée et leurs liaisons doubles présentent la configuration *cis*. Les acides oléique, linoléique et linolénique suivent cette description générale. Toutefois, pendant la formation d'hydroperoxydes, ces doubles liaisons subissent une transformation en une structure conjuguée et simultanément plusieurs d'entre elles changent à la configuration *trans* qui est plus stable (22,24,31,36,37).

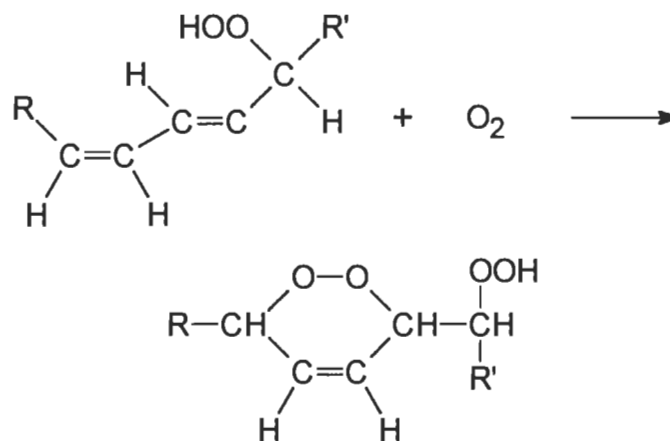
La figure 1.5 illustre la formation d'un hydroperoxyde à partir de l'acide linoléique et les transformations qu'elle implique (31).



**FIGURE 1.5** Formation d'un hydroperoxyde à partir de l'acide linoléique.

Les électrons de la double liaison du groupement méthylène actif forment un complexe avec une molécule d'oxygène avant de générer l'hydroperoxyde. Le complexe qui en résulte est relativement stable à cause de la création d'un pont d'hydrogène. Une fois que l'hydrogène labile du groupement méthylène se déplace vers la molécule d'oxygène, un réarrangement des liaisons doubles se produit. L'hydroperoxyde ainsi formé est conjugué avec une structure *cis-trans*.

Les doubles liaisons des hydroperoxydes conjugués peuvent réagir, dans des conditions sévères, avec l'oxygène. La réaction se développe par addition directe de l'oxygène sur les doubles liaisons, formant des peroxydes cycliques, tel que montré à la figure 1.6.



**FIGURE 1.6 Oxydation par addition des hydroperoxydes conjugués.**

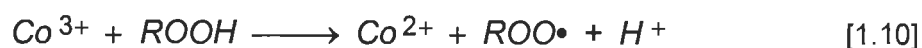
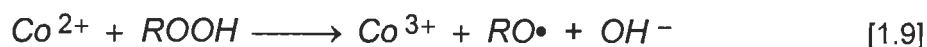
Une fois que les hydroperoxydes sont formés, ils peuvent se décomposer en radicaux libres par décomposition mono ou bimoléculaire (22).



Les traces de métaux présentes dans certains lipides accélèrent la décomposition des hydroperoxydes formés. Ces traces parfois indésirables, persistent après le processus de purification et probablement initient la formation des premiers radicaux libres. Ce phénomène est à l'origine de

l'utilisation de catalyseurs dans certaines applications (e.g. peintures) afin d'accélérer le séchage.

Les catalyseurs sont généralement des sels organiques tels que les résinates, les linoléates, les octanoates, les naphthalénates de zinc, mercure, cobalt ou manganèse. Une fois que le sel organique est dissocié dans le substrat, le cation métallique actif décompose les hydroperoxydes pour former les radicaux libres (25,38).



Les lipides et les hydrocarbures, sous des conditions spécifiques (haute température et/ou présence de lumière), peuvent aussi former des radicaux libres sans absorption d'oxygène (38).



La formation des radicaux libres dans cette étape d'initiation se résume par la réaction 1.1

### 1.3.2 La propagation

Les radicaux libres produits à l'étape précédente réagissent facilement avec leur environnement. Cependant, ils présentent certaines préférences. Les radicaux libres réagissent plus facilement entre eux et cette réactivité augmente avec la présence d'atomes d'oxygène dans leur structure (31).

Au début de l'oxydation des hydrocarbures et des lipides, la concentration des radicaux libres est trop faible pour qu'ils puissent réagir entre eux. Les radicaux réagissent alors préférentiellement avec l'oxygène de l'air et en cas échéant avec le substrat, comme représenté dans les réactions 1.2 et 1.3 respectivement. L'hydroperoxyde formé à la réaction 1.3 peut se décomposer en radicaux libres comme mentionné dans la section précédente.

Finalement, ces réactions génèrent de nouveaux radicaux libres qui vont réagir par la suite avec l'oxygène jusqu'à ce que la concentration des radicaux soit assez grande pour que le système change de mécanisme.

### 1.3.3 La terminaison

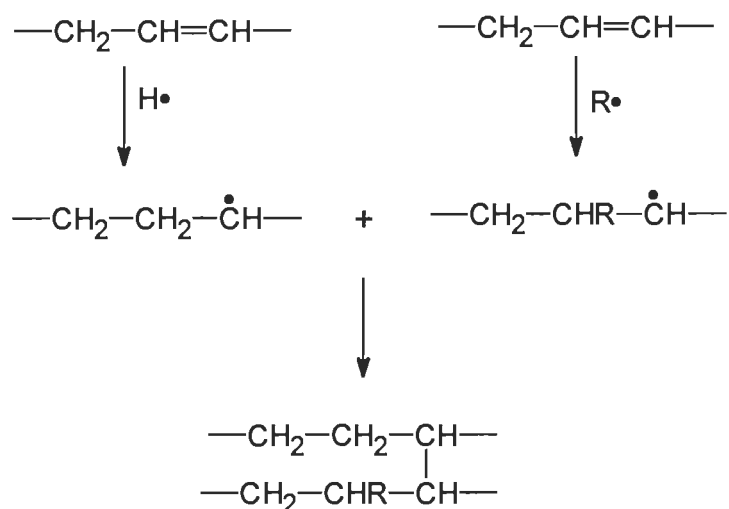
Une fois que les radicaux libres se retrouvent en quantité appréciable, ils réagissent entre eux pour former des produits réticulés. Les réactions ultérieures et successives, des produits réticulés avec les radicaux libres, forment progressivement un réseau tridimensionnel polymérique, responsable de la solidification du substrat, quand la quantité des sites réactifs est suffisamment élevée. (37).

Les liaisons formées pendant ce processus de polymérisation peuvent être du type carbone-carbone (-C-C-), éther (-C-O-C-) ou peroxyde (-C-O-O-C-). La nature de ces liaisons influence fortement les propriétés des produits réticulés comme la stabilité et la résistance mécanique (29). Généralement, les meilleures propriétés sont retrouvées chez les polymères ayant un contenu de liaisons élevé du type carbone-carbone. Par contre, la flexibilité des liaisons oxygénées, éther et peroxyde, génère des polymères de faibles résistances mécaniques (38).

Le type de liaisons polymériques est défini principalement par trois facteurs: la nature de l'hydrocarbure ou des lipides, la concentration d'oxygène et la température. Diverses études ont démontré que l'absorption d'oxygène par le substrat est fortement augmentée par le taux d'insaturation dans les chaînes (13,29,31,39). Sous les mêmes conditions, la contribution des liaisons éther et peroxyde à la polymérisation des substrats insaturés (i.e. huiles siccatives) est plus grande que celle dans les substrats saturés (i.e huile minérale). D'un autre côté, la contribution des liaisons du type carbone-carbone est favorisée par des températures relativement élevées et par des concentrations d'oxygène faibles (40). Il est important de mentionner que même si les liaisons carbone-carbone sont souhaitables, une faible quantité d'oxygène est nécessaire pour débiter la formation de radicaux libres.

Bien que la polymérisation s'effectue par la formation de liaisons chimiques, des liaisons secondaires peuvent également se former. Ces dernières sont principalement du type pont d'hydrogène et augmentent d'abord la cohésion entre les molécules réticulées du substrat (29).

Le processus de polymérisation est souvent associé à une perte d'insaturation. Différents travaux ont démontré que lors de la formation et la décomposition des hydroperoxydes, les doubles liaisons ne sont pas généralement consommées mais plutôt restructurées (24,31,37,38,40). Cette perte d'insaturation se réalise donc, pendant l'étape de polymérisation (38). Les réactions de polymérisation responsables de la perte d'insaturation sont illustrées à la figure 1.7.



**FIGURE 1.7 Réaction de polymérisation entre radicaux libres avec perte d'insaturation.**

#### 1.3.4 La dégradation

Il existe également des réactions secondaires produites par la décomposition des peroxydes qui génèrent des mélanges complexes de produits volatils saturés et insaturés à faibles poids moléculaire tels que: aldéhydes, cétones, alcools, esters, dioxyde de carbone et eau (22,37).

L'industrie de la peinture et des aliments ont porté une attention particulière à cette fraction volatile car elle présente une odeur et/ou un goût déplaisant qui nuit à l'utilisation des huiles et des résines (41-43). Dans la présente étude, la fraction non volatile sera cependant notre centre d'intérêt.

Après cette révision sommaire des propriétés des encres offset et de leurs composantes, nous procéderons à caractériser leur oxydation à l'aide de plusieurs techniques analytiques, dont les résultats seront présentés dans les prochains chapitres.

## **CHAPITRE II**

### **CARACTÉRISATION CHIMIQUE**

Les huiles et les encres offset sont des mélanges complexes dont les composantes sont très diversifiées. Cette diversité explique les différences importantes retrouvées entre un même type d'huile ou encre. Il s'avère donc important de bien caractériser les huiles et encres utilisées dans la présente recherche.

En plus des déterminations du nombre acide et du nombre d'iode, la spectroscopie infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse ont été utilisées pour cette caractérisation. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons oxydés et non-oxydés afin d'établir les divers changements des huiles et des encres provoqués par leur oxydation.

#### **2.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour l'analyse des composés organiques. De toutes les méthodes infrarouges, la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier (FTIR), car sa méthode d'acquisition des données et son traitement mathématique des résultats permettent une plus grande clarté et exactitude des mesures effectuées (44,45).

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption ou de la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ . Quand une molécule absorbe les radiations électromagnétiques, il y a une augmentation de son énergie totale. Elle passe d'un état stable à un état excité par absorption d'un photon (46). Les absorptions des composés s'apparentent à une empreinte digitale qu'on appelle "spectre".

Le développement de cette technique d'analyse a permis d'établir une corrélation entre la position de certaines bandes d'absorption maximum et les groupements fonctionnels des molécules examinées. Une analyse du spectre, permet d'en déduire les éléments de la structure du composé en question.



Comme la plupart des composés organiques, les véhicules des encres offset, absorbent des radiations électromagnétiques, ce qui permet de localiser les groupements fonctionnels caractéristiques de ces produits par FTIR. Il est possible également, par comparaison entre les spectres des échantillons oxydés et non-oxydés, de détecter les modifications chimiques induites par l'oxydation.

### **2.1.1 Matériaux utilisés**

Il a été suggéré précédemment que le phénomène de vieillissement, est causé par l'oxydo-polymérisation des véhicules des encres offset. Nous avons d'abord effectué des analyses sur une huile minérale et deux huiles végétales utilisées couramment comme des véhicules dans la production des encres offset.

L'huile minérale, identifiée comme Sunthene 4240, a été obtenue de Sunoco, North York Ont. Cette huile minérale est du type naphtalénique avec un nombre d'atomes de carbone variant principalement entre 12 et 50 et un faible taux d'insaturation. L'huile de soya et l'huile de lin ont été obtenues du secteur alimentaire, sous forme de produits commerciaux (sans additifs).

Nous avons aussi utilisé une encre offset commerciale "Arrowsoy" (Flint Ink Corporation, Mi, US), fabriquée à base d'huile de soya.

### **2.1.2 Préparation des échantillons**

#### **2.1.2.1 Les huiles**

L'huile minérale et les huiles végétales (de soya et de lin) ont été analysées sans purification additionnelle. La préparation des échantillons oxydés a été faite dans une thermobalance sous conditions contrôlées.

Les oxydations ont été réalisées de la façon suivante:  $25,0 \pm 0,1$  mg d'huile ont été placés dans une thermobalance, sous un écoulement continu de 30 mL/min d'oxygène. La température a été gardée constante à 115 °C et le temps d'oxydation a été varié selon le type d'huile utilisée. Les temps

d'oxydation ont été de 6, 8 et 43 heures, pour les huiles de lin, de soya et minérale, respectivement. Les oxydations ont été arrêtées lorsque l'absorption d'oxygène par l'huile devenait négligeable. Après oxydation, l'huile minérale était toujours liquide alors que les huiles végétales avaient formé des gels.

#### **2.1.2.2 L'encre offset "Arrowsoy"**

L'analyse par spectroscopie d'une encre offset est possible, seulement, s'il y a préalablement une séparation du pigment des autres composantes. En effet le pigment, généralement du noir de carbone, absorbe si fortement dans la région infrarouge qu'il masque toutes les absorptions possibles. Son élimination est donc nécessaire. Par ailleurs, l'interprétation du spectre d'absorption d'un mélange d'huiles et de résines s'avère difficile à cause non seulement de la quantité importante de groupements fonctionnels, mais aussi du chevauchement de bandes d'absorptions très similaires.

Afin de réaliser et de faciliter l'analyse spectroscopique de l'encre, une extraction en phase solide a été effectuée (47). Environ 30 mg ont d'abord été dispersés dans un faible volume de 5 mL d'hexane. La suspension d'encre a été transférée dans une cartouche de silica gel (Sep-PaK Vac Cartridge) où de l'hexane, du chloroforme et de l'acétone/méthanol ont été utilisés pour éluer les différentes fractions. Lors de l'extraction, le pigment a été retenu dans la cartouche, laissant les fractions libres du pigment. Les fractions éluées dans l'hexane (6,5%), le chloroforme (81,6%) et l'acétone/méthanol (10,9%) étaient constituées, respectivement, par l'huile minérale, l'huile végétale et la résine (probablement alkyde) (47).

#### **2.1.3 Équipement**

Un spectrophotomètre infrarouge à transformées de Fourier du type "Perkin Elmer System 2000" a été utilisé. Les spectres ont été obtenus avec un angle d'incidence de 90°, grâce à un système à réflexion simple.

## 2.1.4 Spectres

### 2.1.4.1 L'huile minérale

La figure 2.1 illustre les spectres obtenus avant et après l'oxydation de l'huile minérale. Les deux spectres affichent une grande similarité. Ils présentent une forte intensité des bandes d'absorption situées à 2924 et 2856  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées à l'élongation de la liaison C-H des groupements  $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3-$ . Les fortes intensités sont dues à l'abondance de ces groupements dans l'huile (48). Les deux spectres présentent également des absorptions moins intenses à 1460  $\text{cm}^{-1}$  et 1378  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison  $-\text{CH}-$  des groupements  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3-$ . L'absence d'absorption dans la région de 3010  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation de la liaison  $-\text{CH}-$  de  $-\text{C}=\text{C}-$  (49), révèle le faible taux d'insaturation de cette huile minérale.

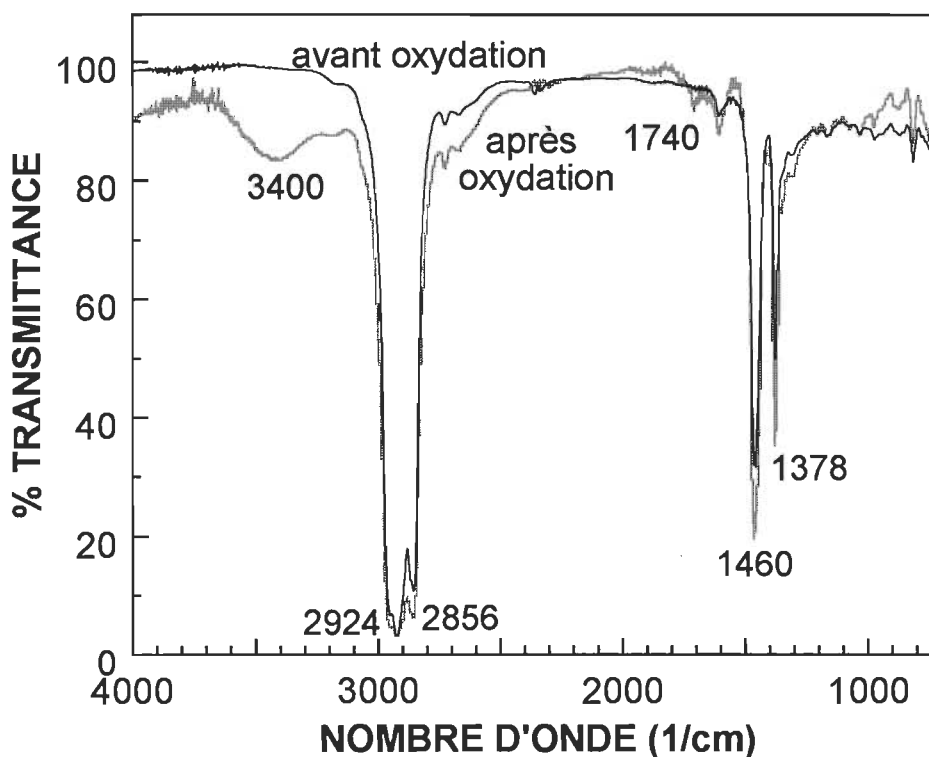


FIGURE 2.1 Spectres FTIR de l'huile minérale avant et après l'oxydation

Après oxydation de l'huile, des bandes d'absorption apparaissent à  $3400\text{ cm}^{-1}$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$ , indiquant respectivement, la présence de groupements hydroxyles ( $\text{-OH}$ ) et carbonyles ( $\text{C=O}$ ). Ces groupements oxygénés confirment le développement des réactions d'oxydation dans l'huile, même si le nombre de liaisons doubles de l'échantillon de départ était faible. Les faibles intensités d'absorption signalent cependant un faible degré d'oxydation malgré les conditions sévères employées.

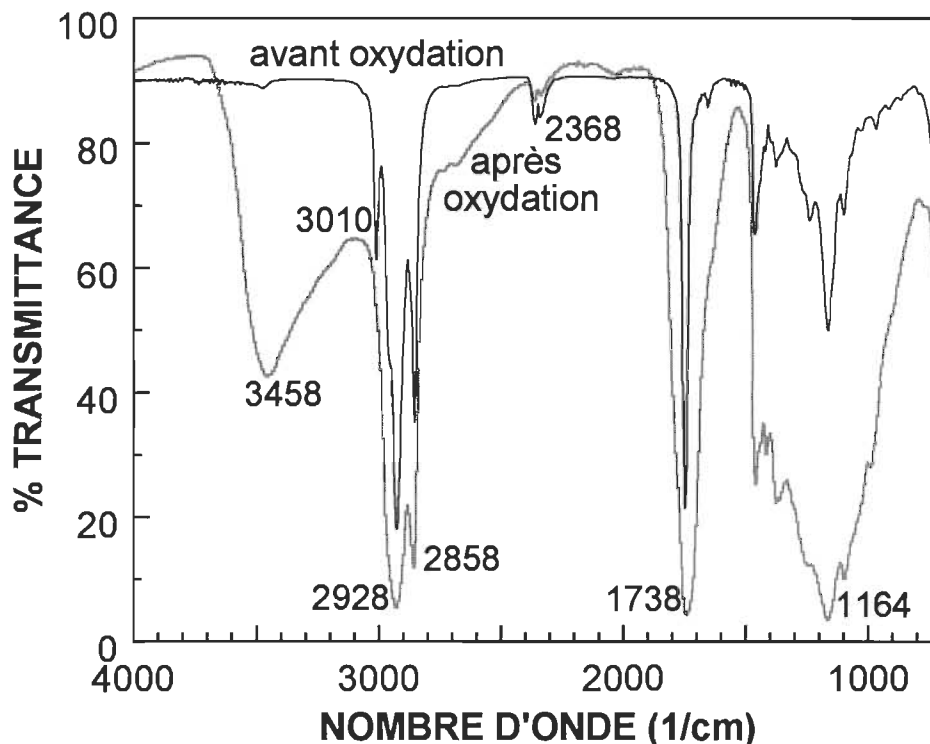
#### **2.1.4.2 Les huiles végétales**

Les spectres, avant et après l'oxydation, de l'huile de lin sont présentés à la figure 2.2. Le spectre non-oxydé montre des absorptions relativement fortes à  $2928$  et  $2858\text{ cm}^{-1}$ , associées à l'élongation de la liaison  $\text{C-H}$  des groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$  et  $\text{-CH}_3\text{-}$ . Il exhibe également une bande d'absorption à  $1738\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle des esters, toujours présent dans les glycérides (50). L'ampleur de la bande d'absorption à  $1164\text{ cm}^{-1}$  de ce spectre est attribuée à l'absorption du groupement  $\text{C-O}$ , retrouvé également dans les glycérides. Contrairement à l'huile minérale, le spectre avant l'oxydation présente une absorption dans la région de  $3010\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'élongation de la liaison  $\text{-CH-}$  du groupement  $\text{-C=C-}$ , confirmant ainsi le caractère insaturé de l'huile de lin.

L'oxydation génère des changements structuraux assez marqués sur l'huile de lin. L'augmentation importante de la bande d'absorption à  $3458\text{ cm}^{-1}$  indique l'abondance de groupements hydroxyles, soit en forme d'alcool ( $\text{R-OH}$ ), hydroperoxyde ( $\text{R-OOH}$ ) ou carboxyle ( $\text{R-COOH}$ ) (51). En effet, plusieurs études ont montré que les premiers produits stables lors de l'autoxydation d'hydrocarbures et des lipides sont les hydroperoxydes (22,24-30). La décomposition ultérieure des hydroperoxydes forme des radicaux libres qui à leur tour génèrent divers produits tels que: alcools, acides carboxyliques, esters, éthers, aldéhydes et cétones.

Lors de l'oxydation, la bande carbonyle ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) devient plus intense et plus large à cause de la formation d'acides, esters, aldéhydes et cétones. L'absorption de l'ample bande située autour de  $1164\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison  $\text{C-O}$ , est aussi accrue. La grande partie de ces nouvelles liaisons  $\text{C-O}$  se

présentent en forme d'éther et contribuent fortement à la réticulation des chaînes d'acides gras. Par contre, la disparition de la bande à  $3010\text{ cm}^{-1}$  suggère la perte d'insaturation ( $\text{C}=\text{C}$ ) due à la réticulation de ces chaînes (48).



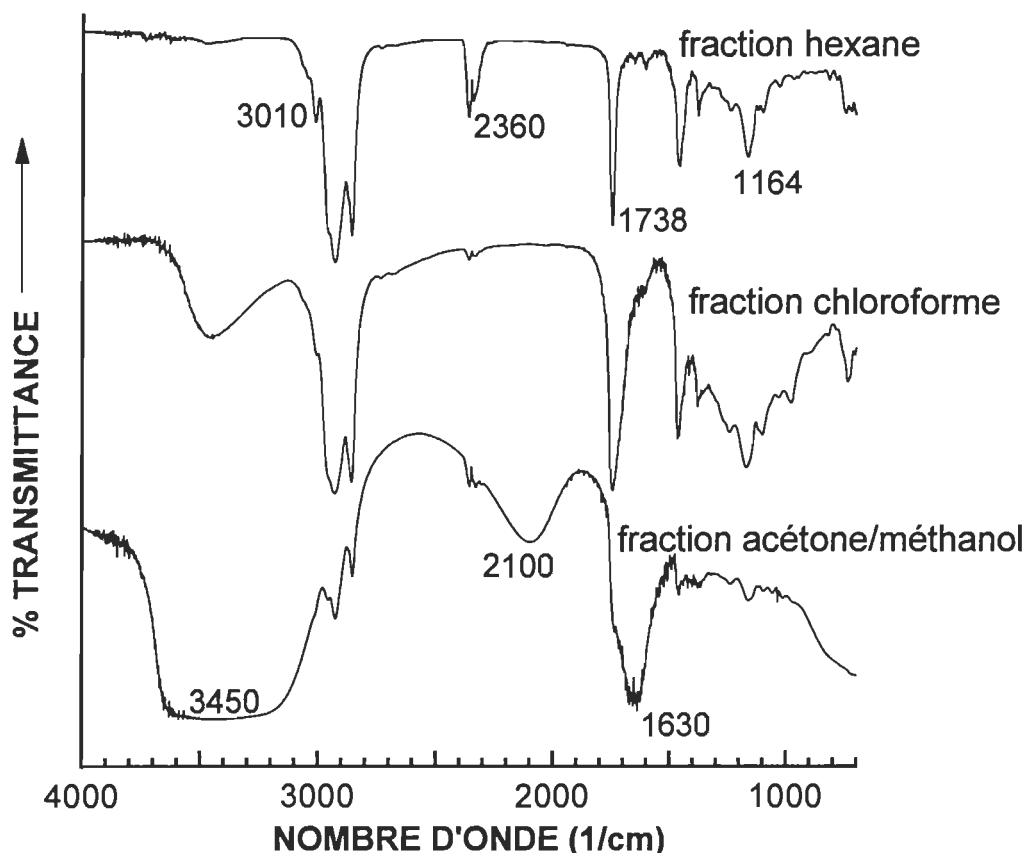
**FIGURE 2.2 Spectres FTIR de l'huile de lin avant et après l'oxydation**

Il convient de noter que le spectre obtenu pour l'huile de soya est très similaire à celui de l'huile de lin (figure 2.2).

#### **2.1.4.3 L'encre offset "Arrowsoy"**

La figure 2.3 illustre les spectres des trois fractions d'encre obtenues par extraction en phase solide. La fraction hexane présente un spectre passablement différent de celui rapporté précédemment pour l'huile minérale (figure 2.1). Contrairement à celle-ci, la fraction hexane possède une faible absorption à  $3010\text{ cm}^{-1}$  qui indique la présence d'insaturation. De plus, l'existence des groupements  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{C}-\text{O}$  est confirmée par les bandes d'absorption à  $1738$  et  $1164\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, peu d'importance doit être accordée à la bande d'absorption à  $2360\text{ cm}^{-1}$ , associée au  $\text{CO}_2$  dans l'air

ambient de la salle d'échantillonnage. On peut donc conclure que l'huile minérale contenue dans la fraction hexane possède une composition différente de l'huile minérale utilisée précédemment comme modèle d'un véhicule d'encre.



**FIGURE 2.3 Spectres FTIR des fractions acétone/méthanol, chloroforme et hexane, obtenues à partir de l'encre offset "Arrowsoy".**

D'autre part, le spectre de la fraction chloroforme est très similaire au spectre de l'huile de lin oxydé, présenté à la figure 2.2. L'huile contenue dans la fraction chloroforme est donc du type végétale.

Le spectre de la fraction acétone/méthanol exhibe une présence importante du groupement hydroxyle, comme l'indique la bande d'absorption à 3450  $\text{cm}^{-1}$ . La forte présence des groupements hydroxyle n'est pas étonnante si on considère que les résines alkydes sont produites à partir des alcools polyhydriques (20,21). Par ailleurs, la région entre 1000 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  semble déformée par la forte absorption du groupement hydroxyle. Les bandes d'absorption à 1745 et 1164  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux groupements C=O et C-O,

sont assez amples et fortes. La grande abondance des liaisons du type ester retrouvée dans les résines alkydes contribuent à ces absorptions. De plus, le caractère aromatique de ces résines alkydes est confirmé par la bande d'absorption à  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, l'absorption à  $2100\text{ cm}^{-1}$  est probablement associée à des groupements de type CN- et OCN- des additifs, contenus dans la résine ou l'encre. Le spectre de la fraction acétone/méthanol concorde donc dans l'ensemble avec la structure de base des résines alkydes.

Les spectres obtenus des trois fractions montrent que l'encre en générale a subi déjà une oxydation pendant sa fabrication et son entreposage. Cette oxydation a probablement été initiée par des sels métalliques incorporés aux encres lors de l'addition du pigment (noir de carbone).

## **2.2 DÉTERMINATION DES ACIDES GRAS PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

Le phénomène d'oxydo-polymérisation des encres offset, attribué aux huiles végétales et ses dérivés, est fortement affecté par le degré d'insaturation des chaînes d'acides gras ou d'hydrocarbures. Il est bien établi qu'un contenu élevé de sites insaturés génère des huiles plus réactives (13,25,29,31). Le degré d'insaturation est déterminé par le type d'acides dans les triglycérides des huiles. Bien que la littérature rapporte des compositions typiques pour les huiles végétales employées dans la présente recherche (13,37,43), la polydispersité des huiles peut provoquer des variations importantes entre les huiles du même type. De plus, l'oxydation des huiles altère la composition des acides gras.

Afin de déterminer les acides gras des huiles, celles-ci sont d'abord hydrolysées. Les acides gras libérés du glycérol sont ensuite transformés en esters méthylés d'acides gras. Par la suite, ces esters méthylés sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse où ils sont séparés. Finalement la détection se réalise par un spectromètre de masse.

La spectrométrie de masse permet de déterminer la nature des fragments ionisés formés par un bombardement des composés introduits. Le bombardement s'effectue par un faisceau d'électrons primaires, secondaires ou d'ions chargés. Les fragments ainsi formés sont triés en fonction du rapport de

leur masse sur leur charge. Les valeurs de ce rapport et l'intensité pour chaque fragment sont converties en valeurs alphanumériques qui sont traitées par ordinateur. Le spectre de masse représente l'abondance des ions sur la base masse/charge. L'intensité des pics est proportionnelle à leur stabilité et à leur probabilité de formation. Chaque composé possède un spectre de fragmentation unique, qui une fois comparé à une banque de données, permet d'établir la structure des composés (46).

L'utilisation couplée de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse rend donc possible l'analyse directe d'un mélange de composés. Le mélange est séparé dans la colonne du chromatographe, après les produits purs entrent les uns après les autres dans le spectromètre où ils sont ionisés. Chaque produit du mélange donne un spectre de masse caractéristique qui est comparé par la suite avec la banque de données de l'ordinateur.

### **2.2.1 Matériaux utilisés**

La détermination des acides gras a été effectuée sur les huiles de soya et de lin. Ces huiles, sans additifs, ont été obtenues d'un comptoir d'alimentation de produits naturels.

### **2.2.2 Préparation des échantillons**

Les huiles de départ ont été analysées sans purification additionnelle. Une oxydation en masse a été effectuée pour obtenir des échantillons oxydés en quantité appréciable. Les oxydations ont été réalisées de la façon suivante. Un bécher avec 100 mL d'huile a été placé dans une bombe calorimétrique de 400 mL. Cette bombe a été placée dans un four à 110 °C. Un écoulement continu d'oxygène de 60 mL/min était maintenu dans la bombe tout en gardant une pression absolue de 5,08 atm. Les oxydations ont été arrêtées lorsque les huiles étaient solidifiées. Les temps d'oxydation ont été respectivement de 11 et de 15 jours pour l'huile de lin et l'huile de soya.

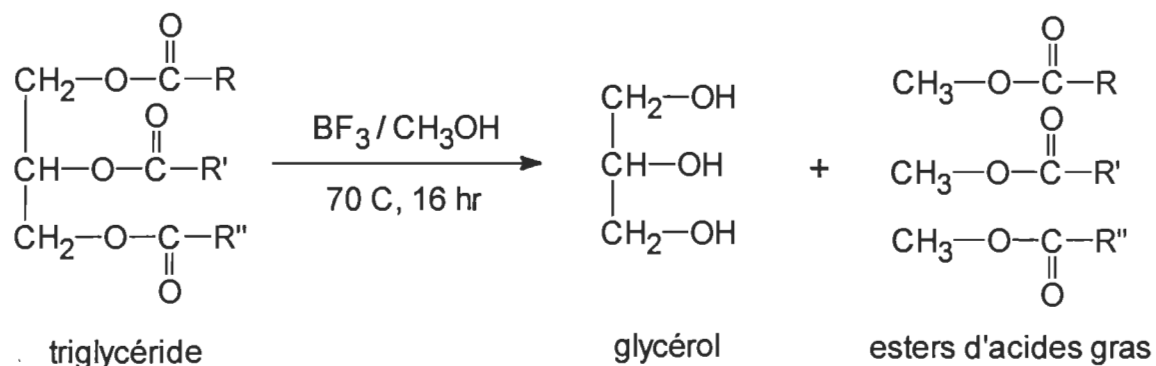


### 2.2.3 Équipement

Un système Hewlett-Packard 5890 Séries II, constitué par un chromatographe en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse (GCMS), a été utilisé. La séparation a été faite à l'aide d'une colonne du type capillaire (HP-5MS), dont la phase stationnaire contenait du méthyle et du phénylsilicone.

### 2.2.4 Méthode pour la détermination des acides gras

La transformation des triglycérides des huiles en esters méthylés des acides gras facilite grandement leur analyse. Cette transestérification évite la formation de liaisons du type pont d'hydrogène, augmentant ainsi la volatilité et la stabilité thermique des composés. La transestérification doit se réaliser en milieu acide afin de produire la coupure des triglycérides en acides gras. Une fois que la coupure est réalisée, l'acide gras libéré est estérifié par l'alcool (52). La figure 2.4 illustre la transestérification des triglycérides.



**FIGURE 2.4 Réaction de transestérification des triglycérides**

La transestérification a été réalisée de la manière suivante: à un poids de 25 mg d'huile, placé dans un tube de 15 mL, un volume de 1 mL d'une solution méthanolique (5 mg/mL) d'acide myristique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ) a été ajouté. Vu que l'huile de lin et l'huile de soya ne contiennent pas de l'acide myristique, ce dernier a été additionné comme traceur. Ensuite 1 mL d'une solution méthanolique de  $\text{BF}_3$  à 20% a été ajouté. Finalement, le tube a été chauffé à 70 °C pendant 16 heures. La détermination du myristate de méthyle a permis

d'établir que sous ces conditions, la transestérification était quasi complète (>97%).

Afin de récupérer les esters méthylés des acides gras ainsi formés, un volume de 2 mL d'eau a été ajouté pour solubiliser et séparer le glycérol formé et le méthanol restant. Pour neutraliser l'excès de  $\text{BF}_3$ , 5 mL d'une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$  ont été ajoutés. Les esters méthylés ont été extraits avec deux volumes de 30 mL d'éther diéthylique. Suite à l'extraction, la phase organique a été diluée à 100 mL avec du dichlorométhane. Un volume de 100  $\mu\text{L}$  de cette solution a été prélevé et déposé dans un tube d'injection. Après évaporation du solvant, un volume de 100  $\mu\text{L}$  d'une solution d'hénécossanoate de méthyle ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOCH}_3$ ) à 50 ppm (standard) a été ajouté et 1  $\mu\text{L}$  de cette solution a été injecté dans la colonne.

Les résultats ont été obtenus par comparaison entre les aires de pics des composés détectés et les aires des pics standards. Des renseignements supplémentaires sur l'injection, la détection et la précision des mesures sont rapportés dans la méthode standard (53).

### **2.2.5 Résultats et discussion**

Le tableau 2.1 montre la composition obtenue pour l'huile de soya, avant et après oxydation. Une notation standard pour les acides gras a été utilisée. L'acide gras est représenté par  $\text{Cx:y}$ , où x est le nombre de carbones et y le nombre d'insaturations. Pour chaque échantillon, les résultats sont exprimés en pourcentage des produits détectés (première colonne) et en pourcentage de la masse d'huile originale (deuxième colonne). Pour l'échantillon non-oxydé, la fraction non détectée est constituée principalement par des acides gras mineurs et représente 8,3% de la masse originale d'huile. Après l'oxydation, cette fraction non détectée augmente jusqu'à 79,1%. Cette augmentation substantielle est provoquée évidemment par la formation des produits oxygénés trop peu volatils pour être élués sous les conditions utilisées. Par ailleurs, la présence d'acides gras résiduels dans les échantillons oxydés démontre qu'il n'est pas nécessaire que tous les acides gras insaturés soient oxygénés pour que l'huile se solidifie.

**TABLEAU 2.1 Composition de l'huile de soya avant et après oxydation.**

<b>COMPOSITION DE L'HUILE DE SOYA</b>				
<b>Acide gras</b>	<b>Avant oxydation, %</b>		<b>Après oxydation, %</b>	
	<b>détectée</b>	<b>globale</b>	<b>détectée</b>	<b>globale</b>
Palmitique, C16:0	9,3	8,5	31,6	6,6
Stéarique, C18:0	2,8	2,6	12,1	2,5
Oléique, C18:1	22,6	20,8	36,2	7,6
Linoléique, C18:2	57,9	53,2	18,8	3,9
Linolénique, C18:3	7,4	6,8	1,3	0,3
Autres		8,3		79,1

La composition de l'huile de soya avant l'oxydation, est similaire à celle rapportée dans la littérature (tableau 1.1). Après l'oxydation la composition change toutefois de façon drastique. Les valeurs calculées, à partir de la masse originale d'huile, indiquent que tous les acides gras subissent des transformations à divers degrés lors de l'oxydation. Pour les acides plus inertes, tels que l'acide palmitique, stéarique et oléique, leur contribution s'accroît par rapport au contenu total en acides gras (deuxième colonne) principalement parce que la fraction des acides gras insaturés diminue. En effet, l'oxydation réduit grandement la concentration des acides linoléique et linolénique, plus réactifs. Ces résultats confirment que le degré d'insaturation des aides gras accroît la réactivité des huiles.

Les compositions obtenues pour l'huile de lin sont présentées au tableau 2.2. Les fractions non détectées, avant et après oxydation sont de 8,7 et 83,2%, respectivement. La composition de l'huile non oxydée contient un peu plus d'acide linoléique et un peu moins d'acide oléique que celle rapportée par la littérature. L'oxydation de l'huile de lin provoque des changements similaires à ceux retrouvés pour l'huile de soya. La contribution des acides palmitique, stéarique et oléique par rapport au contenu total d'acides gras est également accrue.

**TABLEAU 2.2 Composition de l'huile de lin avant et après oxydation**

<b>COMPOSITION DE L'HUILE DE LIN</b>				
<b>Acide gras</b>	<b>Avant oxydation, %</b>		<b>Après oxydation, %</b>	
	<b>détectée</b>	<b>globale</b>	<b>détectée</b>	<b>globale</b>
Palmitique, C16:0	6,8	6,2	13,7	2,3
Stéarique, C18:0	4,8	4,4	9,5	1,6
Oléique, C18:1	15,9	14,5	42,3	7,1
Linoléique, C18:2	22,3	20,4	14,6	2,5
Linolénique, C18:3	50,2	45,8	19,9	3,3
Autres		8,7		83,2

Il est difficile à partir ces résultats de faire des conclusions fermes sur les réactivités des huiles et/ou acides gras. Des études plus approfondies ont toutefois été réalisées afin de discriminer la réactivité des huiles de lin et de soya. Ces études sont présentées dans les prochains chapitres.

### **2.3 DÉTERMINATION DES DOUBLES LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES PAR IODOMÉTRIE**

Bien que la détermination des acides gras permette, d'une façon indirecte, d'établir le degré d'insaturation, cette méthode est applicable seulement à la portion huileuse, d'origine végétale, des véhicules et encres offset. Toutefois, la détermination quantitative des doubles liaisons éthyléniques des autres portions s'avère importante compte tenu du rôle de l'insaturation lors de l'oxydation des hydrocarbures et des lipides.

Parce que les doubles liaisons éthyléniques réagissent facilement avec les halogènes (54), la fixation d'iode par les doubles liaisons est amplement utilisée pour mesurer l'insaturation des hydrocarbures et des lipides, et elle est généralement rapportée comme nombre d'iode (33,35,54). Le nombre d'iode

est défini comme le nombre de grammes consommés d'iode par les doubles liaisons éthyléniques contenues dans 100 grammes d'échantillon.

La détermination quantitative des doubles liaisons éthyléniques des différentes huiles et de l'encre offset a donc été effectuée par cette méthode du nombre d'iode

### 2.3.1 Matériaux utilisés

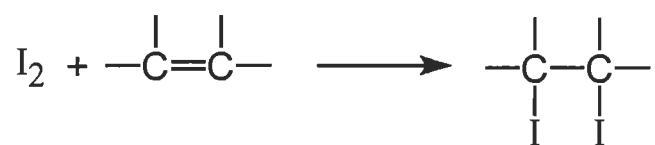
Les analyses ont été réalisées sur l'huile minérale "Sunthene 4240", les huiles végétales de soya et de lin, et l'encre offset commercial "Arrowsoy".

### 2.3.2 Préparation des échantillons

L'encre et les huiles ont été analysés sans purification ni fractionnement additionnel. Cependant, une oxydation en masse, comme décrit dans la section 2.2.2, a été effectuée pour obtenir des échantillons oxydés en quantité appréciable. L'encre "Arrowsoy" et l'huile minérale ont été oxydées pendant 10 et 31 jours respectivement. Après oxydation, l'encre s'est solidifiée alors que l'huile minérale est demeurée sous forme liquide.

### 2.3.3 Méthode pour la détermination du nombre d'iode

L'iode a été fixé par addition sur les carbones ayant une double liaison selon la figure 2.5.



**FIGURE 2.5 Réaction d'addition d'iode sur une double liaison.**

La fixation d'iode a été réalisée de la façon suivante: une quantité exacte d'échantillon calculée selon la formule "grammes d'échantillon = 30/nombre d'iode" a été placée dans un erlenmeyer contenant 10 mL de chloroforme. Après agitation, 25 mL d'une solution de ICl 0,1M ont été ajoutés. Le contenu

de l'erenmeyer a été placé dans l'obscurité pendant une heure, tout en maintenant des agitations à toutes les 15 minutes.

L'iode consommé lors de la réaction d'addition a été déterminé par le titrage en retour de l'excès d'iode. Un volume de 15 mL d'une solution KI à 20% en poids et 100 mL d'eau ont été ajoutés. Suite à une agitation vigoureuse, 1 mL d'une solution d'amidon à 5 g/L a été additionné et le titrage a été réalisé avec une solution 0,1 N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jusqu'à décoloration complète. Deux blancs ont été effectués pour chaque détermination.

Le nombre d'iode a été calculé à partir de l'équation suivante:

$$NI = \frac{12,69 \cdot N \cdot (B - E)}{m} \quad [2.1]$$

où  $B$  = le volume en mL de la solution de thiosulfate pour titrer le blanc  
 $E$  = le volume en mL de la solution de thiosulfate pour titrer l'échantillon  
 $N$  = la normalité de la solution de thiosulfate  
 $m$  = masse de l'échantillon en grammes

### 2.3.4 Résultats et discussion

Les résultats obtenus lors de la détermination du nombre d'iode sont présentés au tableau 2.3. Les valeurs du nombre d'iode ( $NI$ ) sont exprimées également en mole du groupement éthylénique par 100 grammes d'échantillon. La variation des valeurs rapportées est de l'ordre de 5%.

Les résultats indiquent que l'huile minérale a un faible taux d'insaturation et il demeure constant après l'oxydation. Il n'est donc pas surprenant que cette huile soit assez inerte pendant une oxydation. Par ailleurs, la faible concentration des groupements éthyléniques ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) a été masquée dans le spectre FTIR (figure 2.1) par la forte absorption des liaisons C-H, très abondantes dans l'huile.

Contrairement à l'huile minérale, l'huile de soja a un taux d'insaturation beaucoup plus élevé. Pour l'échantillon non-oxydé, la concentration des doubles liaisons de 0,52 mole/100 g permet de déterminer l'existence de 4,7

doubles liaisons par molécule de triglycéride. Cette détermination a été réalisée en considérant un poids moléculaire moyen de l'huile de soja de 870 g/mole (55). La valeur obtenue de 4,7 doubles liaisons par molécule de triglycéride est en accord avec la composition en acides gras présentée dans la section précédente.

**Tableau 2.3 Nombre d'iode et nombre de doubles liaisons éthyléniques des huiles et de l'encre offset "Arrowsoy".**

Échantillon	Avant oxydation		Après oxydation	
	NI g/100 g	[-C=C-] mole/100 g	NI g/100 g	[-C=C-] mole/100 g
Huile minérale	18	0,07	18	0,07
Huile de soja	132	0,52	61	0,24
Huile de lin	177	0,70	60	0,24
Encre "Arrowsoy"	65	0,26	33	0,13

Suite à l'oxydation, le nombre d'iode de l'huile de soja est réduit presque de moitié. Cette réduction est attribuée principalement à la consommation des doubles liaisons pendant le processus de polymérisation, tel qu'illustré à la figure 1.6. Toutefois, d'autres facteurs peuvent influencer la diminution du nombre d'iode. Il a été démontré que, lors de l'oxydation de lipides et d'hydrocarbures, les doubles liaisons éthyléniques non conjuguées subissent un réarrangement qui produit des structures conjuguées. Ces structures conjuguées peuvent subir une attaque directe de l'oxygène et former des peroxydes cycliques, qui réduisent l'insaturation (figure 1.5). De plus, il a été établi que ces structures conjuguées consomment moins d'iode que la quantité théorique et que par conséquent, elles causent une sous-estimation du degré d'insaturation (56).

Avant oxydation, l'insaturation de l'huile de lin est la plus élevée des échantillons étudiés. Elle est 34% plus élevée que celle de l'huile de soja. Comme montré au tableau 2.2, le contenu élevé d'acide linoléique occasionne cette différence. Le nombre des doubles liaisons par molécule de triglycéride

augmente à une valeur de 6,4, ce qui correspond bien avec la composition en acides gras de cette huile, déterminée par chromatographie.

À cause de sa plus grande réactivité, la perte d'insaturation de l'huile de lin, provoquée par l'oxydation, est aussi la plus élevée des échantillons étudiés. Le nombre d'iode, suite à l'oxydation, est réduit au tiers de sa valeur originale. Par ailleurs, les valeurs du nombre d'iode des échantillons oxydées de l'huile de lin et de soya sont très similaires. Toutefois, la capacité de l'huile de lin à former plus de structures conjuguées pourrait contribuer à sous-estimer leur degré d'insaturation.

L'encre offset "Arrowsoy" possède une insaturation appréciable, étant donné la présence d'une huile végétale (soya) dans ce type d'encre. Après l'oxydation, le nombre d'iode de l'encre est réduit de moitié, soit une proportion égale à l'huile de soya.

## **2.4 DÉTERMINATION DES GROUPEMENTS CARBOXYLES PAR TITRAGE ACIDE-BASE**

La détermination quantitative des groupements carboxyles ( $\text{-COOH}$ ) est utilisée comme une mesure indirecte du degré d'oxydation des différents échantillons. La génération de ces groupements carbonyles est associée à une oxydation assez poussée car deux atomes d'oxygène sont alors fixés sur un carbone.

Le nombre de groupements carboxyles dans les véhicules et les encres offset a été déterminé quantitativement par la méthode du nombre acide. Cette méthode utilise un titrage acide-base en milieu alcoolique. Le nombre acide est défini comme la quantité de KOH en mg, nécessaire pour neutraliser les groupements carboxyles (acides) contenus dans un gramme d'échantillon.

### **2.4.1 Matériaux utilisés**

Les analyses ont été réalisées sur l'huile minérale "Sunthene 4240", sur les huiles de soya et de lin, et sur l'encre offset commercial "Arrowsoy".



## **2.4.2 Préparation des échantillons**

Comme auparavant décrit (section 2.3.2), les huiles et l'encre ont été analysées sans purification, ni fractionnement additionnel. Toutefois, une oxydation en masse a été effectuée pour obtenir des échantillons oxydés en quantité appréciable.

Avant la détermination du nombre acide, tous les échantillons ont été hydrolysés afin de convertir les liaisons ester en groupements carboxyles détectables. L'hydrolyse a aussi permis de fragmenter et de solubiliser les échantillons oxydés dans un solvant organique. Elle a été réalisée en utilisant de l'acétone acidifiée (57) selon le procédé suivant: un poids d'environ 0,15 g d'échantillon a été placé dans un tube auquel on a ajouté 10 mL d'acétone et 1 mL de HCl 10 M. Le tube a ensuite été chauffé à 70 °C pendant 4 heures.

Suite à l'hydrolyse, les acides carboxyliques ont été précipités et isolés. Après refroidissement, la solution hydrolysée a été transférée à une ampoule à décantation de 500 mL, en utilisant un volume additionnel de 10 mL d'acétone pour le transfert. Les acides libres ont été précipités en additionnant 100 mL d'eau distillée et le pH de la solution a été ajusté à une valeur de 3, avec une solution de HCl 0,5 M. La suspension ainsi obtenue a été extraite 3 fois successivement avec 40 mL d'éther diéthylique, puis la phase organique a été lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la phase aqueuse devienne neutre. La phase organique a été placée dans un bécher et séchée dans un four à vide à 30 °C.

## **2.4.3 Méthode pour la détermination du nombre acide**

Les acides carboxyliques présents dans les échantillons hydrolysés ont été déterminés par titrage acide-base (58).

La phase organique séchée a été dissoute par l'addition de 20 mL d'un mélange d'alcool absolu et d'éther diéthylique (50 %vol). Après dissolution complète, un volume de 0,1 mL d'une solution de phénolphtaléine (1 g/100 g d'alcool absolu) a été ajouté. La titration a été réalisée par l'addition d'une

solution éthanolique de KOH 0,04 N, jusqu'à ce que la solution incolore tourne au rose.

Le nombre acide a été calculé à partir de l'équation suivant:

$$NA = \frac{56,11 \cdot V \cdot N}{m} \quad [2.2]$$

où  $V$  = le volume en mL de KOH dosé  
 $N$  = la normalité de la solution de KOH  
 $m$  = masse de l'échantillon en grammes

### 2.3.4 Résultats et discussion

Le tableau 2.4 présente les résultats obtenus lors de la détermination du nombre acide. Les résultats sont exprimés également en mole du groupement carboxyle par 100 grammes d'échantillon. La variation des valeurs rapportées est de l'ordre de 3%.

Le nombre acide de l'huile minérale de départ est très faible, mais il augmente légèrement à la suite de l'oxydation. En accord avec les résultats des analyses précédentes, l'huile minérale s'avère plutôt inerte, même sous des conditions poussées d'oxydation.

L'huile de soya non-oxydée affiche une forte abondance de groupements carboxyles, causée par la libération hydrolytique des acides gras contenus dans les triglycérides. La concentration des groupements carboxyles déterminée par titrage (0,32 mole/100 g), est semblable à la concentration théorique de 0,34 mole/100 g. Cette concentration théorique a été calculée en considérant que chaque triglycéride (870 g/mole), après une hydrolyse parfaite, génère trois acides gras, ayant chacun un groupement carboxyle détectable. La faible différence entre ces deux concentrations peut être attribuable à la polydispersité de l'huile de soya et/ou à une l'hydrolyse incomplète des triglycérides. Suite à l'oxydation, le nombre d'acide augmente sensiblement. Cette augmentation est provoquée par la formation de groupements carboxyles et de liaisons ester, lors

de la fixation d'oxygène. Les liaisons ester ainsi formées sont transformées ultérieurement en groupements carboxyles par l'hydrolyse acide.

Les résultats de titrage pour l'huile de lin sont très semblables à ceux de l'huile de soja, quoique les valeurs pour l'échantillon de l'huile de lin non-oxydée soient légèrement plus élevées. De plus, la concentration des groupements carboxyles obtenue, 0,33 mole/100 g, demeure très près de la concentration théorique (0,34 mole/100 g). Après oxydation, les valeurs du nombre acide pour l'huile de lin sont inférieures à celles de l'huile de soja. On peut avancer l'hypothèse que le plus grand nombre de sites réactifs des triglycérides de l'huile de lin permet une meilleure dispersion de l'oxygène fixé. Par conséquent, les structures ayant un oxygène tels que les alcools, cétones, aldéhydes, éthers, seront favorisés par rapport aux groupements carboxyles et/ou des liaisons esters.

**Tableau 2.4 Nombre acide et nombre de groupes carboxyles des huiles et de l'encre offset "Arrowsoy".**

Échantillon	Avant oxydation		Après oxydation	
	NA mg/g	[-COOH] mole/100g	NA mg/g	[-COOH] mole/100g
Huile minérale	8	0,01	24	0,04
Huile de soja	177	0,32	290	0,52
Huile de lin	186	0,33	253	0,45
Encre "Arrowsoy"	210	0,37	276	0,49

De tous les échantillons non-oxydés, l'encre "Arrowsoy" présente le nombre acide le plus élevé. Ce nombre acide élevé peut être attribué aux liaisons du type ester présentes dans la résine alkyde et dans l'huile de soja, contenues dans cette encre. À la figure 2.3, les spectres infrarouges de l'échantillon original d'encre montraient une pré-oxydation, qui a sans doute générée de nouvelles liaisons ester et/ou de groupements carboxyles. Après l'oxydation, le nombre d'acide de l'encre augmente significativement, quoique la valeur de ce nombre acide est inférieure à celle de l'huile de soja oxydée.

Alors, la pré-oxydation de l'encre pendant la fabrication et entreposage, semble avoir consommé une quantité appréciable de sites réactifs susceptibles de former des liaisons ester et/ou des groupements carboxyles.

La détermination du nombre d'acide a été aussi réalisée sur des échantillons non hydrolysés dans l'acétone acide. Les valeurs pour les échantillons non-oxydés étaient en général très faibles (>5). Les échantillons oxydés, sauf l'huile minérale oxydée, n'ont pu être dissous complètement dans le mélange éthanol-éther pour le titrage. Il n'a donc pas été de faire des titrages erratiques sur ces échantillons insolubles et seuls les résultats pour les échantillons hydrolysés ont donc été présentés ici.

## **2.5 CONCLUSIONS**

Grâce à plusieurs méthodes analytiques, nous avons pu caractériser chimiquement les structures de base des véhicules et de l'encre offset employés dans la présente recherche. À l'aide de ces mêmes méthodes, divers changements structuraux provoqués par l'oxydation de ces produits ont pu être détectés.

Les huiles de lin et de soya présentent un fort taux d'insaturation, qui est responsable de leur grande réactivité. La détermination des acides gras a permis d'établir la différence de composition entre ces deux huiles. On a montré que cette différence réside dans le contenu supérieur en acide linoléique de l'huile de lin. Lors de l'oxydation des deux huiles végétales, l'insaturation est fortement réduite suite à la consommation des doubles liaisons pendant la réticulation des chaînes de lipides. Cette réticulation provoque la solidification des huiles. D'une autre côte, la fixation d'oxygène provoque la formation de divers groupements de type hydroxyle, carbonyle, carboxyle, ester et éther.

D'autre part, l'huile minérale est peu insaturée et réagit légèrement avec l'oxygène, même sous des conditions sévères d'oxydation.

L'extraction en phase solide réalisée sur l'encre offset "Arrowsoy", et l'analyse infrarouge postérieure des fractions obtenues ont permis d'établir la composition du véhicule. Ce dernier est constitué d'un mélange d'huile

minérale, d'huile de soya et de résine alkyde et ces deux derniers composants présentent de signes d'oxydation même avant l'oxydation contrôlée. Pendant cette oxydation, l'encre offset a présenté un comportement similaire à celui de l'huile de soya, étant donné la concentration importante de cette dernière dans l'encre.

La concentration des structures détectées, par ces méthodes analytiques, a permis de déterminer sommairement la réactivité de l'encre et des différentes huiles utilisées. Des études plus approfondies, qui seront présentées dans les prochaines chapitres, ont été réalisées afin d'établir plus précisément la réactivité de ces produits.

## **CHAPITRE III**

### **ÉVOLUTION DU VIEILLISSEMENT DES VÉHICULES DES ENCREs OFFSET PAR CHROMATOGRAPHIE INVERSE EN PHASE GAZEUSE (IGC)**

Le phénomène de vieillissement des encres offset, et les problèmes qui en découlent, sont attribués à l'oxydation des véhicules retrouvés dans ces encres. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer l'oxydation de ce type de produits. Les méthodes d'absorption d'oxygène et du nombre de peroxyde figurent parmi les plus utilisées (22,28,59). Toutefois, la formation appréciable de composés volatils, l'instabilité des peroxydes et la quantité appréciable d'échantillons requis, limitent l'application de ces méthodes. Par ailleurs, plusieurs études ont démontré que les changements en polarité induits par l'oxydation de différents lipides et polymères, sont facilement détectables par la chromatographie inverse en phase gazeuse (60-65). Cette technique possède aussi l'avantage de réaliser directement l'oxydation sur une couche mince de matériel placé dans une colonne chromatographique, où des conditions très précises peuvent être contrôlées.

Dans ce chapitre, la technique d'IGC sera utilisée pour déterminer la réactivité de divers véhicules, utilisés fréquemment pour la production des encres offset. L'évolution de l'oxydation, sous différentes conditions, est établie grâce à une mesure périodique de l'indice de rétention "Kovats" (61). Cet indice est une mesure indirecte du degré d'oxydation et il est calculé à partir des temps de rétention de différents solutés injectés.

#### **3.1 LA CHROMATOGRAPHIE INVERSE EN PHASE GAZEUSE**

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique de séparation de composés gazeux qui peuvent être vaporisés sans décomposition. La séparation des composés se réalise grâce à la différence de leurs affinités pour la phase stationnaire. Cette dernière sert donc d'accessoire de séparation et est souvent considérée par l'analyste comme une "boîte noire".

Par ailleurs, dans la chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC), la phase stationnaire est sous étude et les solutés injectés dans la phase

gazeuse ne servent qu'à révéler les propriétés physiques de cette phase stationnaire (66). Toutefois, le principe de fonctionnement pour les deux techniques demeure le même, soit la partition d'un soluté entre deux phases; une phase stationnaire discontinue (solide ou liquide) et une phase mobile (gaz inerte).

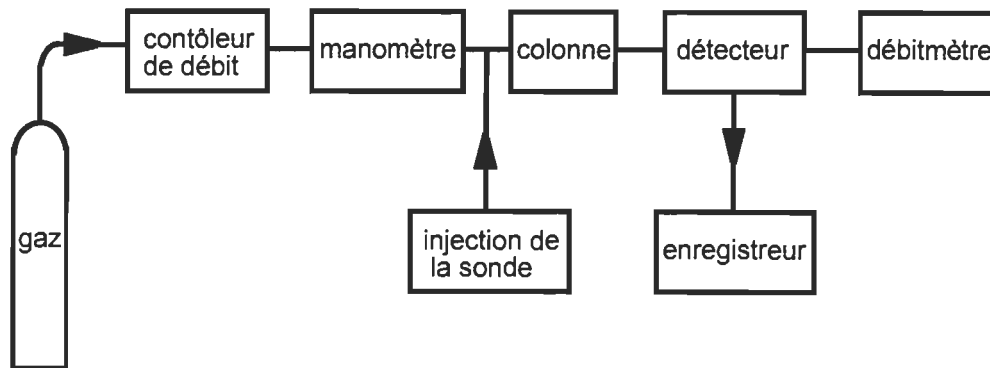
L'IGC est une technique qui a connu des développements importants à partir de 1976, suite à la demande de nouveaux outils analytiques pour l'analyse des matériaux polymériques. Elle a été depuis longtemps utilisée pour déterminer une grande variété des propriétés des polymères, tels que la température de transition, la solubilité, le degré de cristallisation, l'énergie de surface, le coefficient de diffusion, la chaleur d'adsorption, etc. (67-75). Cette technique a l'avantage d'être simple, fiable, précise, relativement peu coûteuse et applicable à une grande variété de produits solides et liquides. De plus, la faible pression de vapeur des composés à étudier, tels que les polymères, entrave l'analyse par les méthodes conventionnelles. Enfin, cette méthode, dans l'avenir, continuera de jouer un rôle important dans le développement de nouveaux matériaux.

L'IGC nous a permis d'étudier l'oxydation de divers véhicules utilisés comme phase stationnaire. Comme ceux-ci deviennent de plus en plus polaire avec leur oxydation, plusieurs solutés de polarités différentes ont été injectés dans la colonne à mesure que l'oxydation progressait. Les temps de rétention ont varié en fonction de l'affinité des solutés pour le véhicule. Ces changements de polarité du véhicule ont été évalués par le calcul de l'indice de rétention de "Kovats".

### **3.1.1 Le chromatographe et les temps de rétention**

La figure 3.1 montre les principaux éléments d'un chromatographe à gaz. Le gaz vecteur, généralement l'hélium ou l'azote, fournit un flux continu et constant qui est contrôlable par une vanne ou un débitmètre. Le flux ainsi contrôlé passe ensuite à travers la colonne chromatographique. La phase stationnaire qui recouvre un support inerte remplissant la colonne, offre une résistance à l'écoulement de la phase mobile. Cette résistance ou friction, se traduit par une perte de pression dans la colonne. Un manomètre situé avant la

colonne permet de mesurer la différence de pression entre l'entrée et la sortie ("back pressure").



**FIGURE 3.1 Schéma simple d'un chromatographe.**

Les solutés sont injectés à l'entrée de la colonne à l'aide d'une seringue ou d'une vanne d'échantillonnage. À mesure que chaque soluté traverse la colonne, celui-ci se partage entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les solutés sont ainsi retenus différemment selon leur affinité avec la phase stationnaire. Généralement, la phase stationnaire est déposée sous forme d'une couche liquide mince, enrobant uniformément un support solide inerte. La concentration du soluté à la sortie de la colonne est analysée par un détecteur d'ionisation à flamme ou à conductivité thermique. La réponse du détecteur est acheminée à un enregistreur qui rapporte le signal sous forme de pics. Finalement, l'écoulement du gaz porteur inerte est mesuré à la sortie de la colonne en utilisant un débitmètre à bulle de savon.

Après l'injection du soluté, à l'entrée de la colonne, celui-ci est poussé par le gaz vecteur afin de traverser la colonne. S'il n'interagit pas avec la phase stationnaire (soluté inerte), il prendra un temps  $t_M$  pour être complètement balayé. Ce temps est considéré comme le temps mort du système. D'autre part, si le soluté interagit avec la phase stationnaire, il prendra un temps plus long,  $t_R$ , pour être balayé (76). Le temps net de rétention, attribué à l'interaction soluté-phase stationnaire, est établi comme:

$$R = t_R - t_M \quad [3.1]$$



Dans la présente recherche, les quantités de solutés injectés ont été très faibles afin de se situer dans la région à dilution infinie, où la loi d'Henry prévaut. À dilution infinie le temps de rétention est indépendant de la concentration et les pics obtenus sont symétriques avec une distribution Gaussienne (77). Sous ces conditions, les temps de rétention  $t_M$  et  $t_R$  sont mesurés comme le temps écoulé entre le moment de l'injection et la détection du pic à hauteur maximale.

### 3.1.2 L'indice de rétention "KOVATS"

La mesure continue du degré d'oxydation des véhicules peut se réaliser par la détermination de l'indice de rétention "Kovats". Des études réalisées par Bird, Evans et Sen ont démontré que la chromatographie inverse en phase gazeuse est un outil assez sensible pour détecter les changements en polarité provoqués par la fixation chimique de l'oxygène, sur plusieurs lipides et polymères (60,61,65). Les changements de polarité de la phase stationnaire provoquent des variations du temps de rétention des solutés injectés. Les solutés polaires augmentent leur temps de rétention à mesure que la phase stationnaire s'oxyde, alors que les solutés non polaires ont un temps de rétention de plus en plus court.

La réponse variable des solutés aux changements de polarité, a permis à Kovats de définir un indice relatif de rétention. Cet indice de rétention se base sur la comparaison entre le temps de rétention d'une sonde et celui de deux alcanes, ayant respectivement N et N+1 atomes de carbone.

L'indice de rétention "Kovats" est défini comme:

$$IR = 100 * N + 100 \left[ \frac{\log R_X - \log R_N}{\log R_{N+1} - \log R_N} \right] \quad [3.2]$$

où  $R_X$  = temps net de rétention de la sonde  
 $R_N$  = temps net de rétention de l'alcane ayant une chaîne de N carbones  
 $R_{N+1}$  = temps net de rétention de l'alcane ayant une chaîne de N+1 carbones

Quand les changements de polarité de la phase stationnaire sont provoqués exclusivement par la fixation chimique de l'oxygène, l'indice de rétention peut être considéré comme une mesure indirecte du degré d'oxydation (60). Au cours de cette étude, le degré d'oxydation de plusieurs véhicules a été établi par la mesure continue de l'indice de rétention. L'évolution de l'oxydation des véhicules a permis d'en établir la réactivité.

## **3.2 EXPÉRIMENTATION**

### **3.2.1 Matériaux utilisés**

Afin de faciliter l'analyse des oxydations, quelques huiles couramment utilisées comme des véhicules dans la production des encres offset ont été étudiées séparément. Les huiles analysées étaient: l'huile minérale, identifiée comme "Sunthene 4240", et les huiles végétales de lin et de soya.

Des solutés de différente polarité ont été utilisés pour la détermination des indices de rétention. Les solutés, grade chromatographique, employés étaient: acétone, n-butanol, tétrahydrofurane, benzène, dichlorométhane, tétrachlorométhane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane et n-decane.

Le support inerte utilisé pour la préparation de la phase stationnaire a été du type Chromosob G, avec une surface spécifique de  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  et un diamètre de particule entre 180 et 250  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.2 Préparation de la phase stationnaire**

Chaque huile a été déposée en couche mince sur un support chromatographique. Pour ce faire un poids connu d'huile a été d'abord solubilisée dans du dichlorométhane. Cette solution a été ensuite mélangée avec un support chromatographique solide et inerte (Chromosob G). Le mélange a été évaporé dans un évaporateur rotatif sous vide, à une température variant entre 30 et 35 °C. Avant de commencer l'évaporation, une purge d'azote a été réalisée dans le système afin d'empêcher une possible oxydation de l'huile. Le solide recouvert d'huile était ensuite transféré dans un

four à vide, à 30 °C, sous une atmosphère d'azote, pour une période additionnelle de 4 heures. À la fin de cette étape, l'huile sur le support était libre de toute trace de solvant. Après remplissage d'une colonne en acier inoxydable (1,83 cm X 0,635 cm d.i.), pour chaque échantillon d'huile, la colonne était installée dans le chromatographe.

### 3.2.3 Équipement

Un chromatographe Varian, modèle 3700 a été utilisé. La figure 3.2 montre un diagramme du système utilisé pour réaliser les oxydations et les mesures de chromatographie inverse. Un cylindre d'azote pur et un cylindre contenant un mélange azote/oxygène ont fourni un flux constant, contrôlé par une valve et un débitmètre. L'azote, un gaz vecteur inerte, a été utilisé pour réaliser la mesure de l'indice de rétention alors que le mélange a été employé afin d'oxyder la phase stationnaire. Une trappe d'oxygène a été placée sur la ligne d'azote pour éliminer toute oxydation possible pendant les mesures chromatographiques. Un bain thermostaté et un récipient à pression ont été utilisées dans des expériences où il était nécessaire d'introduire un taux d'humidité contrôlé au sein du mélange azote/oxygène.

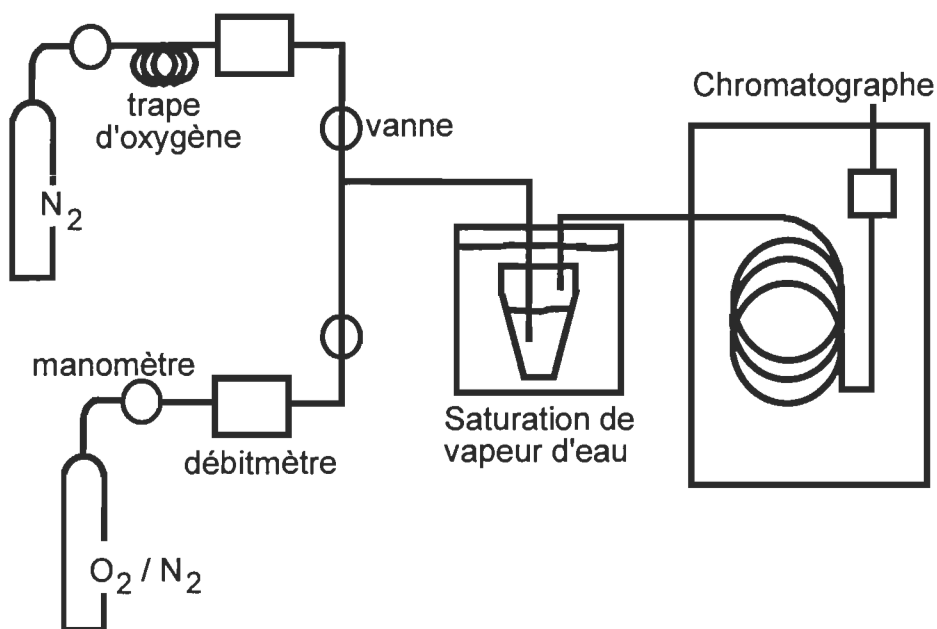


FIGURE 3.2 Système utilisé pour réaliser la chromatographie inverse.

### 3.2.4 Mesures du temps de rétention

Après que la colonne ait été fixée au chromatographe, une purge d'azote a été effectuée, pendant 2 heures, afin d'éliminer toute présence d'oxygène ou d'humidité dans le système. Suite à la purge, la colonne a été stabilisée à la température de travail pendant 4 heures. Le flux continu d'azote était contrôlé à 30 mL/min à l'aide d'une vanne et d'un débitmètre à bulle de savon fixé à la sortie de la colonne.

Lorsque le système était stabilisé, les solutés polaires et non polaires ont été injectés ( $>0,1 \mu\text{L}$ ), afin de mesurer l'indice de rétention initial des échantillons. Les solutés ont été regroupés en trois mélanges différents, injectés séparément, pour éviter le chevauchement des pics lors de la détection. Les indices de rétention ont été calculés à partir des temps de rétention enregistrés sur le chromatogramme. Le temps mort de la colonne,  $t_M$  a été déterminé par l'injection du méthane, car ce dernier a une interaction négligeable avec la phase stationnaire.

Suite à la mesure de l'indice de rétention initial, l'azote, utilisé comme gaz vecteur, a été remplacé par un mélange azote/oxygène pour initier l'oxydation de la phase stationnaire. Le flux continu du mélange a été également contrôlé à un débit de 30 mL/min. Lorsque nécessaire, ce mélange azote/oxygène était humidifié par barbotage dans l'eau maintenue à température et à pression contrôlées. L'oxydation a été arrêtée à plusieurs stades afin de déterminer le degré d'oxydation. Pour ce faire, le mélange azote/oxygène a été substitué par de l'azote pur. Avant l'injection des solutés, les produits volatils générés lors de l'oxydation, ont été balayés de la colonne par la poussée de l'azote. Une fois que la réponse du détecteur fut constante, les solutés polaires et non polaires ont été injectés afin de déterminer les indices de rétention, permettant ainsi d'établir la vitesse et la nature des changements que l'oxydation provoque sur les différentes huiles.

Afin de confirmer l'équilibre dynamique des conditions dans la colonne, des oxydations à basse température ont été effectuées à l'extérieur et à l'intérieur de la colonne. L'oxydation à l'extérieur de la colonne a été effectuée

en laissant oxyder l'huile déposée sur le support, à 25 °C, dans une chambre de climatisation maintenue à 50% HR. Des échantillons ont été pris à différents stades de l'oxydation afin de remplir des colonnes et de mesurer le degré d'oxydation par injection de divers solutés.

Les oxydations à l'intérieur de la colonne ont été réalisées en écoulant un gaz d'oxydation ayant 20% d'oxygène, soit un contenu en oxygène comparable à celui de l'air ambiant. Selon le cas, l'humidification de ce gaz a été réalisée par barbotage du gaz dans l'eau placé dans une pompe calorimétrique à 25 °C et 2 atm (pression absolue). Le gaz ainsi saturé, devient partiellement humidifié (50% HR) une fois arrivé dans la colonne, où la pression est pratiquement atmosphérique. Afin d'assurer la sécheresse des échantillons pendant la mesure des indices de rétention, une purge d'azote pendant 2 heures à 25 °C et 3 heures à 80 °C, a été effectuée pour les échantillons oxydés en présence d'humidité. Bien que les oxydations ont été effectuées à 25 °C, la mesure des indices de rétention a été réalisée à 80 °C, afin de vaporiser les solutés et réduire les temps de rétention.

### **3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION**

#### **3.3.1 Les temps de rétention**

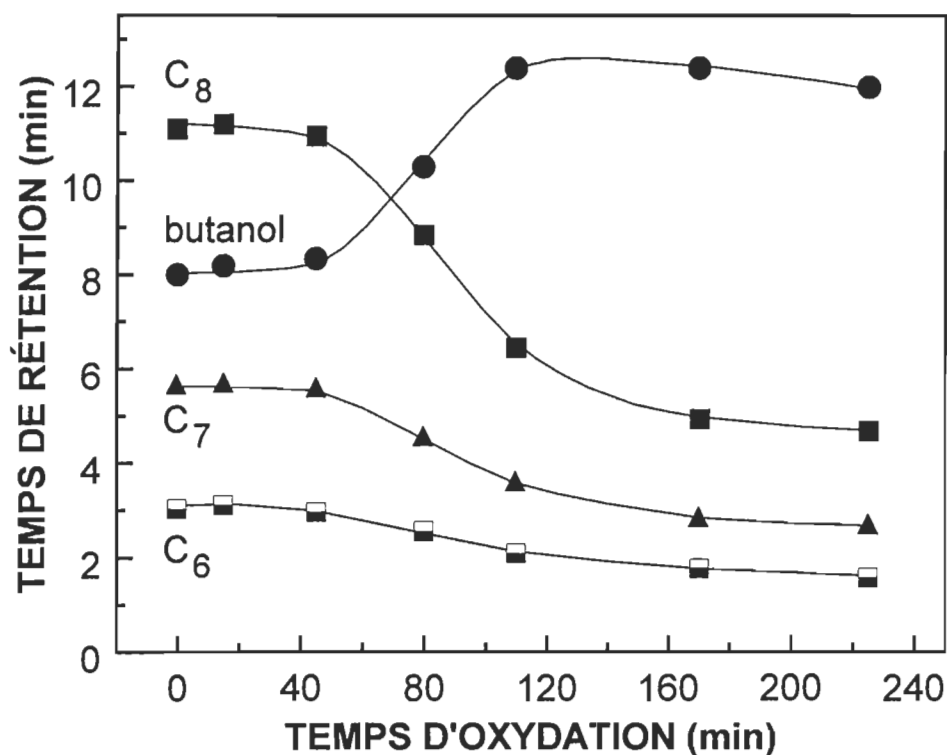
Les temps de rétention des solutés sont déterminés à partir des chromatogrammes obtenus pour chaque injection. Une forme symétrique et gaussienne des pics enregistrés indique généralement que la rétention chromatographique est régie par la loi d'Henry (région de dilution infinie). Pour vérifier que la rétention des solutés était effectivement dans la région de dilution infinie nous avons fait plusieurs injections avec quantités différentes de solutés (0,05 à 0,2 µL). Les pics étaient symétriques et les temps de rétention étaient indépendants de la concentration, confirmant que les systèmes étaient dans cette région de dilution infinie (77).

##### **3.3.1.1 Les huiles végétales**

L'oxydation des huiles végétales (phase stationnaire) influence grandement la rétention des solutés injectés. La figure 3.3 illustre les temps de

rétenion de différents solutés, obtenus lors de l'oxydation de l'huile de lin. Cette oxydation a été effectuée à 100 °C, avec un gaz ayant 20% en volume d'oxygène et une phase stationnaire contenant une charge d'huile de 10 % en poids, par rapport au support chromatographique.

Au début de l'oxydation, les temps de rétenion des solutés demeurent assez constants. Cependant, après cette période, les temps de rétenion des alcanes (solutés non polaires) sont fortement réduits. Avant l'oxydation, l'huile consiste principalement de groupements C-H, C-C, et C=C dont l'interaction avec les alcanes est régie principalement par des forces de London. À mesure que l'oxydation se déroule, des groupements de type -COOH, -C-OH, et -C-O-C- se forment et ceux-ci réduisent les champs des forces de London (60). D'autres solutés non polaires comme le benzène et le tétrachlorure de carbone ont exhibé des réductions similaires de leur temps de rétenion.



**FIGURE 3.3** Temps de rétenion de plusieurs solutés lors de l'oxydation de l'huile de lin à 100 °C, 20 % d'oxygène et 10 % de charge.

Contrairement aux solutés non-polaires, l'affinité du butanol (soluté polaire) pour les huiles végétales augmente avec le degré d'oxydation. Le groupement -OH du butanol, qui donne le caractère polaire à la molécule, peut avoir des interactions de type acide-base (les ponts d'hydrogène en constituent un exemple) avec les sites oxygénés formés dans les huiles. D'autres solutés polaires tels que l'acétone et le tétrahydrofurane, ont également présenté ce même comportement, bien que les variations aient été moins prononcées. L'affinité croissante des solutés polaires pour les huiles végétales oxydées se traduit donc par une augmentation de leur temps de rétention.

L'oxydation de l'huile de soya provoque sur la rétention des solutés, le même type de changements que celle de l'huile de lin. On a cependant aussi noté des différences importantes entre ces deux huiles, mais celles-ci seront abordées dans une section ultérieure.

### **3.3.1.2 L'huile minérale**

La fixation chimique de l'oxygène par l'huile minérale est trop lente pour être détectée, même sous les conditions d'oxydation sévères employées: 100 °C, 20% (v/v) d'oxygène dans le gaz d'oxydation et 250 minutes d'oxydation. Par conséquent, les temps de rétention des solutés sont quasi-constants tout au long de l'oxydation. Sous cette condition sévère, on a observé une augmentation de la ligne de base du détecteur à ionisation de flamme qu'on a attribué à la volatilisation des composés de l'huile.

Des oxydations plus longues ont été effectuées afin de provoquer une oxydation plus prononcée de l'huile minérale. Cependant, il existe une perte appréciable d'huile minérale pendant de longues périodes d'oxydation. Cette perte de matière produit une diminution généralisée de la rétention des solutés, qui masque la faible oxygénation de l'huile minérale. La chromatographie se révèle donc inadéquate pour suivre les faibles changements chimiques d'une huile minérale pendant une oxydation. Nous montrerons au chapitre suivant que la thermogravimétrie est une méthode supérieure à la chromatographie pour étudier l'oxydation d'une huile minérale.

### 3.3.2 Les indices de rétention

Bien que les temps nets de rétention présentés à la figure 3.3 sont des paramètres fiables du degré d'oxydation, l'indice de rétention de Kovats s'avère plus adéquat car il permet de normaliser les temps de rétention de diverses sondes sur différentes phases stationnaires, et il est aussi plus sensible à l'oxydation. Au cours de cette étude, les indices de rétention ont été utilisés comme une mesure indirecte du degré d'oxydation. La mesure périodique de cet indice a permis de suivre l'évolution de l'oxydation des huiles végétales, sous diverses conditions.

Les indices de rétention obtenus pour le butanol, le tétrahydrofurane, le benzène et le dichlorométhane, pendant l'oxydation de l'huile de lin, sont présentés dans les figures 3.4 et 3.5. Les conditions d'oxydation étaient les suivantes: 100 °C, 20% (v/v) d'oxygène dans le gaz d'oxydation et 10% de charge d'huile. Afin d'établir la reproductibilité de la méthode, trois échantillons différentes d'huile, ont été oxydés séparément dans trois colonnes, sous les mêmes conditions.

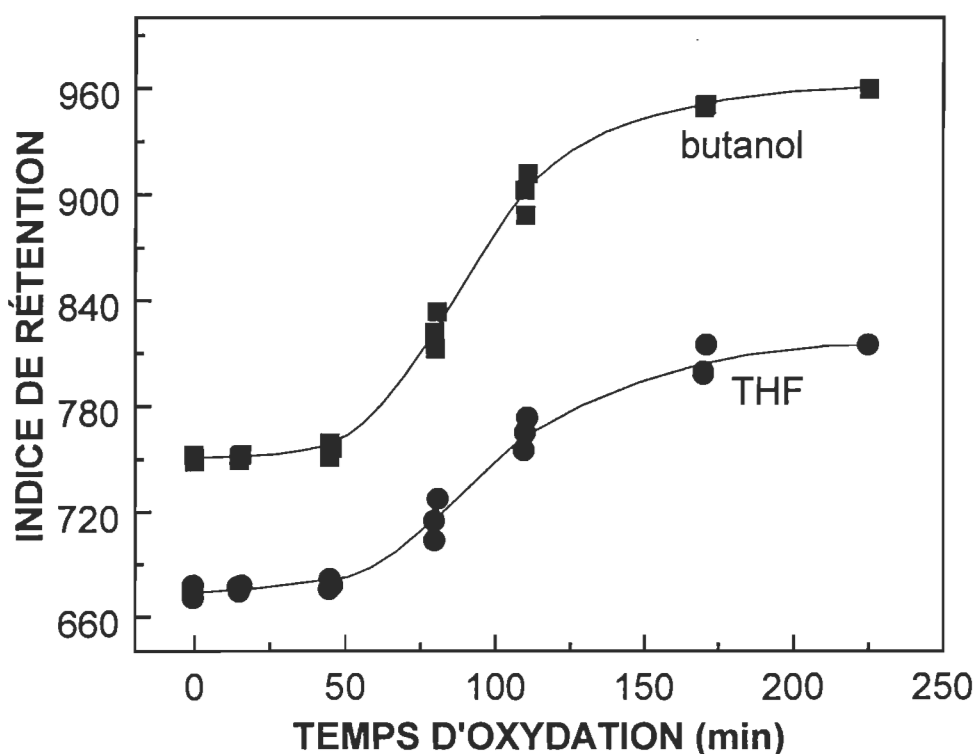
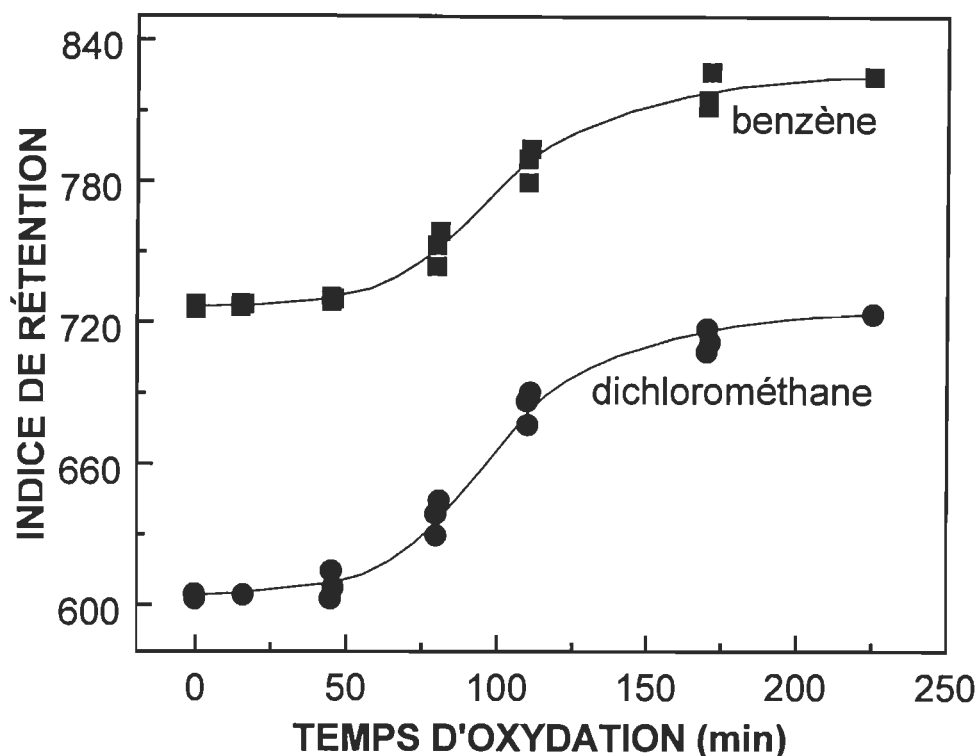


FIGURE 3.4 Indices de rétention pour le butanol et le tétrahydrofurane.





**FIGURE 3.5** Indices de rétention pour le benzène et le dichlorométhane.

Les variations de moins de 3% de l'indice de rétention sur les trois colonnes et ce à un temps d'oxydation déterminé, démontrent la bonne reproductibilité de la méthode. Cette reproductibilité est plus élevée au début et à la fin des oxydations, alors que les échantillons sont plus stables. Au cours de l'oxydation des huiles végétales, une fraction volatile est générée et postérieurement balayée de la colonne par la poussée du gaz. Cette perte d'huile, qui correspond de 5 à 10% de la masse originale, produit une réduction généralisée des temps de rétention. Toutefois, les indices de rétention ne sont pas modifiés car ils sont indépendants de la masse de la phase stationnaire employée. L'oxygène fixé aux produits volatils ne contribue pas à la polarisation de l'huile et conséquemment il n'est pas détecté.

Les courbes d'oxydation des différents solutés exhibent la forme sigmoïdale caractéristique des procédés auto-catalytiques (78). Ces oxydations auto-catalytiques présentent trois étapes bien définies.

Dans la première étape, une faible fixation chimique de l'oxygène, associés à la formation des hydroperoxydes, produit une lente oxydation de

l'huile. Cette période d'induction est généralement attribuée à l'effet inhibiteur des antioxydants, retrouvés naturellement dans les lipides (ex. tocophérol). Toutefois, d'après Wexler, la période d'induction persiste même après une purification rigoureuse des lipides (31). Il est vraisemblable que l'induction est le résultat d'une barrière énergétique à vaincre afin de former les premiers radicaux libres, et que celle-ci est une caractéristique des lipides. La formation d'une quantité suffisante de radicaux libres s'avère donc nécessaire pour initier l'oxydation.

Après la période d'induction, l'absorption d'oxygène par l'huile devient beaucoup plus importante. Bateman a été le premier à proposer que ce changement considérable dans la vitesse d'oxydation est provoqué par l'altération du mécanisme d'initiation (28). Lorsque la concentration des hydroperoxydes est faible (i.e.  $<0,1$  mole/L), la formation des radicaux libres se réalise par la décomposition monomoléculaire des hydroperoxydes (réaction 1.7). Toutefois, une fois que la concentration des hydroperoxydes dépasse un seuil critique, les radicaux libres sont plus rapidement formés par une décomposition bimoléculaire (réaction 1.8). La décomposition bimoléculaire accélère le processus d'oxydation car elle présente une barrière énergétique ( $E_a$ ) moindre et une constante de vitesse 10 fois plus grande que celle de la décomposition monomoléculaire (22).

La troisième étape se caractérise par une stabilisation de l'indice de rétention. Une fois que les sites réactifs sont épuisés, l'oxydation et la polarisation de l'huile décroissent jusqu'à devenir pratiquement nulles. À ce stade, l'indice de rétention demeure plutôt constant et la courbe d'oxydation plafonne. Ce plateau indique que l'oxydation est complète. Les courbes d'oxydation, obtenues par la méthode d'IGC, sont similaires à celles obtenues par la méthode d'absorption d'oxygène (30,61). Toutefois, des différences significatives au niveau expérimental, abordées ultérieurement, ne permettent qu'une comparaison relative des résultats obtenus par ces deux méthodes.

Même si la forme des courbes d'oxydation des solutés est similaire, la sensibilité de chacun à l'oxydation de l'huile est différente. Les solutés plus polaires, tels que le butanol, l'acétone et le tétrahydrofurane montrent une sensibilité plus élevée à l'absorption d'oxygène que les composés non-polaires.

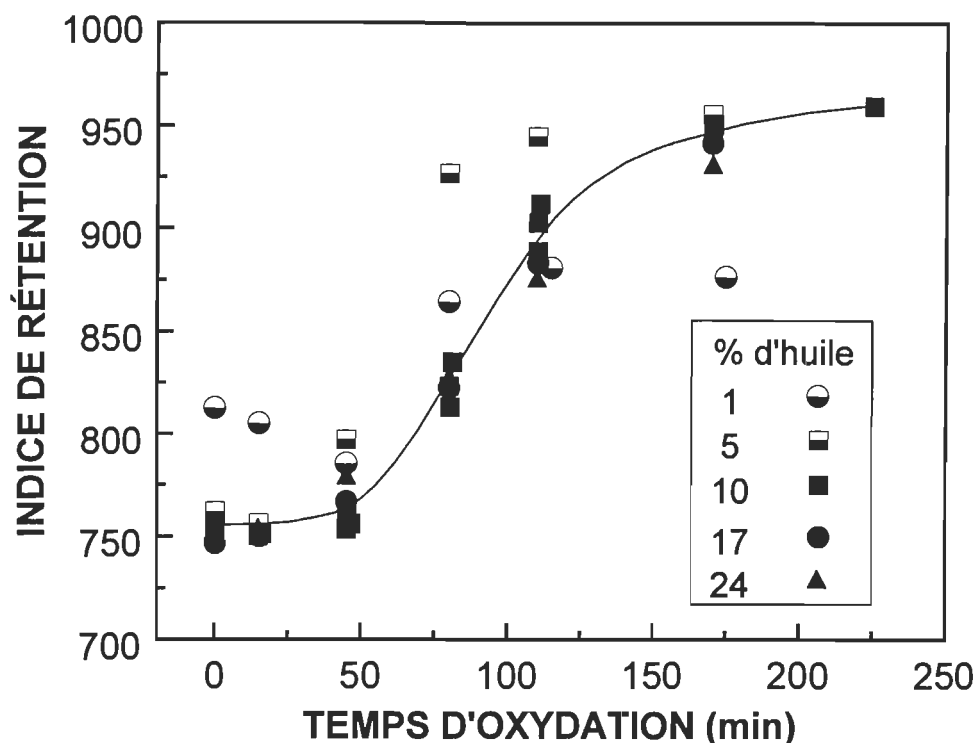
Ce résultat n'est pas étonnant car les temps de rétention de ces solutés polaires augmentent avec le degré d'oxydation, alors que les temps de rétention des alcanes de référence diminuent. Parmi tous les solutés injectés, le butanol s'est avéré la sonde la plus sensible aux changements produits par l'oxydation des huiles végétales. L'indice de rétention pour le butanol varie de 200 unités environ, au cours de l'oxydation, pendant que pour toutes les autres sondes, les variations n'ont pas dépassé les 150 unités. La sensibilité élevée du butanol est attribuée à sa capacité d'interagir simultanément avec des groupements acides (C-H) et basiques (-COOH, -C-OH, et -C-O-C-) retrouvés dans les huiles. Des études d'oxydation réalisées par Bird, Sen et Evans, ont aussi démontré la grande sensibilité du butanol à l'oxydation de divers lipides et hydrocarbures (60-65).

Afin de simplifier et faciliter la compréhension de ce travail, seuls les indices de rétention obtenus pour le butanol seront présentés ultérieurement car ces indices illustrent plus clairement les changements provoqués par l'oxydation des huiles végétales.

Bien que non-présenté ici, les courbes d'oxydation de l'huile de soya montrent la même forme sigmoïdale que celles de l'huile de lin. De plus, le butanol s'est aussi avéré la sonde la plus sensible aux changements de polarité occasionnés par l'oxydation de l'huile de soya.

### **3.3.3 L'effet de la charge d'huile**

Différentes charges d'huile ont été ajoutées pendant la préparation de la phase stationnaire afin de confirmer le recouvrement complet du support par l'huile, de même que l'homogénéité de l'oxydation de cette dernière. La figure 3.6 présente les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'huile de lin à 100 °C, 20% d'oxygène dans le gaz d'oxydation, et des charges d'huile de 1, 5, 10, 17 et 24 %. Si on assume un recouvrement complet et homogène du support par l'huile, il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche d'huile à partir du poids et densité de l'huile et de la surface spécifique du support. Les résultats de ces calculs indiquent que ces additions correspondent à des épaisseurs de la couche d'huile de 0,02 0,11 0,21 0,36 et 0,51  $\mu\text{m}$  respectivement.



**FIGURE 3.6** Effet de la charge d'huile sur l'oxydation de l'huile de lin.

Avant l'oxydation, les indices d'oxydation pour des charges de 5 à 24% d'huile ne présentent pas de différences significatives. Ce résultat était prévisible car l'indice de rétention est une mesure indirecte du degré d'oxydation, qui par définition est indépendant de la masse de la phase stationnaire et des conditions d'opération dans la colonne. Il convient toutefois de noter qu'avec un incrément de la charge d'huile, les temps de rétention des solutés augmentent proportionnellement. Le rapport entre eux demeure donc constant, ce qui résulte en des indices de rétention également constants. De plus, la proportionnalité entre le temps de rétention et la charge d'huile suggère que les huiles sont homogènes, même dans l'état oxydé. Ces résultats confirment qu'entre 5 et 24% de charge d'huile, la rétention des solutés est exclusivement causée par des interactions avec l'huile, et non pas avec le support solide (Chromosorb G) imparfaitement recouvert.

D'un autre côté, ces observations ne s'appliquent pas à la charge de 1 %. En effet, le comportement erratique associé à cette faible charge et ce, tout au long de l'oxydation, est probablement dû à un recouvrement incomplet du support. Au chapitre 6 nous étudierons plus en détail les mécanismes de rétention de divers solutés sur les couches d'huile.

L'évolution des oxydations de l'huile de lin, avec des charges importantes de 10 à 24%, est très similaire. Ce comportement suggère que dans cette gamme de charges, les oxydations ne sont pas limitées par la diffusion de l'oxygène. L'insensibilité de l'indice de rétention à la charge suggère que la vitesse de consommation de l'oxygène est égale ou moindre à la vitesse à laquelle l'oxygène peut être fourni par la diffusion du gaz dans l'huile (79). Le grand rapport surface/volume de ces pellicules minces (0,21 à 0,51  $\mu\text{m}$  pour des charges de 10 à 24%), facilite la solubilisation et la diffusion postérieure de l'oxygène dans l'huile. Ces résultats concordent avec l'étude réalisée par Scofield, qui a démontré que l'oxydation des résines alkydes ayant des épaisseurs de pellicule inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , n'était pas limitée par la diffusion d'oxygène (80). Il convient de noter que les oxydations de l'huile de lin deviennent limitées par la diffusion, pour des épaisseurs de pellicule beaucoup plus grandes ( $>100 \mu\text{m}$ ), comme démontré ultérieurement par les résultats obtenus par TGA (chapitre 4).

On note toutefois à la figure 3.6 qu'entre 50 et 120 minutes d'oxydation, les indices de rétention sont supérieurs quand la charge est de 5%. À première vue, ces résultats semblent contredire la conclusion précédente selon laquelle les oxydations ne sont pas limitées par la diffusion. On peut avancer au moins deux possibilités pour expliquer cette anomalie.

La première est qu'une couche d'huile trop mince ou non-uniforme complique le mécanisme de rétention chromatographique des sondes. En effet, les temps de rétention représentent la contribution d'au moins quatre mécanismes indépendants: 1) la dissolution de la sonde dans la couche huileuse; 2) l'adsorption de la sonde à l'interface huile/gaz; 3) l'adsorption sur le support non recouvert d'huile; et 4) l'adsorption à l'interface support/huile. À des charges élevées le mécanisme de dissolution (1) est prédominant alors qu'à des charges plus faibles (1-5%), la contribution des trois autres mécanismes de rétention peut devenir non-négligeable. Si tel est le cas ici, les variations de l'indice de rétention ne sont plus seulement une mesure du degré d'oxydation mais aussi de la contribution relative des divers phénomènes de dissolution et d'adsorption à la rétention des solutés. Dès lors, peu d'importance devrait être apporté aux résultats obtenus à des faibles charges ( $\leq 5\%$ ) car ils ne sont pas représentatifs.

La seconde possibilité, hautement hypothétique, est qu'une couche mince uniformément distribuée sur le support accélère la consommation d'oxygène en favorisant la décomposition d'hydroperoxydes.

Toutes les oxydations à l'exception de celle de 1%, convergent au début et à la fin des oxydations. Dans ces régions, les échantillons présentent le même degré d'oxydation. Il est vraisemblable qu'à la fin de l'oxydation, les échantillons montrent des caractéristiques analogues même si les oxydations se déroulent de façon différente.

Les résultats obtenus dans cette section ont permis d'établir qu'à des charges d'huile supérieures ou égales à 10%, le recouvrement du support est complet et les comportements des indices de rétention hautement reproductibles. Parce que les temps de rétention à 10% d'huile sont moins longs qu'à 17 et 24 %, nous avons utilisé cette charge pour toutes les expériences subséquentes.

### **3.3.4 Cinétique du vieillissement**

Les principaux mécanismes de réaction ont été décrits dans la section 1.3. L'étude détaillée des réactions d'oxydation des lipides et des hydrocarbures est compliquée étant donné la variété et la complexité des mécanismes en jeu et des produits formés. Même si une analyse cinétique détaillée est difficile, compte tenu du nombre de réactions en jeu, il n'en demeure pas moins utile de décrire la cinétique globale d'oxydation.

Jusqu'à présent, la plupart des travaux cinétiques d'oxydation sur les lipides et les hydrocarbures, ont été réalisés en utilisant un système expérimental statique, complètement fermé. Dans ces conditions, la concentration en oxygène du gaz d'oxydation diminue graduellement à mesure que le processus d'oxydation progresse. Toutefois, afin de simuler l'oxydation naturelle des lipides et des hydrocarbures, il est plus convenable d'utiliser un système dynamique, où un écoulement continu du gaz d'oxydation assure une concentration constante en oxygène tout au long de l'oxydation.

Les deux méthodes utilisées dans cette recherche, pour suivre l'évolution des oxydations des huiles et des encres, sont la chromatographie inverse et la thermogravimétrie. Dans les deux cas les conditions sont dynamiques. L'utilisation de cette approche dynamique apporte certains avantages qui permettent la simplification de la théorie cinétique conventionnelle.

Les études cinétiques sur l'oxydation des lipides ont été basées sur le modèle développé par Bateman et Bolland, (27,28) décrit dans la section 1.3. Si on se réfère aux équations 1.1 à 1.6, la vitesse d'oxydation,  $V_{ox}$ , des lipides et des hydrocarbures est définie selon Labuza (22) par l'équation suivante:

$$V_{ox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = V_i^{1/2} k_{p2} k_{t3}^{-1/2} [RH] \frac{k_{p1} k_{t3}^{-1/2} [O_2]}{k_{p2} k_{t1}^{-1/2} [RH] + k_{p1}^{-1/2} K_{t3} [O_2]} \quad [3.3]$$

où  $[O_2]$  = concentration d'oxygène dans le gaz  
 $V_i$  = vitesse d'initiation

L'équation 3.3 peut être simplifiée en considérant que la concentration d'oxygène demeure constante dans un système dynamique et que la concentration du substrat ne décroît pas de façon significative pendant l'oxydation. En regroupant toutes les constantes sous  $C$ , on obtient:

$$V_{ox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = C * V_i^{1/2} \quad [3.4]$$

La substitution de la vitesse d'initiation dans l'équation 3.4 permet d'obtenir la vitesse d'oxydation en fonction de la concentration des hydroperoxydes. Quand la concentration de ceux-ci est faible, leur décomposition est monomoléculaire et la vitesse d'oxydation est définie par:

$$V_{ox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = k_m [ROOH]^{1/2} \quad [3.5]$$

À des concentrations plus élevées d'hydroperoxydes, la décomposition est bimoléculaire et la vitesse d'oxydation est exprimée par:

$$V_{ox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = k_b[ROOH] \quad [3.6]$$

où les constantes de vitesse  $k_m$  et  $k_b$  représentent l'association d'une série de constantes, dans les cas d'une initiation régie par une décomposition moléculaire et bimoléculaire, respectivement. Le processus d'oxydation est donc gouverné exclusivement par la concentration d'hydroperoxydes dans le substrat. Ce résultat découle du fait que la vitesse des réactions d'initiation (formation et décomposition des hydroperoxydes) est beaucoup plus lente que celle de toutes les autres réactions invoquées dans les étapes ultérieures de l'oxydation.

#### **3.3.4.1 Effet de la température et de la concentration d'oxygène**

Les résultats présentés précédemment ont démontré que la chromatographie en phase gazeuse était capable de détecter les changements provoqués sur les huiles végétales par une oxydation. Nous utiliserons donc cette technique pour établir l'impact occasionné par des changements aux variables classiques cinétiques, tels que la température, la concentration en oxygène dans le gaz d'oxydation et le temps d'oxydation.

Afin d'optimiser l'étude systématique de ces variables, un plan expérimental a été développé, où la température et la concentration d'oxygène ont été choisies comme variables indépendantes. La température a variée selon 4 niveaux, soit 25, 80, 100 et 120 °C, et la concentration d'oxygène selon 2 niveaux, soit 10 et 20 % (v/v).

Les oxydations à basse température (25 °C) ont été réalisées afin de simuler les conditions de transport et d'entreposage de vieux papiers. Toutefois, ces oxydations se développent si lentement que le temps de mesure devient trop long (de 1 à 2 mois). Comme dans l'industrie des aliments et du pétrole, des températures significativement plus élevées ( $\geq 80$  °C) ont été choisies pour permettre d'accélérer le processus d'oxydation. Ceci a pour effet de rendre la méthode plus pratique. Par ailleurs, la concentration en oxygène de 20% reproduit le contenu en oxygène dans l'air ambiant. Bien que les vieux papiers

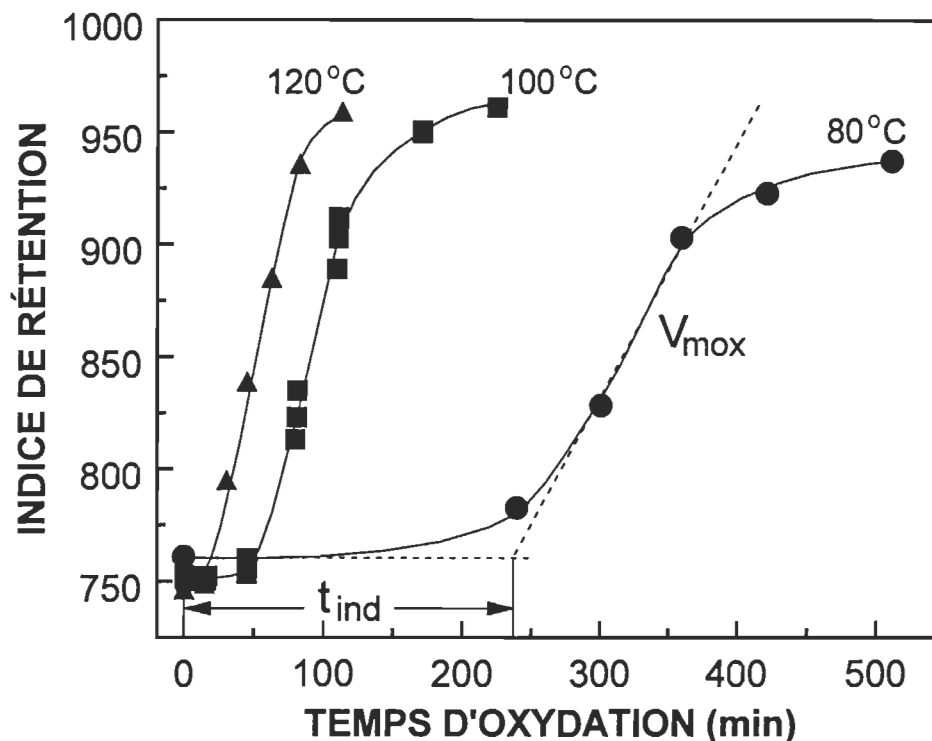


soient exposés à l'air ambiant, l'entassement de ceux-ci dans un ballot peut entraver la diffusion de l'oxygène. Une réduction dans la concentration d'oxygène du gaz d'oxydation a donc été employée (10%) afin de simuler cet appauvrissement en oxygène.

Les premiers résultats de cette étude cinétique ont démontré que le temps d'oxydation ne peut pas être considéré comme une variable indépendante car la température et la concentration d'oxygène l'affectent. Comme mentionné précédemment, des températures et des concentrations élevées accélèrent le processus d'oxydation, réduisant ainsi le temps pour atteindre un même degré d'oxydation. Dans ces conditions, le temps d'oxydation est considéré comme une variable dépendante, de la même façon que l'indice de rétention. Toutefois, après l'observation détaillée des courbes d'oxydation obtenues, le temps d'oxydation et l'indice de rétention ont été associés pour donner origine à deux nouveaux paramètres, soit le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation. Ces derniers paramètres, ont été utilisés dans le modèle statistique comme les variables dépendantes.

La figure 3.7 présente les courbes d'oxydation de l'huile de lin à trois températures différentes: 80, 100 et 120 °C, avec un gaz d'oxydation ayant 20% en volume d'oxygène. Comme rapporté précédemment, on remarque la forme sigmoïdale, caractéristique des procédés auto-catalytiques. Le gain d'environ 200 unités, entre 80 et 120 °C, sur les indices de rétention obtenus, représente, d'après le travail de Hess, environ 8% en poids d'oxygène fixé dans l'huile (39).

D'après les résultats obtenus, il a été constaté qu'après la période d'induction, la vitesse d'oxydation atteint rapidement un maximum. Cette vitesse maximale d'oxydation,  $V_{mox}$ , persiste pour une période plus au moins longue et est caractérisée par la partie linéaire de la courbe d'oxydation. Selon Bolland, l'existence d'une telle vitesse maximale d'oxydation est le résultat de l'égalité entre les vitesses de formation et de décomposition d'hydroperoxydes (27). Après l'induction, la formation d'hydroperoxydes augmente sensiblement. Cependant, à mesure que la concentration d'hydroperoxydes augmente, leur décomposition devient plus importante. Quand l'équilibre est retrouvé, la concentration d'hydroperoxydes demeure constante, de même que la vitesse globale d'oxydation.



**FIGURE 3.7** Effet de la température sur l'oxydation de l'huile de lin, avec une concentration d'oxygène de 20%.

Une fois que les sites réactifs de l'huile sont épuisés, la vitesse d'oxydation diminue et devient dépendante de la concentration du substrat (21). Étant donné que plus de la moitié de l'absorption d'oxygène se réalise dans cette région linéaire, la vitesse maximale d'oxydation a été utilisée comme un paramètre pour définir et comparer l'évolution des oxydations. Par ailleurs, dans un système dynamique, la concentration constante d'oxygène dans le gaz favorise la stabilisation de la concentration d'hydroperoxydes après l'induction. Par conséquent, la vitesse maximale d'oxydation est plus facilement atteinte dans ce type de système que dans un système statique.

Bien que la vitesse maximale d'oxydation définisse en grande partie l'absorption d'oxygène, il reste que pour situer ce processus dans le temps, la considération de la période d'induction s'avère nécessaire. En effet, la longueur de la période d'induction, où l'oxydation est négligeable, joue un rôle critique sur le possible retard du vieillissement des encres à base d'huile (chapitre. 5). Le temps d'induction conjointement avec la vitesse maximale d'oxydation ont

été donc utilisés pour établir d'une façon globale et simple la cinétique d'oxydation des huiles étudiées.

Le temps d'induction ( $t_{ind}$ ) a été défini comme étant le temps écoulé entre le début de l'oxydation et le moment où l'absorption d'oxygène devient importante et pratiquement linéaire. L'évaluation de ce moment de transition reste plutôt arbitraire. Dans cette étude, il a été défini par le croisement de la ligne de base et l'extrapolation de la région linéaire, comme proposé par Bird et Evans (60). Par ailleurs, la vitesse maximale d'oxydation ( $V_{max}$ ) a été estimée par la pente de la région linéaire. La détermination de ces paramètres est illustrée à la figure 3.7.

D'après les courbes d'oxydation de l'huile de lin, présentées à la figure 3.7, plusieurs observations générales peuvent être tirées. Une augmentation de la température d'oxydation produit une diminution substantielle du temps d'induction. À 120 °C la réduction est telle que le temps d'induction est presque inexistant. Ces résultats sont consistants avec ceux rapportés utilisant d'autres types de mesure, telle que la viscosité pour l'étude de la polymérisation en masse des huiles végétales (39).

L'effet accélérateur de la température amène les oxydations à atteindre la concentration critique d'hydroperoxydes plus rapidement. Conséquemment, la région où la décomposition d'hydroperoxydes est monomoléculaire (induction), se voit réduite par rapport à la région de décomposition bimoléculaire qui devient plus importante. La transition entre ces deux mécanismes se développe à la frontière de l'étape d'induction. À mesure que la température augmente, cette transition devient plus abrupte. Alors, à mesure que la température augmente la région linéaire sur la courbe d'oxydation devient plus longue.

L'incrément de température peut favoriser également les réactions de consommation des inhibiteurs présents naturellement dans les huiles, comme les tocophérols, les phospholipides et les chlorophylles (14,27,41). Avec la disparition des inhibiteurs, l'accumulation des radicaux libres formés par la décomposition des hydroperoxydes est possible, ce qui accélère l'absorption d'oxygène par la réaction de propagation (réaction 1.2).

Comme les radicaux libres sont très réactifs, les réactions limitantes du processus d'oxydation sont celles de l'initiation (formation et décomposition des hydroperoxydes). Pendant la période d'induction, la formation d'hydroperoxydes est beaucoup plus importante que leur décomposition. Dès lors, tout l'oxygène absorbé dans cette période est présent sous forme d'hydroperoxydes. Cette réaction de formation d'hydroperoxydes est très sensible à des variations de température. En effet, on a rapporté des variations importantes du  $t_{ind}$  avec la température, de même qu'une énergie d'activation relativement élevée pour ces réactions (~80 kJ/mole) (22).

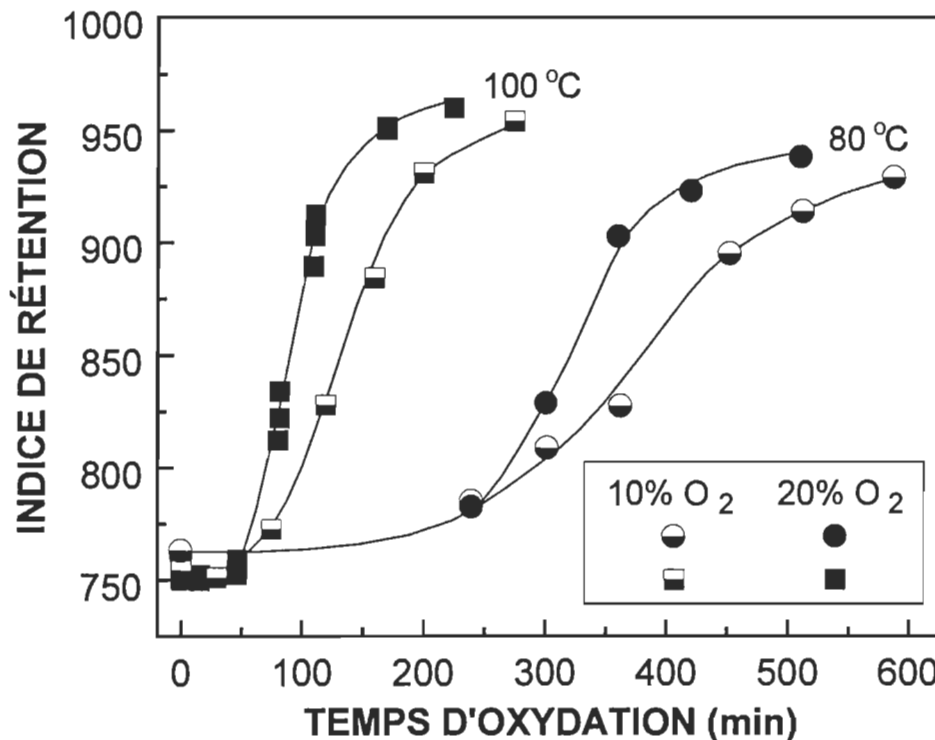
D'autre part, la  $V_{max}$  augmente avec un incrément de la température. Toutefois, l'effet de la température sur la  $V_{max}$  est moindre que sur le  $t_{ind}$ . Après l'induction, une forte décomposition d'hydroperoxydes génère plusieurs radicaux libres. Ces derniers sont susceptibles de réagir avec l'oxygène comme présenté à la réaction 1.2. L'absorption d'oxygène par les radicaux libres se développe très rapidement et elle est assez insensible aux variations de température (28). Bien que l'absorption d'oxygène par le substrat non-oxydé soit toujours présente, c'est surtout l'absorption d'oxygène par les radicaux libres qui augmente sensiblement la vitesse d'oxydation et qui rend le processus d'absorption moins sensible aux changements de température.

L'augmentation de la vitesse maximale d'oxydation avec l'incrément de la température indique que la réaction de formation d'hydroperoxydes est plus sensible aux changements de température que celle de la décomposition. Un incrément de température augmente donc, le rapport entre la vitesse de formation et la vitesse de décomposition d'hydroperoxydes, immédiatement après l'induction. Néanmoins, à mesure que la concentration d'hydroperoxydes augmente, la décomposition devient plus importante et le rapport diminue jusqu'à devenir égal à l'unité (concentration constante d'hydroperoxydes). Conséquemment, plus que le rapport initial de ces vitesses est grand, plus la concentration d'équilibre des hydroperoxydes est élevée et plus la  $V_{max}$  est élevée.

À l'origine (temps zéro) l'huile doit présenter le même indice de rétention. Comme l'indique la figure 3.7, il y a de faibles variations sur l'indice de rétention initial, occasionnées par l'utilisation de différentes températures lors de la

mesure des indices de rétention. Compte tenu que la détermination du  $t_{ind}$  et de la vitesse d'oxydation maximale ne sont pas affectées par ce faible décalage, la variation initiale des indices de rétention n'a pas été considérée transcendante.

L'impact de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de lin à deux températures différentes est illustré à la figure 3.8. La variation de la concentration d'oxygène n'affecte pas significativement le  $t_{ind}$ . Ce résultat indique que la concentration en oxygène, à laquelle la réaction d'initiation devient limitée par l'oxygène, est inférieure à 10 % v/v (10 kPa). Comme mentionné précédemment, l'absorption d'oxygène se développe très lentement pendant cette période d'induction.



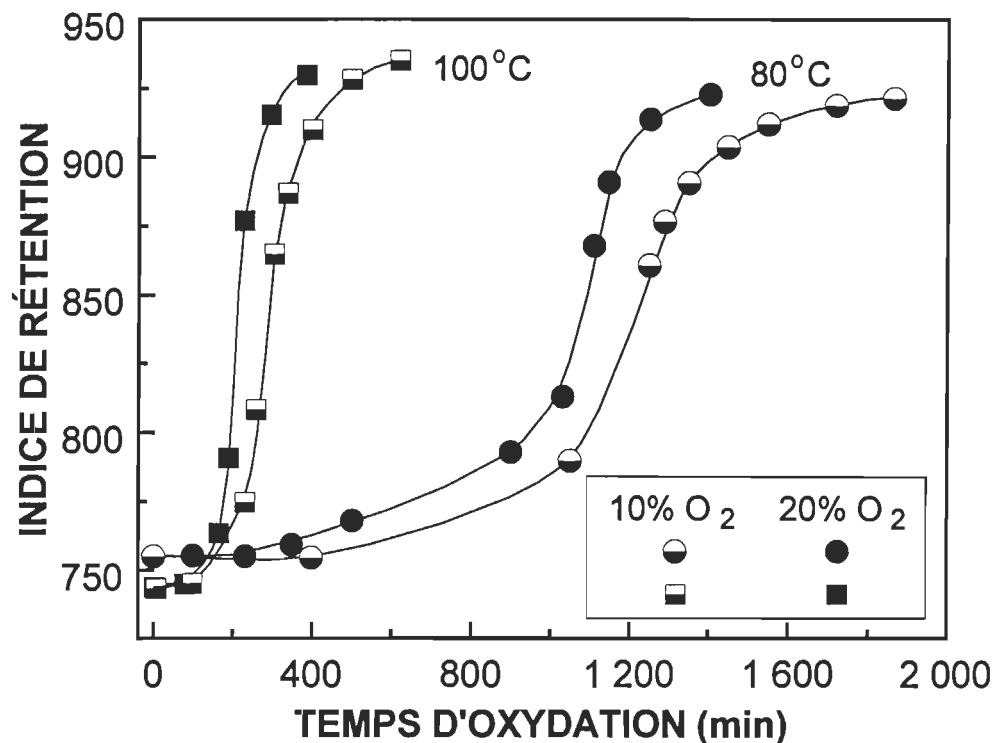
**FIGURE 3.8** Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de lin à 80 et 100 °C.

Une faible concentration d'oxygène (i.e. 10%) est donc suffisante pour diffuser l'oxygène dans le substrat, à une vitesse égale ou supérieure à la vitesse de consommation d'oxygène (formation d'hydroperoxydes). Même si la température augmente considérablement la vitesse de la consommation d'oxygène, la réaction n'est pas limitée par la concentration d'oxygène dans le gaz, même à des températures plus basses que 120 °C.

Après l'induction, l'absorption d'oxygène et la  $V_{\text{mox}}$  sont sensibles (limités) à la variation de la concentration d'oxygène. La réduction de la concentration d'oxygène, diminue la  $V_{\text{mox}}$ . Selon le mécanisme d'auto-oxydation proposé précédemment, la concentration d'oxygène peut réduire la vitesse globale d'oxydation seulement quand la réaction entre l'oxygène et le radical libre  $R\bullet$  (réaction 1.2) n'est pas beaucoup plus rapide que la réaction du radical hydroperoxyde avec le substrat  $RH$  (réaction 1.3). La concentration d'oxygène, à laquelle cette situation prévaut, dépend de la réactivité du substrat. À mesure que la réactivité du substrat diminue, la réaction 1.3 se développe plus lentement et la concentration d'oxygène nécessaire pour réduire la vitesse d'oxydation diminue également (28). En effet, la variation de la vitesse maximale des oxydations avec le changement de la concentration d'oxygène, révèle que la réactivité de l'huile de lin est très élevée.

L'effet combiné de la température et de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soya est présenté à la figure 3.9. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus pour l'huile de lin. Toutes les courbes d'oxydations pour l'huile de soya présentent une forme sigmoïdale. Néanmoins les indices de rétention à l'étape finale sont légèrement moins élevés que pour l'huile de lin.

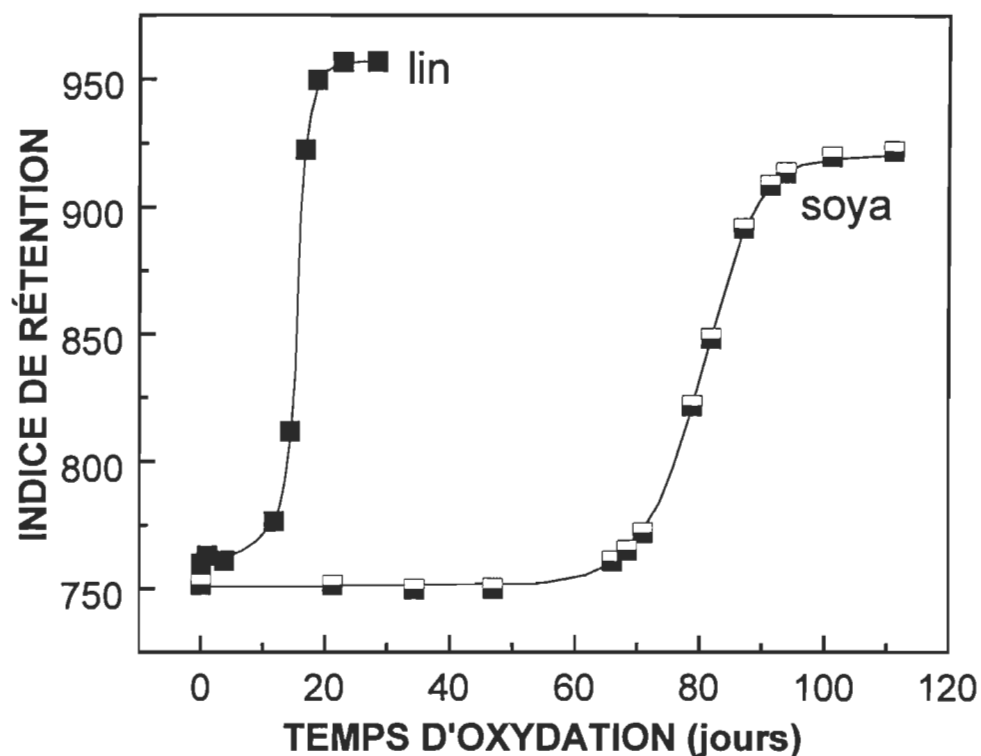
Le caractère moins insaturé de l'huile de soya permet une fixation d'oxygène, à une température déterminée, d'environ 65 % en poids, de celle de l'huile de lin (81). Le contenu moindre d'oxygène dans les huiles oxydées de soya est responsable des indices de rétention moins élevés. Toutefois, cet écart est moins prononcé que la différence en poids reportée. Ce résultat semble indiquer que l'oxygène fixé dans les deux types d'huile possède des structures distinctes ayant des polarités différentes, ou bien que la mesure de l'indice de rétention est peu sensible aux changements de polarité à des stades avancés d'oxydation.



**FIGURE 3.9** Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soya à 80 et 100 °C.

D'après les courbes d'oxydation obtenues pour l'huile de soya, nous constatons que l'augmentation de la température produit une diminution considérable du  $t_{ind}$  et une augmentation de la  $V_{mox}$ . D'autre part, une augmentation de la concentration d'oxygène de 10 à 20% n'affecte pas de façon significative le  $t_{ind}$ . Cependant, la  $V_{mox}$  est augmentée par l'incrément de cette concentration (figure 3.9). Les mêmes caractéristiques se retrouvaient également au niveau de l'huile de lin, mais à des degrés différents.

Les résultats obtenus à basse température, soit 25 °C, sont présentés à la figure 3.10. Comme les temps d'oxydation étaient extrêmement longs, seules les expériences à une concentration d'oxygène de 20% ont été réalisées. Jusqu'ici, la mesure des indices de rétention a été réalisée à la température de l'oxydation. Toutefois, pour ces oxydations à 25 °C, la mesure des indices de rétention a été faite à 80 °C, afin d'assurer la vaporisation complète des solutés injectés dans le chromatographe et des temps de rétention raisonnablement courts.



**FIGURE 3.10** Oxydations de l'huile de lin et l'huile de soya à 25 °C, avec une concentration d'oxygène de 20%.

À 25 °C, le processus d'oxydation des huiles végétales est très lent et le  $t_{ind}$  se mesure désormais en jours plutôt qu'en minutes, ce qui suggère que les propriétés mesurées varient de façon exponentielle avec la température. La figure 3.10 montre également des écarts considérables entre les oxydations de l'huile de lin et de l'huile de soya. La différence la plus remarquable est au niveau du  $t_{ind}$ , où l'huile de soya présente un temps beaucoup plus long. L'huile de soya présente aussi une vitesse maximale d'oxydation plus basse. Ces caractéristiques se retrouvaient aux températures plus élevées mais à des degrés moindres.

Ces résultats montrent clairement que l'huile de soya est moins réactive que l'huile de lin. Cette faible réactivité est attribuée à la teneur élevée d'acide oléique dans l'huile de soya. Ce dernier a notablement moins tendance à l'oxydation que les acides linoléique et linolénique car, il présente un degré d'insaturation moins élevé. Il est bien établi qu'une concentration élevée d'insaturation génère des huiles plus réactives (13,25,29,31). Les doubles liaisons carbone-carbone favorisent la labilité de l'hydrogène du groupement



méthylène adjacent, facilitant ainsi l'ancrage de la molécule d'oxygène sur la chaîne de l'acide, pour former l'hydroperoxyde (figure 1.4).

Le tableau 3.1 résumé les résultats obtenus. Les  $t_{ind}$  sont exprimés en minutes afin de faciliter l'analyse statistique des résultats, alors que les vitesses maximales d'oxydation sont exprimées en unités d'indice de rétention par heure.

**TABLEAU 3.1 Temps d'induction et vitesses maximales d'oxydation obtenues lors de l'oxydation des huiles végétales.**

HUILE DE LIN				
$T (^{\circ}C)$	$t_{ind} (min)$		$V_{mox} (1/hr)$	
	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>
25	-	18 883	-	1,84
80	233	223	34,80	60,00
100	62	45	78,00	133,20
120	5	12	84,00	163,20
HUILE DE SOYA				
$T (^{\circ}C)$	$t_{ind} (min)$		$V_{mox} (1/hr)$	
	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>
25	-	102 014	-	0,36
80	959	942	21,60	40,20
100	206	167	70,20	129,00
120	51	40	91,80	150,00

Les valeurs du tableau 3.1, indiquent que les temps d'induction de l'huile de soya sont approximativement 4 fois supérieurs à ceux de l'huile de lin. Pour les deux huiles, le  $t_{ind}$  augmente à peu près du double quand la température

diminue de 10 degrés. D'autre part, les valeurs de la  $V_{mox}$  pour l'huile de soya et pour l'huile de lin présentent des différences beaucoup plus faibles que les  $t_{ind}$ . Toutefois, un incrément de température augmente significativement les valeurs de cette vitesse maximale, pour les deux huiles.

Afin de mieux déterminer l'impact de la température et de la concentration d'oxygène sur les oxydations des huiles végétales étudiées, une analyse statistique a été effectuée à partir des valeurs présentées au tableau 3.1. Les modèles obtenus sont discutés à la section suivante.

#### **3.3.4.2 Modèles exponentiels pour la détermination du $t_{ind}$ et de la $V_{mox}$**

Une régression par étape ("Stepwise") et une analyse de variance "ANOVA" ont été réalisées sur les données obtenues, et ce, afin de déterminer l'influence de la température et de la concentration d'oxygène sur le  $t_{ind}$  et la  $V_{mox}$ .

Pour les deux variables de réponse (variables dépendantes), les données ont été ajustées à un modèle exponentiel de la forme:

$$t_{ind} \text{ ou } V_{mox} = e^{b_0 + b_1[O_2] + b_2T + b_3T^2} \quad [3.7]$$

où  $T$  est la température (°C) et  $[O_2]$  est la concentration d'oxygène (% v/v). Le choix d'un tel modèle a été basé sur l'équation d'Arrhénius, laquelle sera discutée en détail dans une section ultérieure.

Le tableau 3.2 montre les coefficients de régression ( $b$ ) des facteurs significatifs à de niveau de confiance de 95% et les coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus pour les données des huiles de lin et de soya. Les coefficients de détermination élevés (0,99), indiquent que les modèles prédisent assez bien le comportement du  $t_{ind}$  et de la  $V_{mox}$  dans la plage étudiée. La température (effet linéaire) est l'unique facteur ayant une influence significative sur le  $t_{ind}$ . D'autre part, la  $V_{mox}$  est affectée par les deux variables indépendantes: la concentration d'oxygène (effet linéaire) et la température (effet linéaire et quadratique). L'analyse de variance réalisée indique que la

température est le facteur le plus important affectant les deux réponses, le  $t_{ind}$  et la vitesse maximale. Plus de détails sur les modèles et/ou l'analyse d'ANOVA, sont présentés dans l'annexe A.

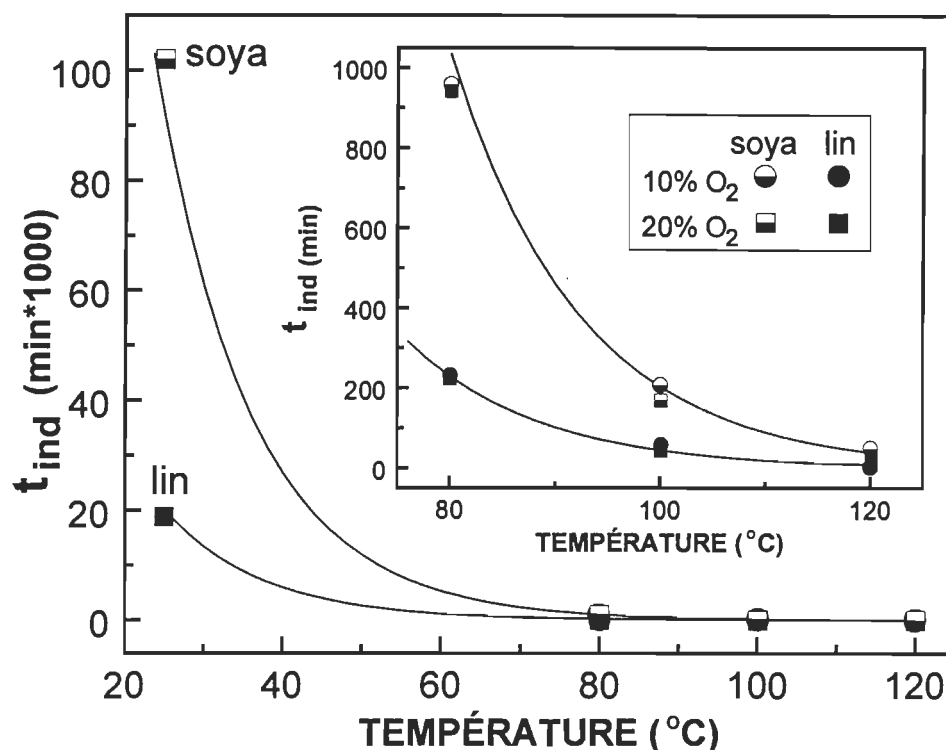
**TABLEAU 3.2 Coefficients de régression et détermination pour le  $t_{ind}$  et la  $V_{max}$  des huiles de lin et de soya.**

Coeff. de régression	HUILE DE LIN		HUILE DE SOYA	
	$t_{ind}$	$V_{max}$	$t_{ind}$	$V_{max}$
$b_0$	11,9484	-3,1068	13,4563	-5,5546
$b_1$		0,0586		0,0582
$b_2$	-0,0814	0,1122	-0,0814	0,1481
$b_3$		-0,0004		-0,0006
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99

La figure 3.11 montre les modèles exponentiels obtenus pour la détermination du  $t_{ind}$  des huiles de lin et de soya. Les lignes représentent les valeurs prédites par les modèles et les symboles représentent les valeurs expérimentales. Nous constatons que le modèle exponentiel prédit adéquatement le comportement du  $t_{ind}$  aux changements de température. À basse température (25-80 °C), le  $t_{ind}$  est très sensible à de faibles changements de température. Par contre, à des températures plus élevées (100-120 °C), le  $t_{ind}$  devient moins sensible aux variations de température.

L'origine des premiers hydroperoxydes, requis pour débiter les réactions en chaîne des radicaux libres, a soulevé diverses discussions. L'hypothèse la plus souvent retenue est celle de Rawls *et al*, qui propose que pour former les hydroperoxydes, la génération d'une forme d'oxygène plus réactif "oxygène singulet" est requise (22,82). Cet oxygène singulet est produit par l'action de sensibilisateurs, retrouvés naturellement dans les huiles végétales. Ces derniers (i.e. chlorophylle), réagissent avec de l'oxygène à son état normal ("triplet") pour former l'oxygène singulet. Ce dernier réagit avec le substrat à des vitesses de  $10^3$  à  $10^4$  fois plus grandes que l'oxygène normal (22). La formation

de l'oxygène singulet est très dépendante de la température, ce qui peut expliquer la grande sensibilité du  $t_{ind}$  aux variations de cette variable.

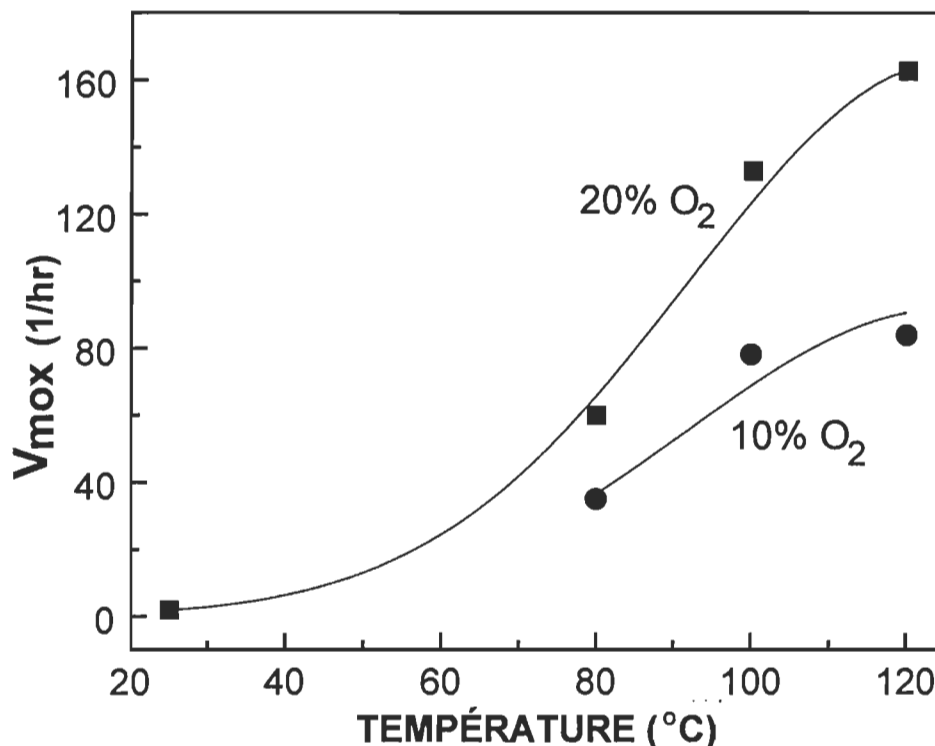


**Figure 3.11** Temps d'induction pour les huiles de soya et de lin.

Le modèle exponentiel de l'huile de lin pour la détermination de la  $V_{max}$  est illustré à la figure 3.12. D'après les courbes obtenues par le modèle, on observe une  $V_{max}$  relativement stable à des températures inférieures à 50°C. Par contre, au delà de cette température, la  $V_{max}$  apparaît plus sensible aux variations de température. Un incrément de la température augmente toujours la vitesse maximale. Toutefois, à des températures supérieures à 100 °C, on observe un affaiblissement dans l'augmentation de la vitesse maximale. Ce phénomène est associé à la formation de produits volatils formés par la dégradation de l'huile.

Ce processus de dégradation est directement lié à la décomposition des hydroperoxydes. Pendant l'induction, la décomposition de ce derniers est négligeable. La dégradation n'est alors pas significative, même à des températures élevées (42). Après l'induction, la décomposition appréciable d'hydroperoxydes génère des radicaux libres, lesquels à leur tour réagissent en chaîne entre eux pour former des réseaux polymériques tridimensionnels (24).

Pendant ce processus de polymérisation, plusieurs réactions secondaires se produisent, telle que la coupure, généralement à la position allylique, des chaînes des acides gras (43).

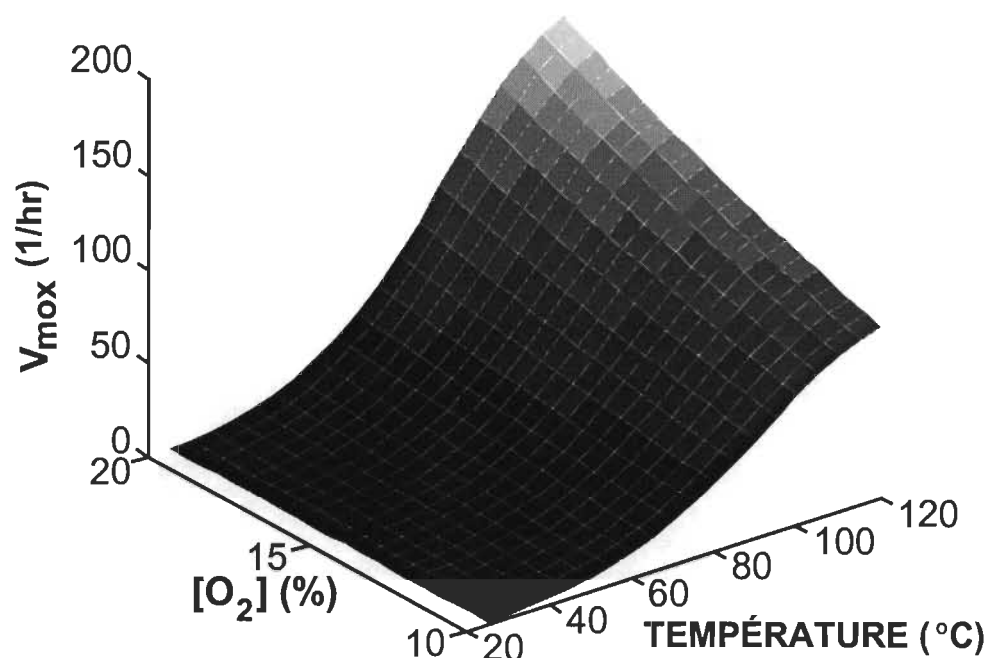


**FIGURE 3.12 Vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.**

Les produits de bas poids moléculaire ainsi formés comme des aldéhydes, cétones, alcools, esters et autres hydrocarbures, sont volatils et sont balayés du système chromatographique. Conséquemment, l'oxygène fixé à ces produits volatils ne contribue pas à la polarisation de l'huile. Compte tenu que la mesure des indices de rétention se base sur la polarité de l'huile, la  $V_{mox}$  est régie exclusivement par la fraction non-volatile de l'huile.

Suite à l'induction, l'absorption d'oxygène est gouvernée par deux processus simultanés et compétitifs: l'oxydation et la dégradation. À basse température (i.e. 25 °C), l'oxydation est pratiquement l'unique processus gouvernant l'absorption d'oxygène (40). À mesure que la température augmente, la dégradation devient de plus en plus importante. À des températures supérieures à 100 °C, la dégradation prend sensiblement plus d'ampleur au détriment de l'oxydation, comme démontré par la courbe convexe du modèle dans la plage entre 100 et 120 °C, pour la  $V_{mox}$  (figure 3.12).

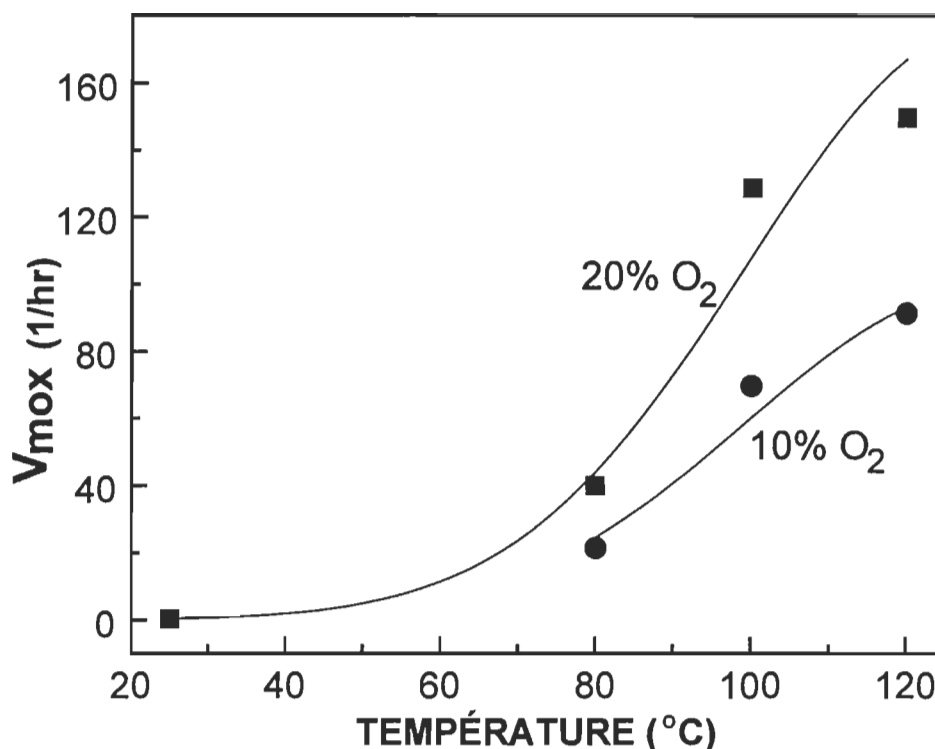
La figure 3.13 illustre la surface de réponse obtenue pour la vitesse maximale d'oxydation de l'huile de lin. Cette surface de réponse donne un aperçu global du comportement de la vitesse maximale dans la plage étudiée. La région entre 25 et 80 °C, à des concentrations d'oxygène différentes de 20% a été obtenue par extrapolation.



**FIGURE 3.13 Surface de réponse pour la vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.**

Les résultats de la  $V_{mox}$  pour l'huile de soya sont montrés à la figure 3.14. La forme des courbes et les valeurs obtenues sont semblables à celles de l'huile de lin. C'est ne que dans la période d'induction que l'huile de soya s'avère considérablement moins réactive que l'huile de lin (figure 3.12). Après cette période, les réactivités entre les deux huiles sont comparables.

On peut supposer qu'en présence appréciable de radicaux libres (après l'induction), l'absorption d'oxygène se réalise préférentiellement par la réaction de propagation entre l'oxygène et le radical  $R\bullet$  (réaction 1.2). La réactivité de ce dernier étant assez élevée, l'effet du degré d'insaturation sur l'oxydation devient alors négligeable.



**FIGURE 3.14 Vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de soya.**

Contrairement au  $t_{ind}$ , la concentration d'oxygène influence significativement la  $V_{mox}$  des huiles de soya et de lin. Un incrément de la concentration d'oxygène augmente inconditionnellement la vitesse d'oxydation maximale. Cette augmentation est plus marquée à des températures supérieures à 80 °C. En effet, la réaction entre le substrat huileux et le radical hydroperoxyde (réaction 1.3) est beaucoup plus sensible à la température que la réaction entre l'oxygène et le radical  $R\bullet$  (réaction 1.2) car cette dernière est déjà rapide.

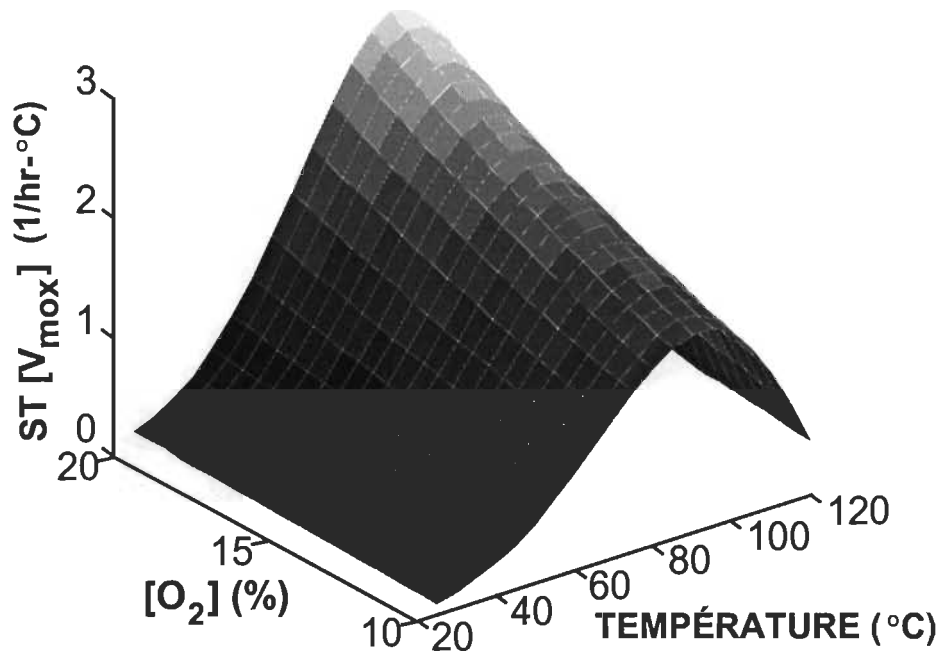
Plus la température est élevée, plus les vitesses des deux réactions seront similaires. Sous ces conditions, le radical  $R\bullet$  généré par la réaction 1.3 est assez abondant pour consommer de l'oxygène de façon appréciable par la réaction 1.2. Cette absorption d'oxygène occasionne une plus grande sensibilité du processus aux variations de la concentration d'oxygène dans le gaz.

Par ailleurs, afin de mieux illustrer la sensibilité de la  $V_{mox}$  aux variations de température, nous avons défini une nouvelle fonction appelée sensibilité thermique de la vitesse maximale d'oxydation,  $ST[V_{mox}]$ . Cette dernière est définie comme étant la dérivée par rapport à la température de la vitesse

maximale. L'équation obtenue après dérivation est de la forme:

$$ST[V_{max}] = \frac{d[V_{max}]}{dT} = [b_0 + b_1T]e^{b_2 + b_3[O_2] + b_4T + b_5T^2} \quad [3.8]$$

où  $b_0 = 0,11223$ ,  $b_1 = -0,00089$ ,  $b_2 = -3,10683$ ,  $b_3 = 0,05864$ ,  $b_4 = 0,11223$  et  $b_5 = -0,00045$ . Des valeurs élevées pour cette variable indiquent une augmentation substantielle de la vitesse maximale pour un incrément déterminé de la température. La surface de réponse pour la sensibilité thermique de la  $V_{max}$  est présentée à la figure 3.15.



**FIGURE 3.15** Surface de réponse pour la sensibilité thermique de la vitesse maximale d'oxydation pour l'huile de lin.

Nous constatons, d'après la surface de réponse, que la sensibilité thermique pour la  $V_{max}$  présente deux comportements complètement différents selon la température. Entre 25 et 100 °C, un incrément de température augmente la sensibilité thermique. Dans cette région, l'incrément de la température favorise les réactions d'absorption d'oxygène par la fraction non-volatile de l'huile. L'absorption d'oxygène semble donc se produire préférentiellement via l'oxydation.



Entre 100 et 120 °C, l'incrément de température provoque toutefois, une diminution de la sensibilité thermique. À ces conditions, l'absorption d'oxygène devient partagée entre l'oxydation et la dégradation. Cette dernière prend de plus en plus d'importance à mesure que la température augmente. Par ailleurs, l'incrément de la température augmente la capacité des produits, de bas poids moléculaire, à être volatilisés. Compte tenu du type de produits formés lors de la dégradation de l'huile de lin (décatriénal, décadiénal, décénal, octénal, heptadiénal, hexénal, etc) (22), ce facteur de volatilité semble augmenter sensiblement la formation de la fraction volatile (dégradation) quand les températures sont supérieures à 100 °C.

La définition du temps d'induction et de la vitesse d'oxydation maximale a permis de suivre l'évolution des oxydations des huiles de lin et de soya sous diverses conditions. Ces paramètres sont intrinsèquement liés aux constantes de vitesse des réactions présentées dans le mécanisme d'auto-oxydation. À partir de ces paramètres, les énergies d'activation pour les périodes d'induction et d'oxydation peuvent être calculées.

#### **3.3.4.3 Énergies d'activation ( $E_a$ )**

L'énergie d'activation est définie comme étant une barrière énergétique, que les réactifs doivent surmonter afin d'entrer en réaction. Cette énergie d'activation est déterminée par l'équation d'Arrhénius, à partir de la sensibilité de la constante de vitesse de la réaction à la température, selon:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [3.9]$$

où  $k$  est la constante de vitesse,  $A$  est une constante,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz, et  $T$  est la température. Les réactions avec une énergie d'activation élevée sont assez sensibles aux variations de température alors que les réactions avec des énergies d'activation faibles sont relativement inertes aux changements de température (78).

Étant donné que le comportement des huiles végétales varie selon le stade d'oxydation, nous évaluerons les énergies d'activation pour les périodes d'induction et de post-induction.

### 3.3.4.3.1 $E_a$ de l'induction

D'après l'équation 3.5, la vitesse d'oxydation est définie par le produit de la constante de vitesse et la racine carrée de la concentration d'hydroperoxydes. Cette relation est valide tout au long de l'induction. En prenant comme référence le moment où la concentration d'hydroperoxydes atteint le seuil critique à la fin de l'induction, l'équation 3.5 peut être exprimée comme suit:

$$V_{ox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = b_0 \frac{1}{t_{ind}} [ROOH_{cr}]^{1/2} \quad [3.10]$$

où  $b_0$  est une constante de proportionnalité et  $[ROOH_{cr}]$  est la concentration critique d'hydroperoxydes. Comme le  $t_{ind}$  est inversement proportionnel à  $k_m$ , la présentation graphique de  $\ln(1/t_{ind})$  vs  $1/T$  doit donner une ligne droite, avec une pente égale à  $E_a/R$ .

La figure 3.16 montre les résultats obtenus pour les huiles de lin et de soya.

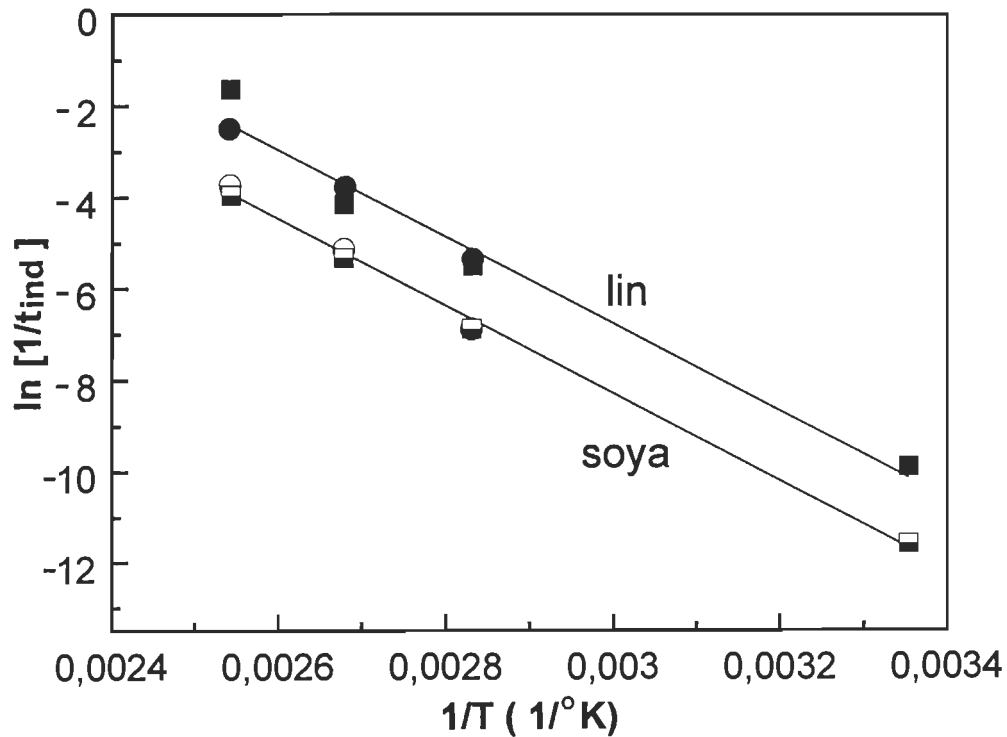


FIGURE 3.16 Détermination de l'énergie d'activation (période d'induction).

Les énergies d'activation ont été calculées par une analyse de régression représentée par les lignes pleines. Les symboles représentent les valeurs expérimentales. Les énergies d'activation ainsi déterminées pour les huiles de lin et soya sont présentées au tableau 3.3, avec leurs écarts type respectifs. Les énergies obtenues par la pente, sont proches de la valeur de 84 kJ/mole, rapportée par Labuza, pour des lipides purs, pendant l'induction (22). Ces énergies élevées illustrent la grande barrière énergétique que les huiles végétales doivent vaincre afin de débiter l'oxydation. Les vitesses de réaction faibles et les énergies d'activation élevées des réactions d'initiation impliquent que le processus global d'oxydation est gouverné par les réactions d'initiation.

**TABLEAU 3.3 Énergies d'activation pour les huiles de lin et de soya (kJ/mole).**

HUILE	INDUCTION	POST-INDUCTION	
		10 % O <sub>2</sub>	20 % O <sub>2</sub>
Lin	78,9 ± 5,6	44,2	53,5 ± 2,2
Soya	79,4 ± 2,2	64,6	73,2 ± 2,1

Bien que les temps d'induction pour l'huile de soya sont beaucoup plus élevés que ceux de l'huile de lin, la sensibilité de ces temps d'induction à la température s'avère pratiquement égale, comme l'indique leur énergie d'activation à peu près égales. Ce résultat démontre que le mécanisme d'oxydation des deux huiles est le même pendant l'induction (formation d'hydroperoxydes), et que les différences de temps d'induction reposent sur le nombre de sites réactifs.

#### 3.3.4.3.2 $E_a$ de la post-induction

Après l'induction, la vitesse d'oxydation se définit comme le produit de la constante de vitesse et de la concentration d'hydroperoxydes (équation 3.6). Si on considère exclusivement la région de pseudo-équilibre (région linéaire), l'équation 3.6 peut être présentée comme suit:

$$V_{ox} = V_{mox} = \frac{-d[O_2]}{dt} = k_b[ROOH_{eq}] \quad [3.9]$$

où  $[ROOH_{eq}]$  est la concentration d'équilibre des hydroperoxydes. Compte tenu que cette dernière est constante dans la région de pseudo-équilibre, on peut avancer avec confiance que la  $V_{mox}$  est aussi constante. Dans ce cas, l'oxydation se comporte comme une réaction d'ordre zéro ( $V = k$ ) et la présentation graphique de  $\ln(V_{mox})$  vs  $1/T$  doit donner une ligne droite, de pente  $E_a/R$ .

Cette présentation graphique des résultats pour l'huile de lin, à deux concentrations d'oxygène, est illustrée à la figure 3.17. Les énergies d'activation ont été calculées à partir d'une analyse de régression. Toutes les déterminations des énergies d'activation ont été obtenues à partir de droite de régression avec des coefficients de détermination ( $R^2$ ) plus grands que 0,97. Les analyses de régression sont davantage détaillées à l'annexe A.

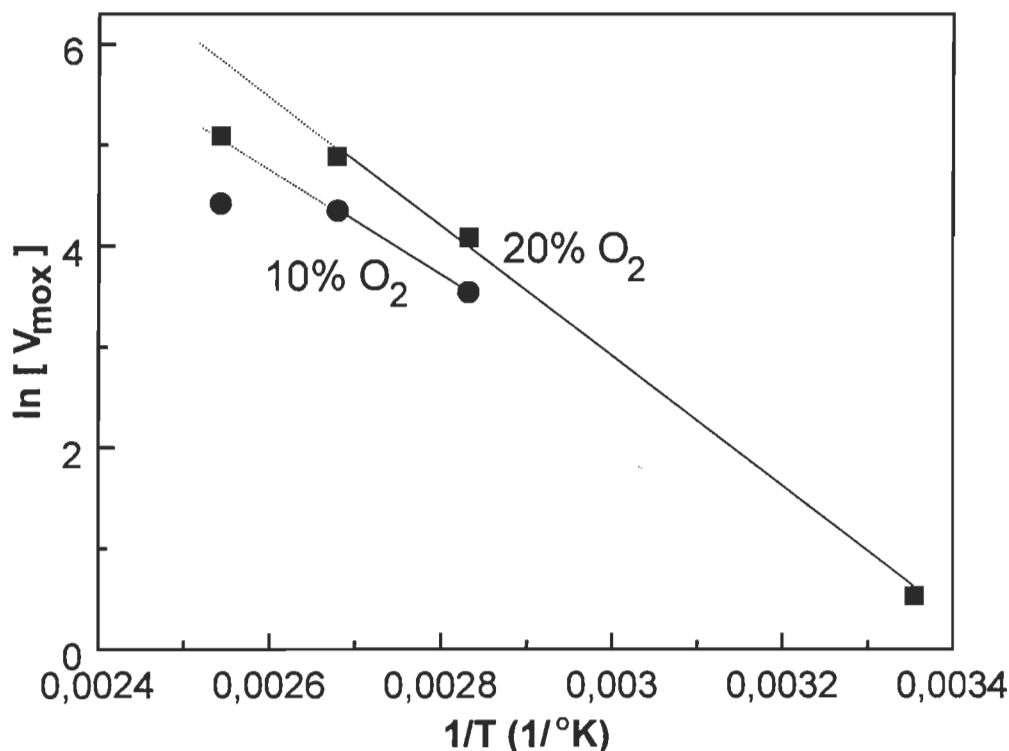


FIGURE 3.17 Détermination de l'énergie d'activation pour l'huile de lin, après l'induction.

Par ailleurs, les valeurs pour la vitesse maximale à 120 °C n'ont pas été considérées dans l'analyse, étant donné l'altération appréciable de cette variable par la présence importante des réactions de dégradation à cette température. Les énergies obtenues sont montrées au tableau 3.3. Les valeurs des énergies d'activation après induction sont moins élevées que pendant l'induction. La présence appréciable de radicaux libres après induction, diminue la barrière énergétique de l'absorption d'oxygène.

Après l'induction, l'énergie d'activation comme la vitesse maximale d'oxydation sont influencées par des variations de la concentration d'oxygène. À mesure que la concentration s'accroît, les deux huiles deviennent plus sensibles aux variations de température, tel qu'indiqué par l'augmentation de leur énergie d'activation. Les deux huiles augmentent d'environ 9 kJ/mole leurs énergies.

On note d'après le tableau 3.3, que les énergies obtenues pour l'huile de soya sont plus élevées que celles de l'huile de lin. Parce que la réactivité de l'huile de soya est plus faible, la barrière énergétique est donc plus haute. Nous remarquons aussi que cette barrière est moins haute que pendant l'étape d'induction.

Bien que les vitesses d'absorption d'oxygène, après l'induction, soient relativement élevées, les énergies d'activation respectives ne sont nécessairement pas faibles. On a montré précédemment que l'huile de soya présentait des vitesses maximales d'oxydation comparables à celles de l'huile de lin, bien qu'ayant des énergies d'activation plus élevées, qui en fait se rapprochent des énergies obtenues pendant l'induction.

La présence d'étapes bien définies pendant l'oxydation des huiles végétales a permis de définir des paramètres tels que le  $t_{ind}$  et la  $V_{max}$ . Ces derniers ont été utilisés séparément pour suivre l'évolution des oxydations. Dans la prochaine section ces paramètres sont comparés entre eux afin d'évaluer l'impact relatif des différentes étapes au processus global d'oxydation.

### 3.3.4.4 Contribution du $t_{ind}$ et de la $V_{mox}$ au processus d'oxydation

Nous avons constaté dans les sections précédentes que le  $t_{ind}$  et la vitesse d'oxydation maximale présentent une sensibilité variable selon les plages de température. Selon la température, l'importance et la contribution de chacun de ces paramètres à l'oxydation sera donc différente.

Afin de pouvoir comparer le  $t_{ind}$  et la  $V_{mox}$ , cette dernière doit être aussi exprimée en unités de temps. Pour ce faire, un nouveau paramètre a été utilisé: le temps d'oxydation. Ce temps d'oxydation est défini comme étant le temps requis, après l'induction, pour atteindre une oxydation complète. L'évaluation de ce paramètre a été faite à partir de l'équation 3.12.

$$t_{ox} = \frac{\Delta[IR]}{V_{mox}} \quad [3.12]$$

où  $\Delta[IR]$  est le gain de l'indice de rétention lors de l'oxydation complète de l'huile. À des fins pratiques, l'oxydation a été considérée complète à la fin de la région linéaire d'oxydation afin que les temps d'oxydation ne soient pas allongés indéfiniment. Nous avons assumé que les  $\Delta[IR]$  étaient de 170 pour l'huile de lin et de 160 pour l'huile de soja. Une fois que les temps d'oxydation sont déterminés, ils sont comparés aux  $t_{ind}$  dans la plage de température étudiée. En définissant le temps global d'oxydation,  $t_{tot}$ , comme  $t_{ind} + t_{ox}$ , on peut évaluer la contribution de  $t_{ind}$  et  $t_{ox}$  au  $t_{tot}$ , dans la plage de température étudiée.

La contribution du  $t_{ox}$  au  $t_{tot}$  pour l'huile de lin et de soja, est montré respectivement aux figures 3.18 et 3.19. Indépendamment de la concentration d'oxygène, un incrément de température augmente la contribution de l'étape d'oxydation et réduit l'effet de la période d'induction au temps global d'oxydation. À des températures plus basses que 80 °C, le  $t_{ind}$  est plus important que le temps d'oxydation pour les deux huiles. Sous des conditions semblables à celles du transport et de l'entreposage estival (25 à 40 °C et 20% O<sub>2</sub>) l'induction représente plus de 70% du temps global d'oxydation. L'induction s'avère donc comme la période critique, laquelle doit être contrôlée afin de réduire ou retarder l'oxydation des encres à base d'huile.

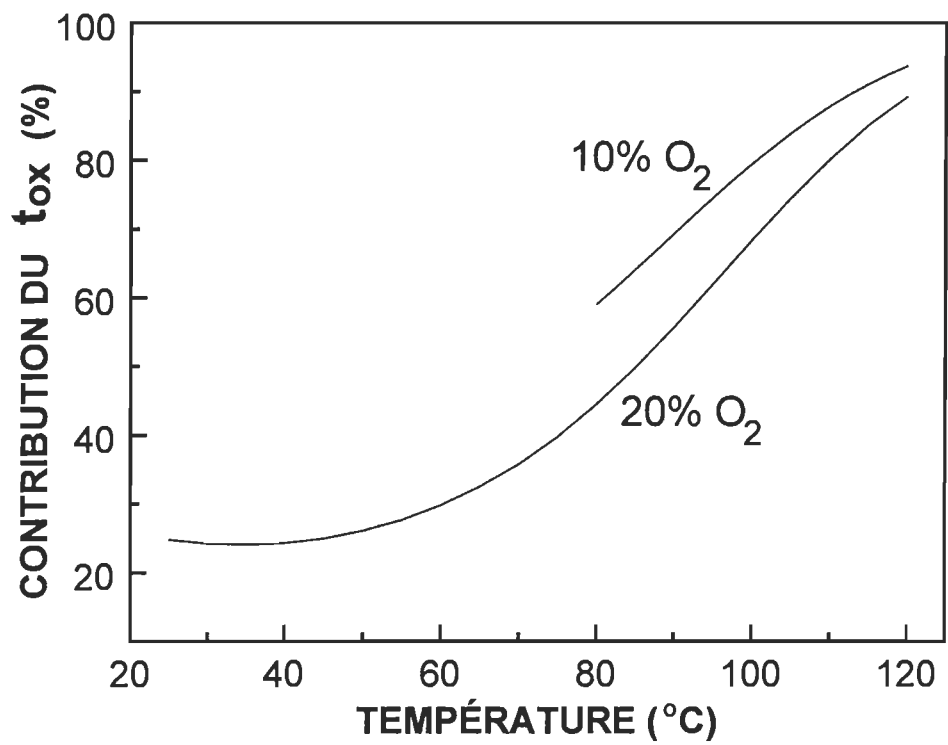


FIGURE 3.18 Contribution du  $t_{ox}$  au temps d'oxydation global pour l'huile de lin.

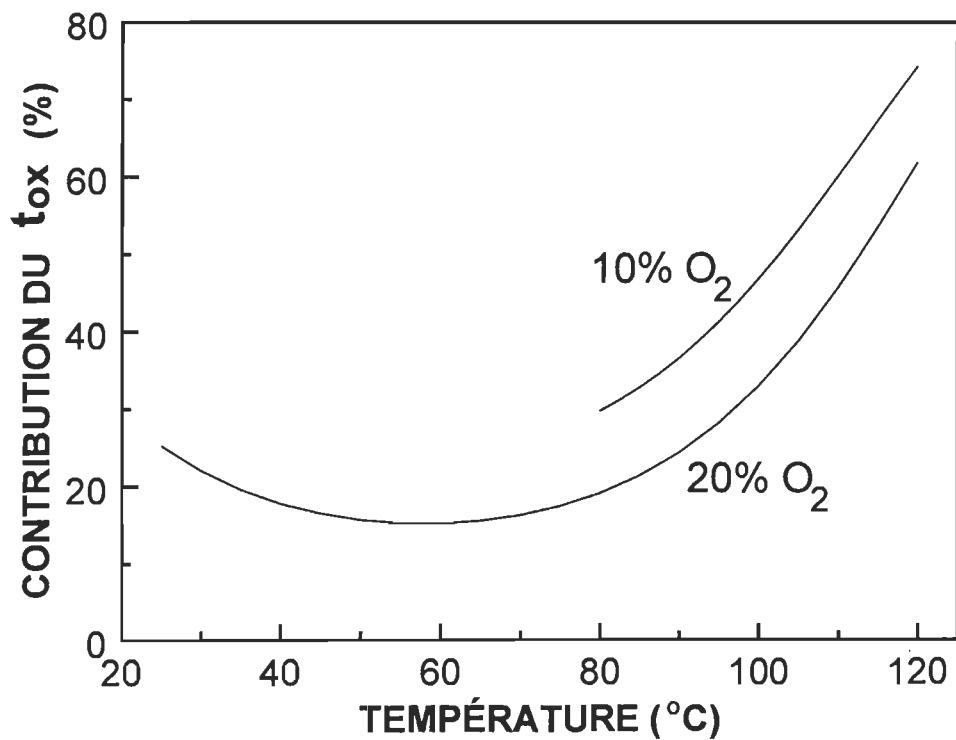


FIGURE 3.19 Contribution du  $t_{ox}$  au temps d'oxydation global pour l'huile de soya.

La contribution du temps d'oxydation pour l'huile de soya est moins importante que celle de l'huile de lin. Les vitesses maximales d'oxydation et les temps d'oxydation, sous les mêmes conditions, sont assez similaires pour les deux huiles. Toutefois, les  $t_{ind}$  pour l'huile de soya sont beaucoup plus grands que ceux de l'huile de lin. Par conséquent, la contribution de l'induction au processus global d'oxydation est plus importante pour l'huile de soya que pour l'huile de lin.

L'incrément de la concentration d'oxygène produit une réduction de la contribution du temps d'oxydation pour les deux huiles. Il a été démontré précédemment que le  $t_{ind}$  n'était pas affecté par un tel incrément. Une augmentation de la concentration d'oxygène, diminue et le temps d'oxydation et la contribution de ce dernier à l'oxydation globale. Comme pour l'huile de lin, un incrément de la température réduit l'effet de la période d'induction au temps global d'oxydation. Toutefois, comme le  $t_{ind}$  pour l'huile de soya diminue plus rapidement que le  $t_{ox}$ , à basse température (<60 °C), une légère réduction de la contribution de l'induction dans cette région se produit.

Les résultats montrés dans cette section ont démontré l'impact considérable de la température et de la concentration d'oxygène sur les oxydations des huiles de lin et de soya. Dans la prochaine section, l'effet de l'humidité, un autre facteur important pendant l'entreposage des vieux papiers, sera rapporté.

### **3.3.5 L'effet de l'humidité**

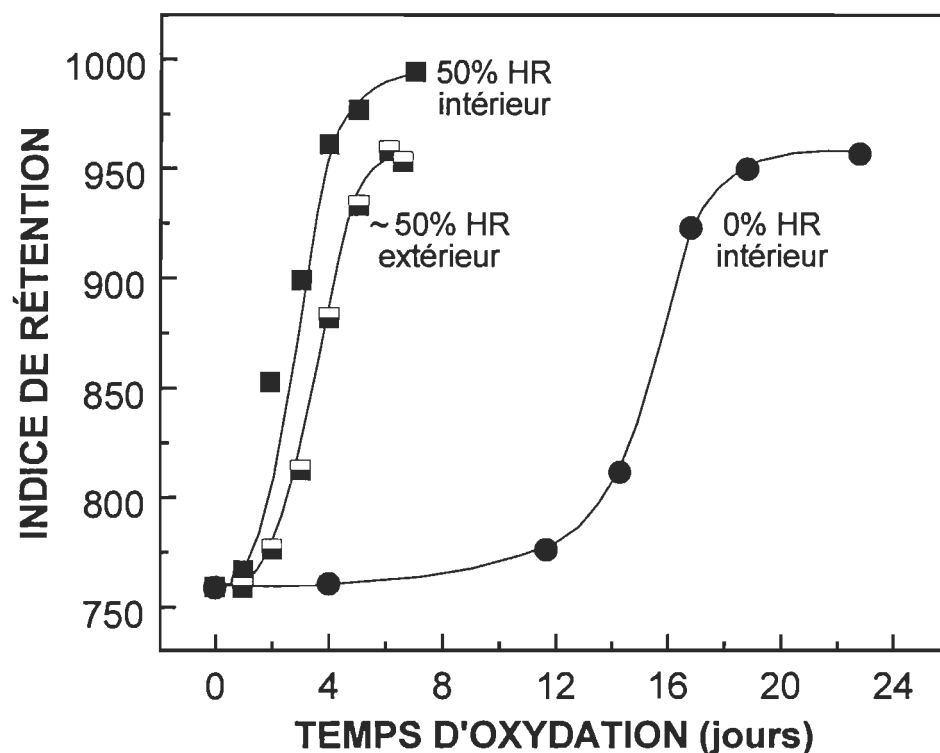
L'accuité du problème de vieillissement des encres à base d'huile pendant l'été est attribuée aux conditions chaudes et humides de transport et d'emmagasiner qui prévalent dans cette période. Les résultats cinétiques ont démontré que des incréments modestes de température, dans la plage de 25 à 80 °C, provoquent une forte stimulation du processus d'oxydation des huiles végétales. D'autre part, l'exposition des encres à des taux d'humidité différents pourrait jouer aussi un rôle important lors de cette oxydation des huiles.

Différentes oxydations de l'huile de lin ont été réalisées à basse température, soit 25 °C, afin d'établir l'impact de l'humidité sous des conditions



similaires à celles du transport et de l'emmagasiner de vieux papiers. Afin de confirmer l'équilibre dynamique des conditions dans la colonne, des oxydations à l'extérieur et à l'intérieur de la colonne ont été effectuées. Deux oxydations ont donc été réalisées à une HR moyenne de 50%. La première a été réalisée à l'extérieur et la seconde à l'intérieur de la colonne. Ces oxydations ont été comparées à une troisième condition de référence, effectuée à l'intérieur de la colonne, et où le contenu d'humidité du gaz oxydant était nul.

Les courbes d'oxydation montrées à la figure 3.20 indiquent que l'humidité a un impact important pendant la période d'induction. À 0% HR le temps d'induction de l'huile de lin est de 14 jours, alors qu'à 50% HR, le  $t_{ind}$  est réduit à moins de 3 jours. Cette diminution substantielle équivaut à une réduction du  $t_{ind}$  causée par une augmentation de température de 25 à 46 °C. L'eau agit donc comme un catalyseur de l'oxydation. Comme la plupart des catalyseurs et des antioxydants, la présence de vapeur d'eau affecte principalement la période d'induction, alors que la formation d'hydroperoxydes est faible et facilement altérable.



**FIGURE 3.20** Effet de l'humidité sur l'oxydation de l'huile de lin à 25 °C et 20 % d'oxygène.

Labuza *et al* ont démontré que l'oxydation des lipides peut être influencée de différentes façons par le taux d'humidité (30,83). Quand l'humidité est trop basse pour qu'il y ait condensation capillaire, celle-ci a un effet inhibiteur sur l'oxydation car l'eau a la capacité de former des ponts d'hydrogène avec les hydroperoxydes formés. Cette liaison empêche les hydroperoxydes de continuer le processus normal d'oxydation. Toutefois, quand l'humidité est assez élevée pour qu'il ait condensation capillaire, celle-ci peut accroître la mobilité des catalyseurs présents naturellement dans les lipides, lesquels étendent leur champs d'action (83).

Les résultats de la littérature (30,83) suggèrent qu'à un taux d'humidité relative de 50%, la condensation capillaire aurait dû se produire et l'eau aurait dû avoir un effet catalytique, comme montré à la figure 3.20. Toutefois, plus de travail est requis pour établir avec précision le seuil critique d'humidité pour ce type de systèmes.

Les courbes des expériences réalisées à 50% de HR, une à l'intérieur et l'autre à l'extérieur de la colonne, présentent des différences relativement faibles. Il convient de noter que les conditions d'humidité relative ne sont pas identiques dans une colonne chromatographique et dans une chambre de climatisation. La pression de retour dans une colonne chromatographique crée un gradient d'HR qui résulte en une HR plus grande à l'entrée qu'à la sortie (84). Les conditions d'humidité varient dans une colonne chromatographique alors qu'elles sont constantes dans une chambre de climatisation. Ce facteur est vraisemblablement responsable pour les faibles différences d'oxydation de l'huile à l'extérieur et à l'intérieur de la colonne. Par ailleurs, l'exposition à la lumière de l'échantillon oxydé à l'extérieur de la colonne, ne semble pas accélérer davantage le processus d'oxydation.

Ces résultats indiquent que l'humidité relative joue un rôle très important dans l'oxydation et qu'il reste encore beaucoup de travail dans ce domaine pour mieux comprendre les mécanismes en jeu.

### 3.3.6 La polymérisation

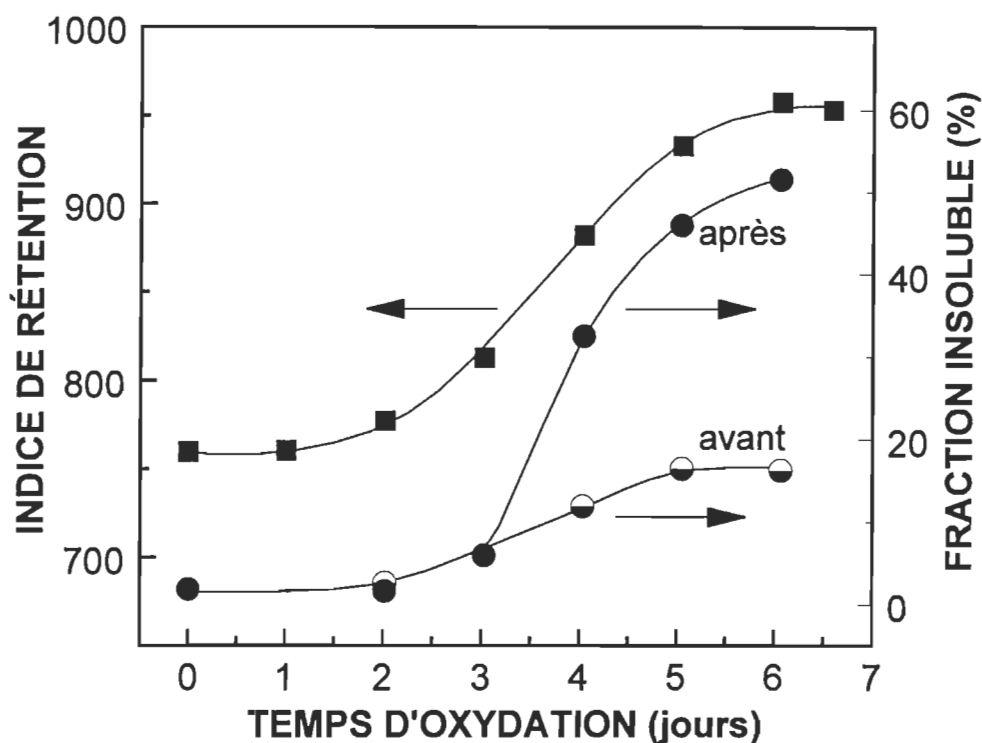
La chromatographie inverse en phase gazeuse est capable, comme exposé précédemment, de détecter de manière indirecte la fixation chimique d'oxygène par les huiles. Cette fixation, d'après le modèle de Bateman et Bolland (27,28), se réalise dans les étapes d'initiation alors que divers hydroperoxydes et radicaux libres sont formés. Toutefois, le processus d'oxydation génère également des changements structuraux qui se produisent sans absorption d'oxygène et qui ne sont pas détectés comme des variations de polarité. Tel est le cas de la réticulation des chaînes par condensation des radicaux libres, dans l'étape de terminaison.

Afin de caractériser ce phénomène de polymérisation, des extractions au solvant ont été faites sur l'échantillon oxydé à 25 °C à l'extérieur de la colonne, avant et après la mesure des indices de rétention. Les extractions ont été effectuées sur un appareil "soxlet", où un reflux constant de dichlorométhane était maintenu pendant 16 heures. On a choisi le dichlorométhane car celui-ci est un excellent solvant pour l'huile de lin à son état original. La fraction insoluble de l'huile, à différents moments, a été déterminée à partir du poids de l'échantillon avant et après l'extraction. La figure 3.21 montre les résultats obtenus.

En considérant que la solubilité des composés diminue avec l'augmentation de la longueur des molécules, la détermination de la fraction insoluble de l'huile de lin dans le dichlorométhane peut être considérée comme une mesure indirecte du degré de polymérisation. À mesure que le poids moléculaire ou le degré de polymérisation croît, la fraction insoluble de l'huile augmente. Cette fraction insoluble est exprimée en pourcentage d'huile retenue après l'extraction.

La courbe de polymérisation obtenue avant la mesure des indices de rétention présente un faible incrément dans le temps. Par ailleurs, le processus de polymérisation commence à être détecté de façon appréciable par les changements de solubilité, à partir d'un poids moléculaire d'environ 25 000 g/mole pour l'huile de lin (29). Alors, même si l'absorption d'oxygène par l'huile se produit rapidement, la fraction insoluble n'augmente pas sensiblement

jusqu'à temps que ce poids moléculaire soit atteint. De plus, la faible concentration de radicaux libres dans le début de l'oxydation défavorise les réactions de terminaison, lesquelles s'avèrent nécessaires pour la réticulation du substrat. Ces facteurs mentionnés ci-haut génèrent un décalage entre les processus d'oxydation et de polymérisation, et ce particulièrement à basse température (56, 85).



**FIGURE 3.21** Oxydation et polymérisation de l'huile de lin à 25 °C, 20 % d'oxygène et ~50% HR.

D'autre part, la courbe de polymérisation obtenue après la mesure des indices de rétention, présente un comportement tout à fait différent. L'exposition thermique des échantillons à 80 °C pendant la mesure (~4 heures), réduit fortement le décalage entre les processus d'oxydation et de polymérisation à un degré tel, qu'il devient presque négligeable. Une fois que l'absorption d'oxygène par l'huile est réalisée par les réactions d'initiation et de propagation, l'augmentation de la température dans une atmosphère d'azote, accélère les réactions de terminaison et conséquemment la formation de la fraction macromoléculaire insoluble. Donc, la courbe de polymérisation obtenue après la mesure suit la forme sigmoïdale typique des procédés auto-catalytiques, tel que montré également par la courbe d'oxydation.

Pendant les trois premiers jours d'oxydation, alors que l'absorption d'oxygène est faible, l'exposition thermique de l'huile pendant la mesure ne provoque pas de différences détectables sur la polymérisation. Ce résultat indique que même la réticulation par la formation de liaisons carbone-carbone (-C-C-) n'est pas significative sous les conditions retrouvées pendant la mesure (80 °C et absence d'oxygène). Pendant cette période, la fraction macromoléculaire de l'huile est constituée par du matériel de faible poids moléculaire lié fortement par des liaisons secondaires, de type ponts d'hydrogène (38). Toutefois, après cette période, l'exposition thermique produit un réarrangement des structures oxygénées dans l'huile, générant un réseau réticulé par la formation des liaisons éther (-C-O-C) et peroxyde (-C-O-O-C) qui grandit de façon similaire à la fixation d'oxygène. Ce réarrangement est responsable de la différence entre les deux types d'échantillon et devient plus marqué à mesure que l'oxydation avance. Les travaux d'Oneil et Hess ont démontré également qu'à basse température (<80 °C) et en présence d'oxygène, la réticulation se développe préférentiellement par des liaisons éther et peroxyde (29,40).

### 3.4 CONCLUSIONS

On a montré que la chromatographie inverse est une méthode sensible et pratique pour suivre l'évolution des oxydations des huiles végétales, couramment utilisées comme véhicules dans les encres offset. Le n-butanol s'est avéré le soluté le plus sensible aux changements de polarité, provoqués par l'oxydation des huiles.

Les courbes d'oxydation obtenues pour les huiles végétales de lin et de soya, exhibent la forme sigmoïdale caractéristique des procédés auto-catalytiques. Ces oxydations auto-catalytiques montrent trois étapes bien définies. Dans l'étape d'induction, une très faible fixation chimique de l'oxygène, reliée à la formation des hydroperoxydes, se produit. Après la période d'induction, la présence appréciable de radicaux libres, formés par la décomposition des hydroperoxydes, accélère sensiblement l'absorption d'oxygène. Pour les huiles étudiées, cette étape se développe à une vitesse d'oxydation constante. À la troisième étape, la courbe d'oxydation atteint un plateau car la vitesse d'oxydation se réduit par l'épuisement des sites réactifs dans les huiles.

À partir des différentes étapes retrouvées dans les courbes d'oxydation, deux paramètres ont été déterminés: le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation. Ces paramètres permettent de définir et de comparer l'évolution des oxydations. L'impact de la température et de la concentration d'oxygène sur le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation, a été établi grâce à une analyse de régression du type "Stepwise". Cette analyse a montré que l'incrément de la température réduit et augmente respectivement de façon exponentielle, le  $t_{ind}$  et la  $V_{mox}$ . D'autre part, le  $t_{ind}$  n'est pas affecté par la variation de la concentration d'oxygène. Néanmoins, la  $V_{mox}$  augmente avec un incrément de la concentration d'oxygène.

Par ailleurs, la détermination des énergies d'activation a été réalisée à partir du  $t_{ind}$  et de la  $V_{mox}$ . Les énergies d'activation élevées et la lenteur des réactions d'initiation des deux huiles étudiées, impliquent que le processus d'oxydation en entier est gouverné par ce type de réactions.

On a trouvé que les oxydations des huiles de soya et de lin se différaient principalement pendant le stade d'induction. L'huile de soya présente des temps d'induction beaucoup plus longs car elle est moins réactive que l'huile de lin.

La présence d'humidité joue un rôle important lors de l'oxydation des huiles végétales. À basse température, l'oxydation de l'huile de lin est fortement accélérée par l'humidité. Pendant le transport et l'entreposage des vieux journaux, la température et l'humidité sont les facteurs les plus importants, affectant le vieillissement des véhicules des encres offset. Compte tenu que l'absorption d'oxygène se développe lentement pendant l'initiation, de faibles concentrations d'oxygène dans le gaz fournissent assez d'oxygène pour débiter l'oxydation. Dans ce cas, le vieillissement des imprimés offset commence même avant la fabrication de l'encre car les ingrédients de départ des encres peuvent déjà avoir entrepris leur phase d'induction. Celui-ci se poursuit pendant l'impression, l'emmagasiner des vieux journaux par l'utilisateur, l'entreposage dans les sites de collecte, le transport à l'usine de désencrage et l'entreposage à l'usine.

À basse température, l'induction est la période critique, gouvernant l'oxydation des huiles de lin et de soya. Il s'avère donc important de contrôler cette période d'induction afin de réduire ou de retarder l'oxydation des encres à base d'huile.

## CHAPITRE IV

### ANALYSE DU VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ DU VÉHICULE DES ENCREs OFFSET PAR THERMOGRAVIMÉTRIE ISOTHERME

Nous avons constaté au chapitre précédent que le vieillissement ou l'oxydation des huiles végétales couramment utilisées comme véhicule des encres offset, peut être suivie par la détermination des changements de polarité associés à leur oxydation. Par ailleurs, plusieurs autres changements physico-chimiques liés à l'oxydation de ce type de produits peuvent être utilisés pour suivre l'évolution des oxydations. Les industries de l'alimentation, de la peinture et du pétrole utilisent depuis longtemps les changements en poids pendant l'oxydation pour déterminer la stabilité des huiles et des gras (86). Cette méthode simple repose sur le fait que l'absorption d'oxygène, pendant le processus d'oxydation des huiles ou des gras, est accompagnée par un gain net en poids. La méthode conventionnelle de gain en poids requiert la pesée périodique d'échantillons de poids relativement élevé ( $>0,2\text{g}$ ). Toutefois, pour l'étude de l'oxydation des véhicules des encres offset, il est plus approprié d'utiliser des échantillons de poids plus faible afin de réaliser l'oxydation sur des couches minces similaires à celles retrouvées lors de l'impression de ce type d'encres.

Pour ce chapitre 4, nous avons utilisé un appareil thermogravimétrique opéré de façon isotherme pour enregistrer automatiquement les variations en poids en fonction du temps. Ces variations sont associées à l'oxydation des petits échantillons ( $<0,012\text{g}$ ) de différents véhicules fréquemment utilisés dans les encres offset. La mesure de ces variations, dans des conditions similaires à celles du transport et de l'entreposage de vieux papiers ( $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), n'est pas pratique car le temps de mesure est trop long. Comme dans les industries de l'alimentation et du pétrole, le processus d'oxydation a été accéléré par l'action de la chaleur, afin de situer le temps des essais dans une échelle de temps raisonnable. Les thermogrammes, obtenus sous différentes conditions d'oxydation, ont servi à déterminer la réactivité des véhicules. De plus, les similitudes et les différences entre cette méthode thermogravimétrique et la méthode chromatographique sont discutées.



Compte tenu de la similarité des sujets étudiés aux chapitres 3 et 4, plusieurs notions sur l'oxydation des huiles seront à nouveau présentées dans ce chapitre afin de faciliter la compréhension.

#### **4.1 LA THERMOGRAVIMÉTRIE (TG)**

La thermogravimétrie est définie comme l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation de la température de ces substances en fonction du temps. Dans le cas particulier où la température est maintenue constante, la méthode est dénommée thermogravimétrie isotherme. La thermogravimétrie permet d'étudier divers aspects thermodynamiques et cinétiques sur la fixation ou la décomposition de la matière. Une des applications particulièrement importante est la cinétique hétérogène, où la forme des thermogrammes est fonction directe de la cinétique des réactions et peut être utilisée pour évaluer plusieurs paramètres cinétiques (87).

La thermogravimétrie se réalise à l'aide d'une thermobalance et un enregistreur. La thermobalance est composée d'une balance électronique de précision avec un four programmé linéairement en température, à l'intérieur duquel se dépose la substance. Dans la plupart des cas, un écoulement constant du gaz à l'intérieur du four assure le type d'atmosphère désirée (*i.e.* oxygène, azote, etc..). D'autre part, l'enregistreur trace les variations du poids en fonction de la température, ou en fonction du temps si la température est maintenue constante (thermogravimétrie isotherme). Suite aux développements informatiques, l'appareillage thermogravimétrique moderne offre une automatisation au niveau de la manipulation des échantillons et de l'obtention et du traitement des données. Cette automatisation rend la méthode plus rapide et facile à utiliser qu'autrefois, sans toutefois modifier le principe de base de la pesée continue.

L'autoxydation des véhicules des encres offset est une réaction hétérogène où une partie de l'oxygène dans l'atmosphère (gaz) est chimiquement fixé dans les véhicules (liquide ou solide). L'oxygène fixé peut donc être détecté sous forme de thermogramme, permettant ainsi la détermination de divers paramètres cinétiques tels que le temps d'induction, le

temps d'oxydation après l'induction, les constantes de vitesse et l'énergie d'activation.

#### **4.1.1 Les thermogrammes**

Le thermogramme est la courbe obtenue par la représentation graphique du poids en fonction de la température ou du temps. La thermogravimétrie est considérée comme une méthode quantitative car le thermogramme offre à tout instant le poids de l'échantillon. Par ailleurs, les thermogrammes ont une valeur relative puisqu'ils dépendent des conditions utilisées pendant la réalisation des essais. De là l'importance de soumettre ces derniers à diverses conditions afin d'obtenir une quantité substantielle d'information sur les échantillons.

La forme des thermogrammes est fonction de plusieurs facteurs. Parmi les plus importants nous avons: l'état et la composition de la matière, le poids de l'échantillon, la température et la vitesse de chauffage, le débit et la nature du courant gazeux dans lequel se réalise les essais, la solubilité du gaz dans l'échantillon, la conductivité thermique de l'échantillon, la sensibilité de la thermobalance, la forme du creuset, la disposition de la matière dans le creuset, et l'ajout de substances qui peuvent modifier la réaction (87,88).

Pour l'interprétation des thermogrammes, on devra donc mesurer précisément le poids et la température, dans des conditions d'atmosphère gazeuse bien établies. L'analyse des paliers de poids dans le thermogrammes permet alors l'interprétation des différentes étapes réactionnelles qui peuvent être distinctes ou confondues.

### **4.2 EXPÉRIMENTATION**

#### **4.2.1 Matériaux utilisés**

Il a été proposé précédemment que le phénomène de vieillissement était causé par l'oxydo-polymérisation du véhicule des encres offset. Nous avons mesuré l'absorption d'oxygène sur une huile minérale et sur deux huiles végétales utilisées couramment comme des véhicules dans la production des encres offset.

L'huile minérale (Sunthene 4240) a été obtenue de Sunoco, North York Ont. Cette huile du type naphthalénique a un nombre d'atomes de carbone variant principalement entre 12 et 50. L'huile de soya et l'huile de lin (sans additifs) sont des produits alimentaires commerciaux, que nous avons obtenu dans un comptoir de produits naturels. Les tableaux 2.1 et 2.2 présentent la composition en acides gras de ces huiles végétales.

#### 4.2.2 Équipement

Un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer de type 7 (TGA7) a été utilisé de façon isotherme afin de suivre les variations en poids associées à l'oxydation des différents véhicules. L'analyseur thermogravimétrique est constitué d'une thermobalance, d'un contrôleur thermique et d'un ordinateur. La figure 4.1 illustre cet analyseur.

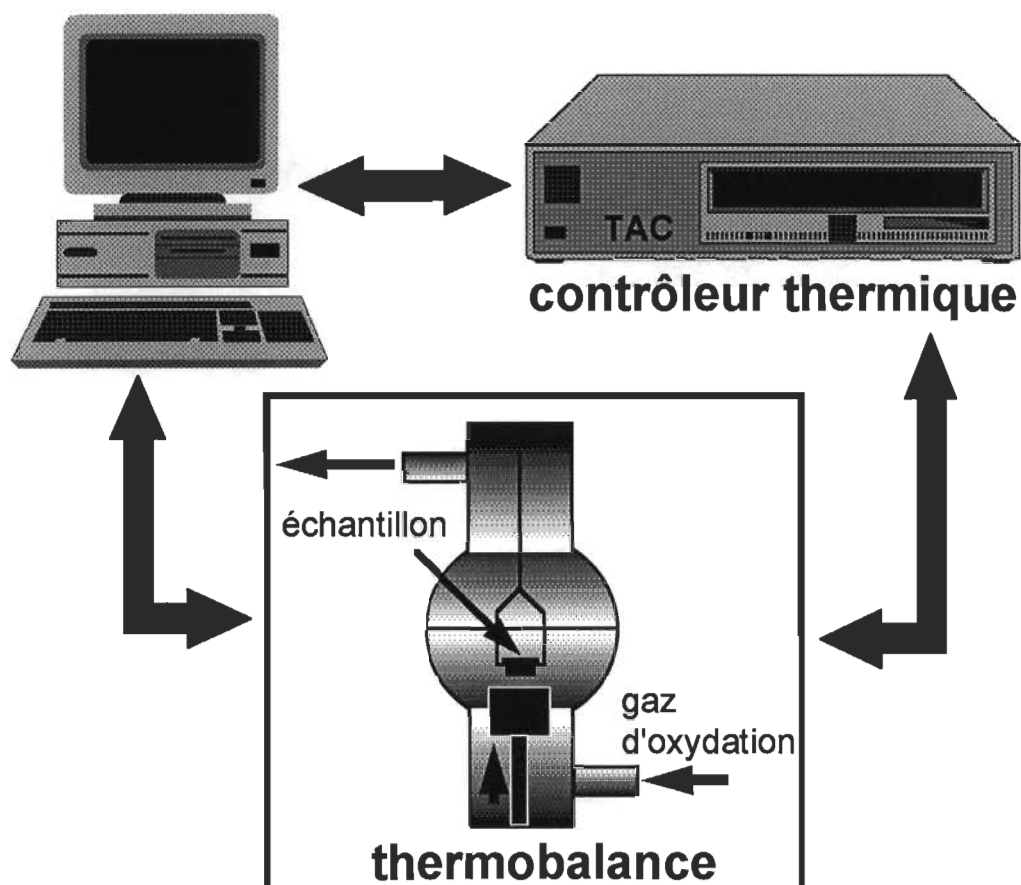


FIGURE 4.1 Schéma de l'analyseur thermogravimétrique utilisé

La thermobalance est composée d'une microbalance de 1300 mg de capacité, capable de détecter des variations de poids jusqu'à 0,1 µg. Cette balance utilise un moteur à torque servo-controlé afin de compenser automatiquement les variations de poids. Une fois que l'échantillon est placé dans la balance, la déflexion du plateau provoque la mise en marche du moteur qui déplace ce dernier à sa position originelle. La quantité de courant nécessaire pour maintenir le plateau toujours à la même position est directement proportionnelle à la variation de poids de l'échantillon (89). Le signal est ensuite amplifié, filtré puis montré en continu sur un écran d'ordinateur (thermogrammes).

Les variations contrôlées de température sont réalisées à l'aide d'une micro-fournaise. Celle-ci dispose d'un élément chauffant qui permet des variations de température assez rapides (jusqu'à 200 °C/min) sur l'échantillon. Par ailleurs, le contrôleur thermique (TAC) compare à chaque instant la température de la fournaise lue par un thermocouple, avec la température programmée et s'il y a de différences, celui-ci envoie un signal pour allumer ou fermer l'élément chauffant. Les variations de température dans la fournaise lors d'un essai isotherme sont de l'ordre de  $\pm 0,3$  °C.

L'ordinateur enregistre automatiquement le poids, la température et le temps écoulé pendant le déroulement des expériences. Suite à l'enregistrement, l'ordinateur peut réaliser divers traitements des données afin d'obtenir les thermogrammes et diverses autres informations. Le programme de température, défini par l'opérateur, est introduit au TGA7 à l'aide de l'ordinateur. Cette information est ensuite envoyée au contrôleur thermique qui gère la température de la fournaise afin de respecter le dit programme. L'ordinateur sert aussi à contrôler les divers déplacements de la fournaise lors de son ouverture, fermeture et refroidissement.

#### **4.2.3 Obtention des thermogrammes**

L'huile minérale et les huiles de lin et de soya ont été utilisées sans pré-traitement ou purification additionnelle. Une quantité de  $11,0 \pm 0,1$  mg d'huile était déposée dans un creuset, placé postérieurement sur le plateau de la thermobalance. La fournaise était alors fermée hermétiquement et un

écoulement continu d'azote de 30 mL/min était introduit pour quelques minutes. Une fois que le poids de l'échantillon était stable, l'azote était remplacé par le gaz d'oxydation, introduit au même débit de 30 mL/min. Le gaz d'oxydation était fourni par des bouteilles, ayant divers rapports oxygène/azote, permettant ainsi des oxydations à différentes concentrations d'oxygène (*i.e.* 10, 20 et 100% v/v). Suite au changement de gaz, la température dans la fournaise était augmentée à raison de 80 °C/min jusqu'à atteindre la température prévue pour l'oxydation. À partir de ce moment, la température fut maintenue constante tout au long des oxydations. Les oxydations isothermes ont été réalisées à des températures variant entre 74 et 156 °C pour les huiles de lin et de soya, et entre 75 et 135 °C pour l'huile minérale.

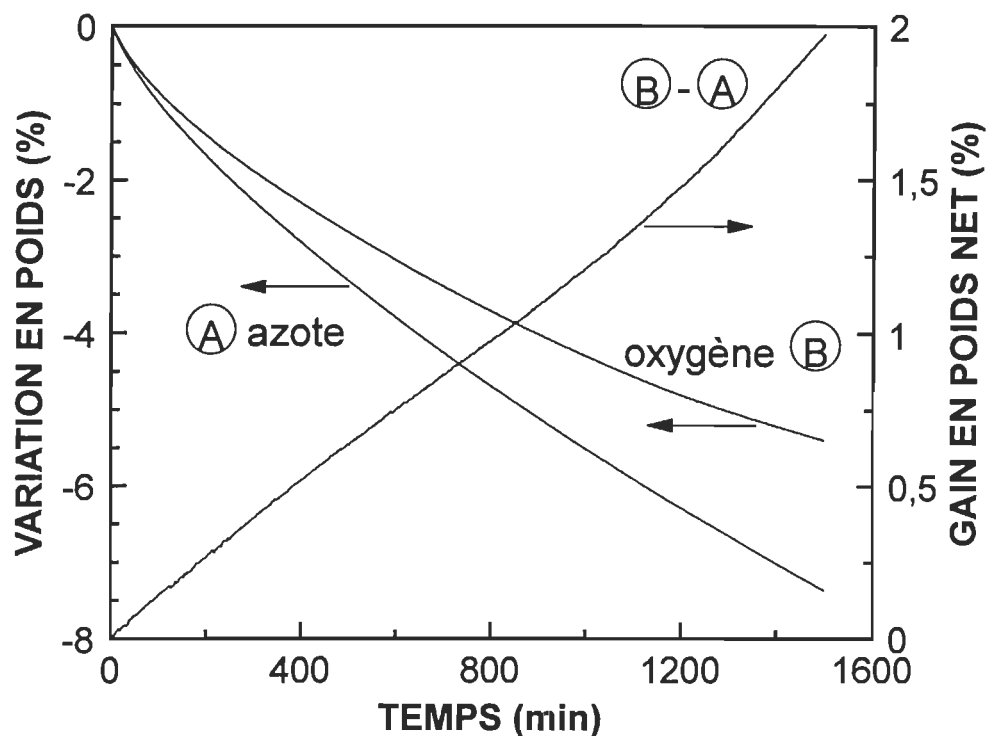
Par ailleurs, la série de données poids-temps pour chaque oxydation a été enregistrée continuellement et automatiquement par un ordinateur. Ces données ont été utilisées pour obtenir les thermogrammes d'oxydation. Chaque thermogramme comprend environ 700 données, ce qui offre un suivi très précis de l'évolution des oxydations.

## **4.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **4.3.1 Variations de poids pendant l'oxydation**

#### **4.3.1.1 Huile minérale**

La figure 4.2 montre que l'exposition de l'huile naphtalénique à 115 °C sous une atmosphère d'azote ou d'oxygène, amène une perte continue de poids. Toutefois, la perte sous l'atmosphère d'oxygène s'avère sensiblement moindre que sous l'atmosphère d'azote. Considérant que la température de 115 °C sous une atmosphère d'azote est trop basse pour favoriser des réactions de décomposition, la perte d'huile est plutôt causée par la vaporisation des hydrocarbures plus volatils. D'autre part, la perte moins prononcée avec l'oxygène suggère que simultanément à la vaporisation, il y a oxydation de l'huile. La différence entre les thermogrammes obtenus en atmosphère d'oxygène et d'azote à 115 °C, représente donc le gain en poids dû à la fixation chimique de l'oxygène par l'huile.



**FIGURE 4.2** Thermogrammes pour l'huile minérale à 115 °C sous des atmosphères d'azote (A) et d'oxygène (B); le gain en poids net provoqué par l'oxydation (B-A) est représenté par l'axe droit.

Bien que le phénomène d'oxydation soit généralement associé aux hydrocarbures insaturés, les liaisons carbone-hydrogène des chaînes d'hydrocarbures saturés peuvent aussi subir une attaque oxydante pour former des hydroperoxydes (39). L'accumulation de ces hydroperoxydes dans le substrat huileux va éventuellement initier le processus auto-catalytique d'oxydation. Toutefois, ce processus d'oxydation se réalise plus lentement dans le cas des hydrocarbures plus saturés (60).

En tenant compte des résultats présentés au chapitre 2 et de ceux illustrés à la figure 4.2, nous constatons que l'huile naphtalénique n'est pas complètement inerte envers l'oxydation. Cependant des conditions plus sévères que celles retrouvées lors du vieillissement naturel, s'avèrent nécessaires afin de détecter des changements significatifs, dans un temps de mesure raisonnable.

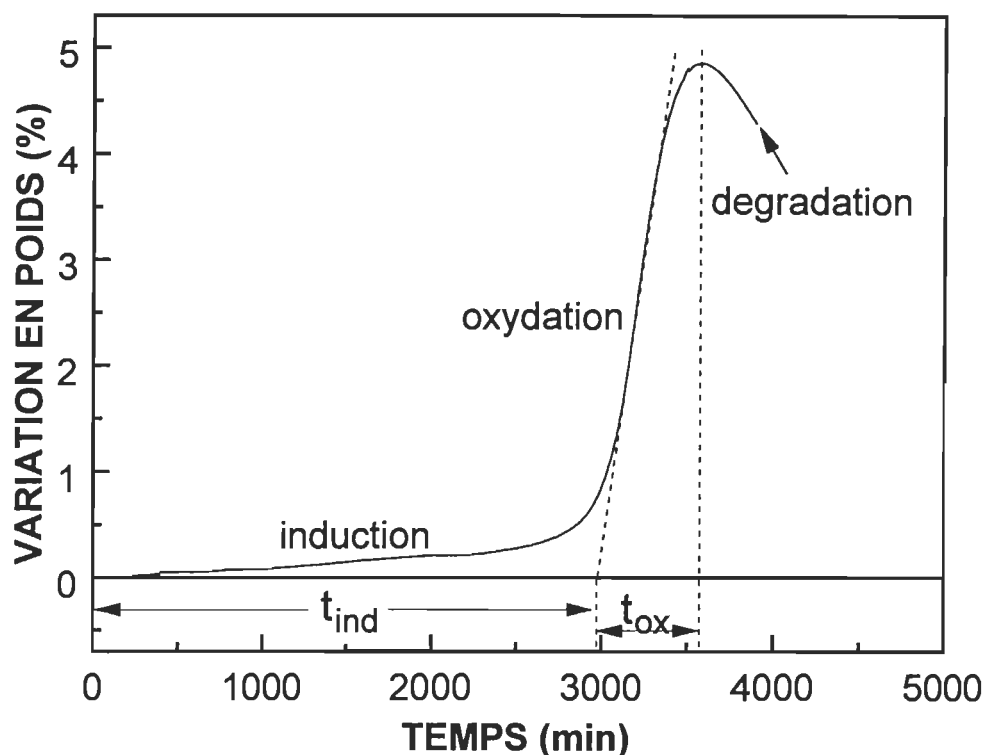
Une grande variété de distillats du pétrole sont utilisés dans les formulations d'encre à base d'huile. Ainsi, la faible tendance à l'oxydation de l'huile minérale, étudiée dans ces travaux, ne peut pas être généralisée pour toutes les autres huiles à base de pétrole, spécialement pour celles qui contiennent des doubles liaisons oléfiniques ou aromatiques. Par ailleurs, Fuchs *et al.* (6) ont rapporté qu'après trois mois de vieillissement naturel, une encre à base d'huile minérale était plus facile à désencrer que des encres faites à base d'huile végétale. Par contre, après six mois, la désencrabilité était inversée. Ces observations suggèrent que la réactivité de l'huile minérale étudiée par Fuchs *et al.* (6) était moins grande que celle des huiles végétales. Toutefois, une fois que les réactions en chaîne étaient initiées dans l'huile minérale, le processus d'oxydation était assez important pour altérer les propriétés à l'interface encre-papier et rendre le décrochage de l'encre plus difficile lors du désencrage.

Les données poids-temps obtenues pour l'huile minérale sous les atmosphères d'azote et d'oxygène à une température relativement élevée de 115 °C, génèrent de l'information précieuse sur la vitesse et l'ampleur de l'oxydation de cette huile. D'autre part, la vaporisation des hydrocarbures volatils lors de l'oxydation de l'huile minérale complique l'analyse des thermogrammes. Afin de contrer le problème, nous avons utilisé des températures d'oxydation plus basses (i.e 75 °C). Sous ces conditions, la perte de matériel par vaporisation est réduite sans toutefois être éliminée. De plus, la fixation d'oxygène par l'huile étant trop lente, le temps pour réaliser les essais devient alors excessivement long et non pratique. La méthode thermogravimétrique est donc d'utilité limitée quand l'oxydation est trop lente et quand la fixation de l'oxygène par l'huile est masquée par la vaporisation de la fraction volatile de l'huile.

#### **4.3.1.2 Huiles végétales**

Tous les thermogrammes d'oxydation obtenus pour les huiles de soya et de lin présentent la forme typique sigmoïdale des procédés auto-catalytiques. La figure 4.3 présente les variations de poids pendant l'oxydation de l'huile de soya à 75 °C et sous une atmosphère d'oxygène. Nous constatons que la forme

sigmoïdale du thermogramme représente quatre étapes différentes qui caractérisent les variations en poids des huiles végétales lors de l'oxydation.



**FIGURE 4.3 Variations de poids lors de l'oxydation de l'huile de soja à 75 °C, sous une atmosphère d'oxygène.**

Dans la première étape d'induction, une faible fixation chimique d'oxygène associée à la formation d'hydroperoxydes provoque un incrément en poids lent et continu de l'huile. Lorsque la concentration d'hydroperoxydes atteint une valeur critique, un changement assez brusque dans le mécanisme d'initiation se produit. La décomposition des hydroperoxydes pour former les radicaux libres passe d'un mécanisme monomoléculaire à un mécanisme bimoléculaire (28). Ce changement de mécanisme produit une augmentation de la vitesse d'absorption d'oxygène, ce qui se traduit par un gain en poids plus rapide. Une fois que l'absorption d'oxygène se stabilise, le système entre dans une deuxième étape caractérisée par un gain en poids à taux constant. Ce stade d'oxydation est dénommé étape d'oxydation dans le présent travail.

Après l'augmentation linéaire en poids, l'épuisement des sites réactifs dans l'huile produit un ralentissement du gain en poids. Ce ralentissement

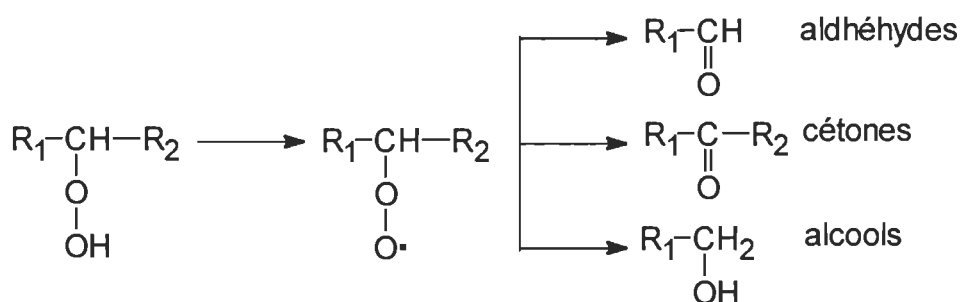


gène une troisième étape qui se termine quand le gain en poids atteint sa valeur maximale. Suite au maximum, le système rentre dans une quatrième étape caractérisée par une perte de poids plus ou moins prononcée. Cette perte est associée à la vaporisation de produits volatils de bas poids moléculaire (ex. aldéhydes, cétones, alcools, esters, etc.) générés par la dégradation de l'huile.

La mesure des variations de poids est donc une méthode analytique capable de suivre les étapes caractéristiques de l'autoxydation des huiles végétales. Néanmoins, ces variations en poids ne sont pas toujours égales au degré d'absorption d'oxygène par les échantillons. Durant la période d'induction, la formation d'hydroperoxydes est beaucoup plus importante que leur décomposition (22). Tout l'oxygène absorbé peut être alors considéré comme étant sous forme d'hydroperoxydes. Dans ces conditions l'absorption d'oxygène est directement proportionnelle à l'incrément en poids de l'huile.

Après l'induction la présence des radicaux libres, formés par la décomposition des hydroperoxydes, modifie sensiblement les variations en poids. Les radicaux libres peuvent réagir selon quatre façons:

- 1) avec de l'oxygène pour former de nouveaux radicaux oxygénés (réaction 1.2).
- 2) avec le substrat et former de nouveaux radicaux (réaction 1.3).
- 3) entre eux pour former des produits réticulés (réactions 1.4-1.6).
- 4) subir un clivage et former des produits volatils de faible poids moléculaire (figure 4.4).



**FIGURE 4.4 Clivage d'un radical libre pour former des produits volatils de bas poids moléculaire (i.e aldéhydes, cétones, alcools).**

La réaction entre le substrat et les radicaux libres et les réactions de réticulation, ne provoquent pas de variations sur le poids de l'huile. Toutefois, l'oxygénation et le clivage des radicaux libres affectent sensiblement le poids de l'huile. L'oxygénation des radicaux libres produit une forte augmentation de poids. Bien que la formation des hydroperoxydes contribue aussi à l'absorption d'oxygène, cette dernière se développe préférentiellement par l'oxydation des radicaux libres, compte tenu de la grande réactivité de ces espèces. Finalement, la dégradation des radicaux libres par clivage produit une perte en poids due à la vaporisation des produits volatils formés.

En résumé, les variations en poids par les huiles après l'induction, représentent la contribution de deux procédés simultanés dont l'effet est contraire: l'absorption d'oxygène et la dégradation par clivage. Dans ces conditions, l'absorption d'oxygène peut être directement associée à des variations en poids des huiles, seulement si le poids de la fraction volatile est connu. Par ailleurs, les études de Labuza et Frank démontrent que les procédés d'oxydation et de dégradation présentent des activités maximales à des temps différents (22,42). La période d'oxydation maximale (vitesse d'absorption d'oxygène maximale) est rapidement atteinte après l'induction alors que la période de dégradation maximale (vitesse maximale de formation de composés volatils) apparaît à des stades d'oxydation assez avancés, soit après la période d'oxydation maximale. Cette sorte de décalage produit un poids maximal sur le thermogramme, qui représente la transition entre un stade où l'oxydation prédomine à un stade de dégradation où l'échantillon oxydé subit une perte importante en poids.

Suite à l'observation détaillée d'une grande quantité de données d'oxydation en masse des huiles végétales, nous avons observé que les variations en poids mesurés par cette technique suivent plus la forme des courbes de la valeur de peroxyde (POV) que celles du contenu d'oxygène. Comme dans le cas des variations en poids, la courbe de POV en fonction du temps, présente une forme sigmoïdale avec un maximum qui marque le commencement d'une décomposition importante des hydroperoxydes. Cette dernière favorise à leur tour la formation de produits volatils et conséquemment la perte en poids de l'huile. La similitude entre ces deux méthodes repose aussi sur le fait que l'absorption d'oxygène (responsable de le gain en poids) est

directement liée à la concentration d'hydroperoxydes, comme démontré par les équations 3.5 et 3.6.

À cause de la grande sensibilité de la méthode thermogravimétrique à la dégradation des huiles, celle-ci se différencie grandement par rapport à la méthode chromatographique, utilisée dans le chapitre précédent. Nous avons vu que la mesure des indices de rétention par IGC est indépendante du poids de l'échantillon utilisé. La fraction volatile perdue durant la réalisation des oxydations ne provoque pas de changements sur la mesure des indices de rétention de la fraction non-volatile, bien que celle-ci soit riche en produits oxygénés. D'autre part, la mesure du poids est très sensible à la perte de cette fraction volatile car elle masque en partie le gain en poids dû à l'absorption d'oxygène après l'induction.

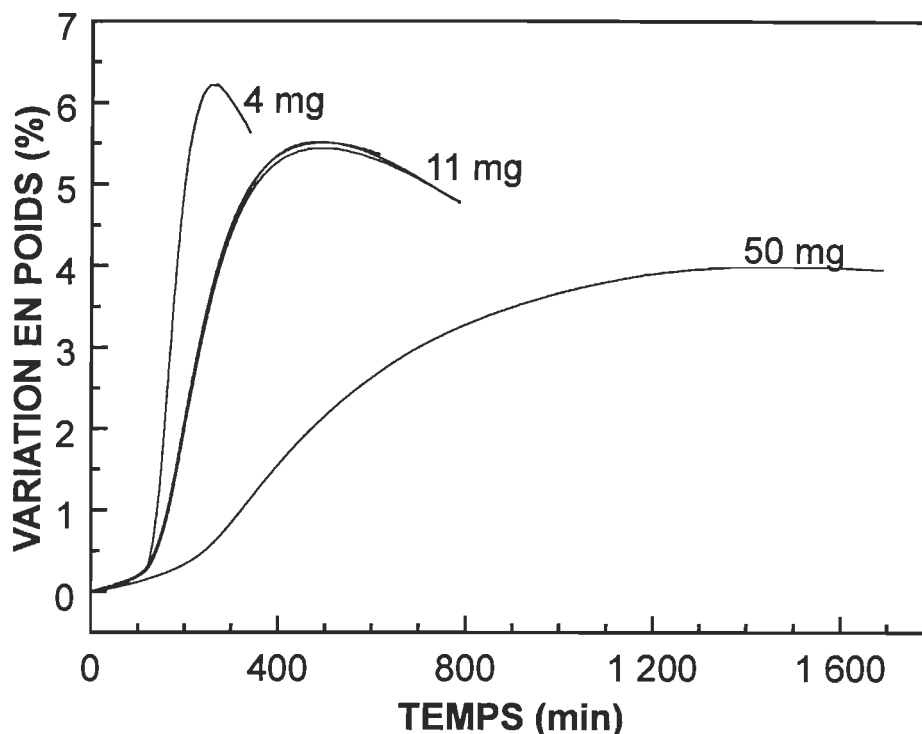
#### **4.3.2 L'effet de la charge d'huile**

Compte tenu que cette étude sur l'oxydation des huiles repose sur l'analyse des thermogrammes, il convient de s'assurer que ces derniers soient reproductibles et qu'ils soient obtenus dans de conditions optimales d'opération.

Il est bien connu que l'oxydation en masse des huiles est limitée par la diffusion d'oxygène. En effet, le degré d'oxydation des huiles est plus important dans la région proche de la surface exposée au gaz d'oxydation alors qu'il diminue graduellement à l'intérieur de l'échantillon. Ce manque d'homogénéité dans l'oxydation, quand il devient trop prononcé, peut générer la formation d'une couche solidifiée à la surface exposée, qui empêche la migration d'oxygène dans la masse de l'huile. Afin d'éviter ce phénomène indésirable qui pourrait être favorisé par les températures d'oxydation élevées (i.e  $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nous avons utilisé de petits échantillons déposés en forme de couches relativement minces dans le creuset. Pour s'assurer de la reproductibilité et de l'homogénéité des oxydations des huiles, des essais à différentes charges d'huile ont été réalisés.

La figure 4.5 montre plusieurs thermogrammes d'oxydation de l'huile de lin, obtenus à  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d'oxygène pour différents poids d'huile, soient 4, 11 et 50 mg. Il est alors possible d'estimer l'épaisseur de la

couche d'huile à partir du poids, de la densité de l'huile, et de la géométrie du creuset. Les résultats de ces calculs indiquent que ces poids correspondent à des épaisseurs de couche de 0,140, 0,306 et 1,388 mm respectivement.



**FIGURE 4.5 Effet de la charge d'huile sur l'oxydation de l'huile de lin à 95 ° C et sous une atmosphère d'oxygène.**

Malgré les petits échantillons utilisés, les oxydations réalisées dans le système thermogravimétrique sont limitées par la diffusion d'oxygène, spécialement après l'induction, comme illustré par la forme différente des thermogrammes à la figure 4.5. Nous constatons que l'absorption d'oxygène se réalise plus lentement à mesure que la charge ou l'épaisseur de couche des huiles augmente. Cet effet suggère que la vitesse de consommation d'oxygène est plus grande que la vitesse à laquelle l'oxygène peut être fourni par la diffusion du gaz dans l'huile. Toutefois, pendant l'induction alors que la vitesse de consommation d'oxygène est très faible, la différence entre les thermogrammes est moins prononcée. On note que pour les charges de 4 et 11 mg, il n'y a pas de différence significative du temps d'induction.

On note aussi que les gains en poids maximaux sont aussi affectés par l'épaisseur de la couche d'huile. Après l'induction, les variations en poids sont

produites par l'effet combiné de l'absorption d'oxygène et de la dégradation d'huile. Il est clair que plus la couche est mince, plus le rapport des vitesses entre l'absorption d'oxygène et la dégradation augmente. Ce phénomène se traduit par un gain en poids plus rapide et plus prononcé sur les couches plus minces car le rapport élevé surface/volume de ces couches minces facilite la solubilisation et la diffusion postérieure de l'oxygène dans l'huile.

À mesure que l'épaisseur de la couche diminue, les oxydations deviennent moins limitées par la diffusion d'oxygène, jusqu'à devenir non-limitées. En effet, des résultats obtenus par IGC ont démontré que l'oxydation de l'huile de lin à 100 °C sous une atmosphère contenant 20% v/v d'oxygène et avec des épaisseurs de couches de moins de 0,52 µm, n'est pas limitée par la diffusion d'oxygène. Malheureusement l'utilisation des couches d'une telle minceur dans le système thermogravimétrique est impossible car les échantillons seraient trop légers (<0,020 mg) et les variations en poids trop faibles pour être clairement détectées par la balance.

Compte tenu de la difficulté de produire des couches uniformes pour une quantité de 4 mg d'huile, des charges de 11 mg ont été utilisées pour réaliser toutes les oxydations postérieures. Cette charge assure une couche uniforme, une bonne définition des thermogrammes et une bonne reproductibilité de l'oxydation, comme montré par les faibles variations ( $\pm 1\%$  p/p) de trois oxydations réalisées avec cette charge d'huile (figure 4.5). Bien que la diffusion d'oxygène soit un facteur limitant des oxydations, ces dernières se réalisent de façon homogène. Après les oxydations, les huiles obtenues étaient toutes sous forme de gel et plusieurs spectres FTIR provenant du même échantillon montraient l'homogénéité de l'oxydation.

#### **4.3.3 Cinétique du vieillissement**

Afin de caractériser le phénomène de vieillissement des véhicules des encres offset, nous avons d'abord mesuré la vitesse et l'ampleur des réactions d'oxydation de ces derniers. L'étude détaillée des réactions d'oxydation s'avère toutefois compliquée à cause de la variété et la complexité des produits formés. À partir des principes de la cinétique hétérogène, les variations en poids des

véhicules sous différentes conditions d'oxydation ont donc été utilisées afin d'évaluer la cinétique globale d'oxydation.

Comme pour la chromatographie inverse, la thermogravimétrie isotherme offre la possibilité de travailler avec un écoulement continu du gaz d'oxydation. Cet avantage des procédés dynamiques, permet de maintenir une concentration constante d'oxygène dans le système et ainsi de simplifier l'étude du processus d'oxydation. Sous cette condition, la vitesse d'oxydation est régie par la concentration des hydroperoxydes, comme démontré par les équations 3.5 et 3.6. Cette vitesse d'oxydation, comme pour la plupart des vitesses réactions, est très sensible aux variations de température et de concentration. Une étude détaillée de ces facteurs est donc décrite dans la prochaine section.

#### ***4.3.3.1 Effet de la température et de la concentration d'oxygène***

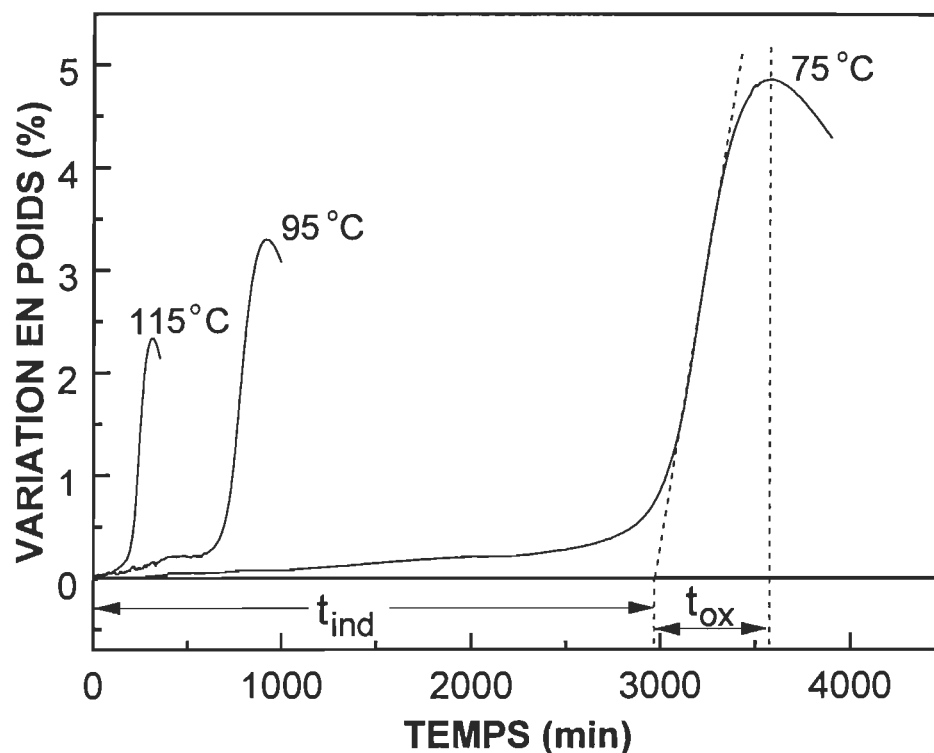
Nous avons établi dans les sections précédentes que la thermogravimétrie isotherme était capable de suivre les diverses étapes de l'oxydation des huiles végétales. Cette technique a donc été utilisée afin d'établir l'impact sur les oxydations des huiles végétales, de divers variables, tels que la température, la concentration d'oxygène dans le gaz d'oxydation et le temps.

Un plan expérimental a été utilisé afin de maximiser l'analyse des variables. La température et la concentration d'oxygène ont été considérées comme les variables indépendantes. La température a variée selon 5 niveaux, soit 75, 95, 115, 135 et 154 °C, et la concentration d'oxygène selon 3 niveaux, soit 10, 20 et 100 %, (v/v). Compte tenu de la lenteur des oxydations à basse température, les oxydations ont été réalisées à des températures relativement élevées ( $\geq 75$  °C), afin de ramener les temps de mesure dans une échelle raisonnable.

Suite à l'observation détaillée des thermogrammes d'oxydation, nous avons remarqué le fort impact des variations de la température et de la concentration d'oxygène sur la durée des étapes d'induction et d'oxydation. Comme la magnitude de l'absorption d'oxygène ne peut être reliée directement au gain en poids des échantillons, nous avons plutôt utilisé la durée des étapes

d'induction et d'oxydation pour définir et comparer les oxydations des huiles. La variable temps, représentée par les temps des durées de l'induction et de l'oxydation, a été donc considérée comme la variable dépendante (réponse).

La figure 4.6 présente les thermogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'huile de soya sous une atmosphère d'oxygène et à trois différentes températures: 75, 95 et 115 °C. Bien que la forme sigmoïdale des thermogrammes d'oxydation soit toujours présente, les changements de température modifient la vitesse et l'ampleur de l'oxydation des huiles.



**FIGURE 4.6 Effet de la température sur les variations en poids des oxydations de l'huile de soya sous une atmosphère d'oxygène.**

Afin de mesurer ces modifications, deux paramètres ont été définis d'après la forme sigmoïdale des thermogrammes: le temps d'induction,  $t_{ind}$  et le temps d'oxydation,  $t_{ox}$ . Le temps d'induction est défini comme le temps écoulé entre le début de l'oxydation et le moment où l'absorption d'oxygène (gain en poids) devient important et pratiquement linéaire. L'évaluation de ce moment de transition demeure plutôt arbitraire. Dans cette étude, il a été estimé par le

croisement de la ligne de base et l'extrapolation de la région linéaire. D'autre part, le temps d'oxydation est défini comme le temps requis pour atteindre le gain maximal moins le temps d'induction. La détermination de ces paramètres est illustrée à la figure 4.6.

La figure 4.6 montre qu'une augmentation de température réduit sensiblement le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ . Ces résultats sont consistants avec ceux rapportées par Hess *et al* dans son étude sur la polymérisation en masse des huiles végétales (39).

La diminution des périodes d'induction et d'oxydation avec l'augmentation de la température constitue une preuve claire de l'effet accélérateur de la température sur le processus d'oxydation des huiles. Bien que les deux paramètres soient réduits par l'augmentation de la température, la réduction est plus prononcée pour le  $t_{ind}$ . Résultat prévu si on considère que les réactions d'initiation (formation et décomposition des hydroperoxydes) sont plus sensibles à la température que toutes les autres réactions.

La réduction du  $t_{ind}$  avec l'augmentation de la température a été expliquée en détail dans le chapitre précédent. Par ailleurs, la réduction du  $t_{ox}$  provient d'une consommation plus rapide des sites réactifs de l'huile à mesure que la température augmente. Après l'induction, la forte décomposition des hydroperoxydes génère des radicaux libres. Ces radicaux libres déclenchent une absorption d'oxygène beaucoup plus prononcée en réagissant avec l'oxygène via les réactions de propagation (réaction 1.2). Les radicaux libres oxygénés ainsi formés, peuvent réagir avec le substrat et former de nouveaux radicaux (réaction 1.3) qui par la suite peuvent subir une oxydation. Ce cycle des réactions de propagation se répète continuellement et consomme à chaque tour une molécule de substrat, jusqu'à que celui-ci soit épuisé.

À cause de la grande réactivité des radicaux libres, la consommation des sites réactifs du substrat se produit préférentiellement par les réactions de propagation, quoique la consommation du substrat par les réactions d'initiation (formation d'hydroperoxydes) se poursuive simultanément. Comme pour la plupart des réactions, le cycle des réactions de propagation est accéléré par une augmentation de la température. Conséquemment, les sites réactifs du



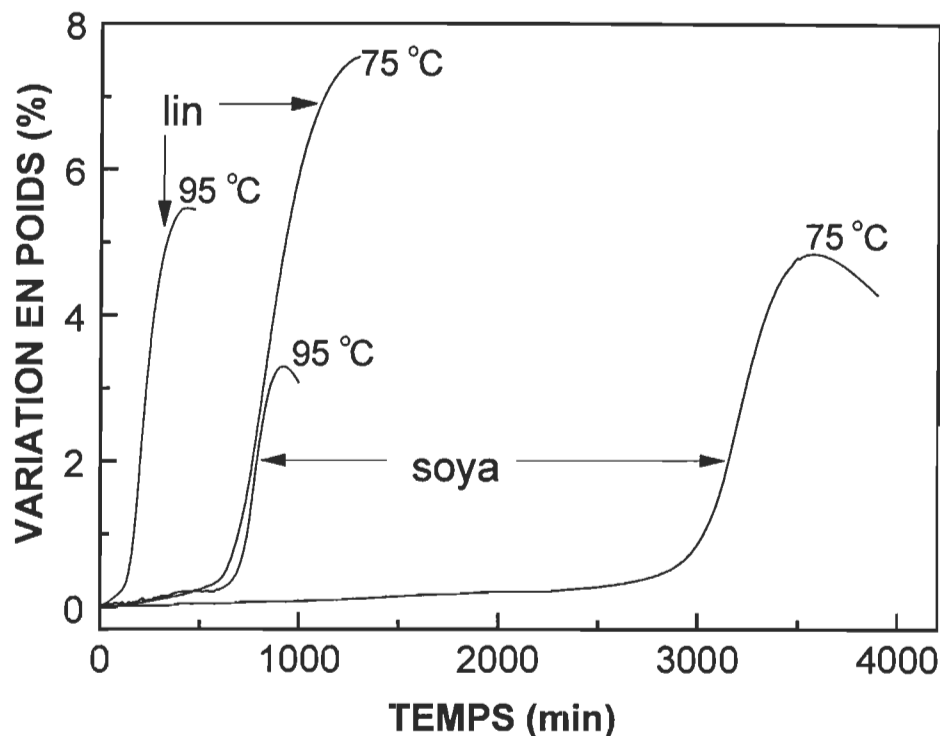
substrat sont plus rapidement consommés, le gain en poids maximal est plus rapidement atteint et le  $t_{ox}$  est donc réduit. La réduction du  $t_{ox}$  s'avère moins prononcée que celle du  $t_{ind}$  car la sensibilité des radicaux libres aux changements de température est aussi moins prononcée que celle des autres espèces impliquées dans l'induction.

Les thermogrammes d'oxydation de la figure 4.6 montrent aussi une diminution du gain en poids maximal avec l'augmentation de la température. Bien que l'augmentation de la température accélère les réactions d'oxydation et de dégradation, ces dernières sont favorisées aux températures plus élevées. En effet, la vaporisation accélérée des produits volatils provoque une perte en poids importante que n'est pas complètement compensée par le gain en poids occasionné par l'absorption d'oxygène. À la température de la pièce, l'absorption d'oxygène par les huiles végétales est légèrement supérieure au gain en poids, et la dégradation est alors négligeable (40). Avec l'élévation de la température, la dégradation devient plus importante et conséquemment la différence entre l'absorption d'oxygène et le gain en poids devient plus marquée.

Les oxydations des huiles de soya et de lin sont comparées à la figure 4.7. Les thermogrammes d'oxydation ont été obtenus sous une atmosphère d'oxygène et à diverses températures. Nous constatons que les  $t_{ind}$  à une température déterminée sont beaucoup plus courts pour l'huile de lin. D'autre part les  $t_{ox}$  sont assez similaires. Il semble donc qu'après l'induction les deux types d'huiles s'oxydent à des vitesses comparables. Il faut toutefois tenir compte que l'huile de lin absorbe approximativement 50% plus d'oxygène que l'huile de soya lors de leur oxydation (40). Les gains en poids maximaux de ces deux huiles corroborent cette différence. À une température déterminée, le gain en poids maximal de l'huile de lin est d'environ 56% plus grand que celui de l'huile de soya.

On attribue la plus grande capacité d'absorption d'oxygène de l'huile de lin au plus grand nombre de doubles liaisons éthyléniques (sites réactifs) contenues dans cette huile. La détermination des doubles liaisons éthyléniques des huiles végétales (section 2.3) a en effet montré que l'huile de lin est 34% plus insaturé que l'huile de soya. Quoique l'insaturation des huiles ne soit pas

directement proportionnelle au gain en poids maximal ou à l'absorption totale d'oxygène, ce facteur détermine en grande partie la réactivité et la capacité d'oxydation des huiles (13,25,29,31). De plus, les  $t_{ind}$  plus courts pour l'huile de lin sont également expliqués par leur plus grande réactivité.

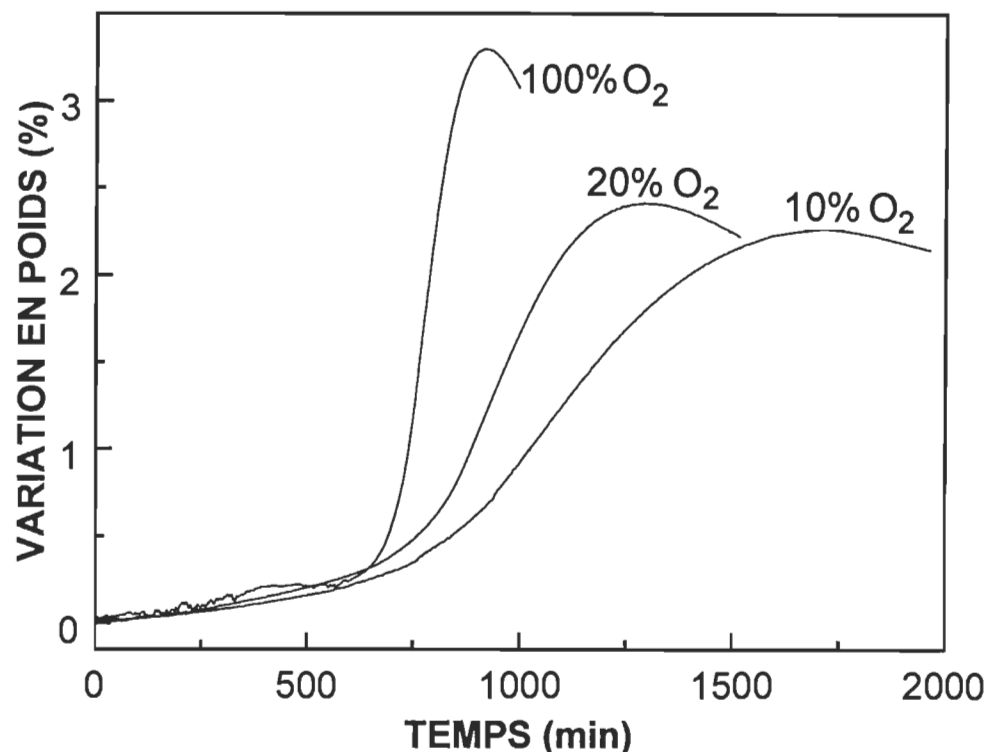


**FIGURE 4.7 Thermogrammes d'oxydation pour les huiles de lin et de soja obtenus sous une atmosphère d'oxygène, à 75 et 95 °C.**

Des études sur l'oxydation en masse de l'huile de lin, à des températures entre 84 et 130 °C, montrent une augmentation presque constante du contenu d'oxygène d'environ 8% (39). Cette valeur est très près du gain en poids maximal à une température de 75 °C (figure 4.7). Toutefois, pour les températures plus élevées de 95 et 115 °C le gain en poids maximal est assez différent. Cette comparaison des résultats, nous laisse supposer qu'à des températures  $\leq 75$  °C, le gain en poids peut être considéré comme pratiquement égal à l'absorption d'oxygène.

L'impact de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soja à 95 °C est illustré à la figure 4.8. Nous constatons que la variation de la concentration d'oxygène n'affecte pas de façon significative le  $t_{ind}$ . Ce résultat

confirme l'hypothèse développée dans le chapitre précédent, que les réactions d'initiation ne sont pas limitées par la concentration d'oxygène à des concentrations  $\geq 10\%$  v/v.



**FIGURE 4.8** Effet de la concentration d'oxygène sur l'oxydation de l'huile de soja à 95 °C.

Après l'induction, l'oxydation de l'huile de soja est accélérée par l'augmentation de la concentration d'oxygène, tel que montré par la réduction appréciable du  $t_{ox}$ . Conséquemment, le processus d'oxydation de l'huile de soja dans cette étape, est limité par la concentration d'oxygène dans le gaz d'oxydation. Suite à l'induction, la vitesse de consommation d'oxygène par l'huile est fortement augmentée par le déclenchement des réactions de propagation (réaction 1.2). Cette consommation d'oxygène devient plus grande que la vitesse à laquelle l'oxygène peut être fourni par solubilisation, puis par diffusion dans l'huile. La réduction du  $t_{ox}$  implique nécessairement l'atteinte plus rapide du gain en poids maximal. Une concentration plus grande d'oxygène, permet donc une attaque plus rapide et plus efficace des sites réactifs dans l'huile.

Bien que l'augmentation de la concentration d'oxygène accélère l'obtention du gain en poids maximal, ce dernier est aussi incrémenté par cette augmentation. Nous avons constaté à la figure 4.6 que l'augmentation de la température favorise plus le processus de dégradation que celui d'oxydation, alors qu'une concentration accrue d'oxygène favorise plutôt l'oxydation (figure 4.8). L'accélération de l'absorption d'oxygène dans un environnement gazeux plus riche en oxygène, génère un incrément sur le gain en poids maximal qui dépasse la perte éventuelle en poids par la vaporisation de la fraction volatile de l'huile. Bien que non montré ici, l'oxydation de l'huile de lin est affectée de manière similaire par les variations de la concentration d'oxygène.

Les résultats présentés jusqu'à maintenant, démontrent que cette technique thermogravimétrique est capable de générer des données cinétiques fiables durant la période d'induction. Nous estimons que cette période d'induction est le facteur critique à contrôler afin de prévenir le vieillissement des encres à base d'huile. Toutefois, après l'induction, la perte en poids causée par les réactions de dégradation complique l'analyse des oxydations. Malgré cette situation, le gain en poids maximal est considéré comme la frontière entre l'oxydation et la dégradation. De résultats obtenus par IGC ont démontré que lors de la diminution rapide de la vitesse d'absorption (étape 3), juste après la période linéaire, l'absorption d'oxygène était assez complète. De façon similaire et ce afin de simplifier l'étude des oxydations, nous assumons qu'au moment où le gain en poids est maximal, l'oxydation est quasi complète. Cette dernière considération permet de comparer et d'analyser les  $t_{ox}$  des différentes oxydations.

Par ailleurs, une grande partie des thermogrammes d'oxydations obtenus ne seront pas présentés. Cependant le tableau 4.1 résume la totalité des résultats obtenus. Les  $t_{ind}$  et les  $t_{ox}$  utilisés pour l'analyse statistique des résultats sont exprimés en minutes. En comparant les résultats des tableaux 4.1 et 3.1, nous constatons que les temps d'induction obtenus par la technique thermogravimétrique sont plus longs que ceux obtenus, sous des conditions similaires, par chromatographie inverse. Cette divergence est attribuée principalement à la différence importante de l'épaisseur de couche des huiles. Les couches chromatographiques sont presque mille fois plus minces. Pour ce

type de couches, la diffusion d'oxygène dans l'huile est plus rapide et l'attaque des sites réactifs se réalise donc, aussi plus rapidement.

Malgré les différences entre les méthodes utilisées, la proportion entre les  $t_{ind}$  obtenus par une même technique demeurent sensiblement les mêmes. Les valeurs du tableau 4.1 montrent que les  $t_{ind}$  de l'huile de soya sont approximativement 4 fois supérieurs à ceux de l'huile de lin, en accord avec les observations du chapitre précédent (tableau 3.1). Pour les deux huiles, une diminution de la température de 10 °C, double les  $t_{ind}$ . Cette dernière relation, plus facilement visualisée lors de la détermination de l'énergie d'activation, a été également retrouvée avec la méthode chromatographique.

L'analyse détaillée des données présentées au tableau 4.1 a été effectuée en utilisant plusieurs modèles statistiques. Ces modèles nous permettent de mieux déterminer l'impact de la température et de la concentration d'oxygène sur les oxydations des huiles de lin et de soya. La meilleure prédiction des oxydations a été obtenue en utilisant les modèles exponentiels, discutés à la section suivante.

#### **4.3.3.2 Modèles exponentiels pour la détermination des $t_{ind}$ et des $t_{ox}$**

Afin de déterminer l'influence de la température et de la concentration d'oxygène sur le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ , une régression par étape ("Stepwise") et une analyse de variance "ANOVA" ont été réalisées sur les données obtenues.

Comme pour l'étude chromatographique, les deux variables de réponse ( $t_{ind}$  et  $t_{ox}$ ), ont été ajustées à un modèle exponentiel. Toutefois, les trois niveaux pour la concentration d'oxygène (10, 20 et 100% v/v) ont permis d'utiliser un facteur quadratique pour cette variable ( $[O_2]^2$ ). Le modèle exponentiel présente donc la forme suivante:

$$t_{ind} \text{ ou } t_{ox} = e^{b_0 + b_1[O_2] + b_2T + b_3[O_2]^2 + b_4T^2} \quad [4.1]$$

**TABLEAU 4.1 Temps d'induction et d'oxydation obtenus lors de l'oxydation des huiles végétales par TG.**

HUILE DE SOYA						
<i>T (° C)</i>	<i>t<sub>ind</sub> (min)</i>			<i>t<sub>ox</sub> (min)</i>		
	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	100% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	100% O <sub>2</sub>
75	3048	3135	2988	2057	1134	587
95	727	721	690	887	570	224
115	216	198	200	501	306	109
135	82	61	54	232	147	56
154	20	15	13	59	44	24
HUILE DE LIN						
<i>T (° C)</i>	<i>t<sub>ind</sub> (min)</i>			<i>t<sub>ox</sub> (min)</i>		
	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	100% O <sub>2</sub>	10% O <sub>2</sub>	20% O <sub>2</sub>	100% O <sub>2</sub>
75	703		658	2455		640
77		648			1550	
95	193		143	1687		256
97		189			868	
115	60		34	856		157
117		82			582	
135	18		11	382		82
136		8			221	
154	5		3	54		30
156		0			62	

Le tableau 4.2 montre les coefficients de régression ( $b$ ) des facteurs significatifs à un niveau de confiance de 95% et les coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus pour les oxydations des huiles de lin et de soya. Comme l'indiquent les coefficients de détermination élevés ( $\geq 0,96$ ), le modèle proposé prédit assez bien le comportement du  $t_{ind}$  et du  $t_{ox}$  dans la plage étudiée.

**TABLEAU 4.2 Coefficients de régression et détermination pour le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$  des, huiles de lin et de soya (TG).**

Coeff. de régression	HUILE DE SOYA		HUILE DE LIN	
	$t_{ind}$	$t_{ox}$	$t_{ind}$	$t_{ox}$
$b_0$	12,8522	9,4643	11,9010	7,1057
$b_1$		-0,0571		-0,0357
$b_2$	-0,0653	-0,0082	-0,0702	0,0383
$b_3$		0,0004		0,0002
$b_4$		-0,0001		-0,0003
$R^2$	0,99	0,99	0,96	0,97

Nous constatons d'après le tableau 4.2 que le  $t_{ind}$  est affecté exclusivement par le facteur température (effet linéaire), tel que remarqué dans l'étude précédente. D'autre part, le  $t_{ox}$  est affecté par les deux variables indépendantes: la concentration d'oxygène (effet linéaire et quadratique) et la température (effet linéaire et quadratique). D'après l'analyse de variance réalisée, la température est la variable qui affecte le plus les deux réponses, le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ . Des informations plus précises sur les modèles et l'analyse d'ANOVA sont présentées à l'annexe A.

La prédiction adéquate du comportement des  $t_{ind}$  des huiles de soya et de lin, par les modèles exponentiels, est illustrée à la figure 4.9. Les lignes représentent les valeurs prédites par les modèles et les symboles représentent les valeurs expérimentales. Bien que l'échelle de température utilisée par TG

est plus restreinte et que les températures sont légèrement plus élevées que par IGC, les réductions du  $t_{ind}$  avec une augmentation de la température sont très similaires par les deux techniques. Par ailleurs, à basse température (74-97 °C), le  $t_{ind}$  est très sensible aux variations de température, tandis que pour des températures plus élevées que 135 °C, le  $t_{ind}$  est si court que les changements sont à peine détectables.

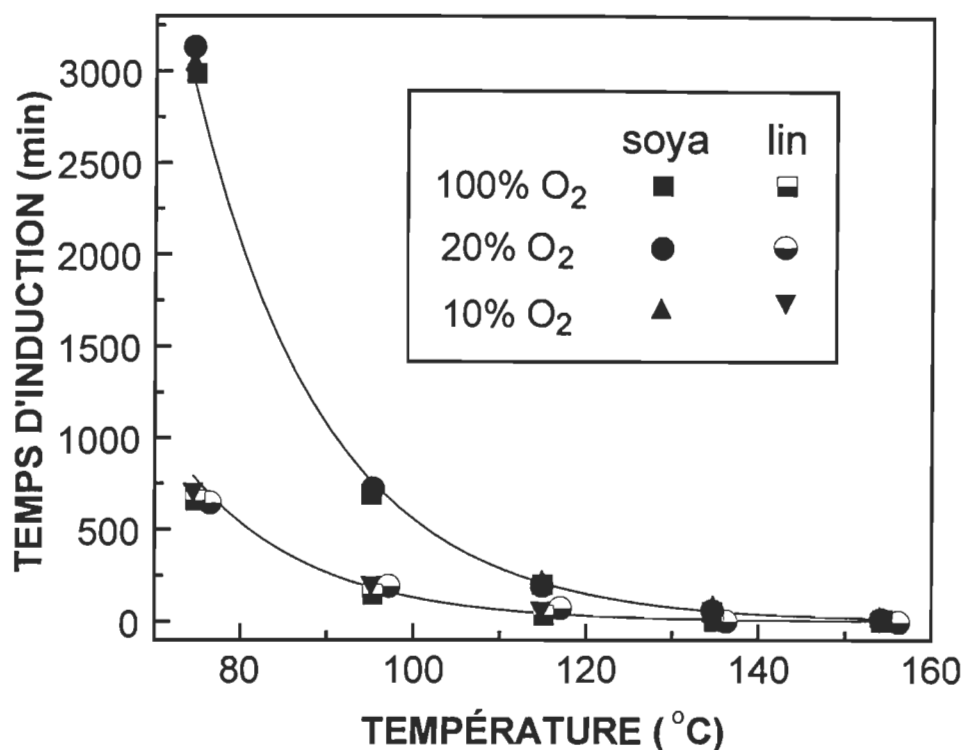


FIGURE 4.9 Temps d'induction pour les huiles de lin et de soja (TG).

Les changements prononcés du  $t_{ind}$  suggèrent que les réactions d'initiation qui ont lieu dans l'induction, sont très sensibles aux variations de température. La formation d'hydroperoxydes par les réactions d'initiation, s'avère comme l'étape la plus difficile à franchir et la plus dépendante de la température pour tout le processus d'oxydation (22). Cette grande dépendance à la température est généralement attribuée à la haute sensibilité thermique de la formation de l'oxygène singulet, lequel est indispensable pour accomplir la formation d'hydroperoxydes (82).

Les figures 4.10 et 4.11 illustrent les modèles utilisés pour définir le comportement des  $t_{ox}$  de l'huile de soja et de lin, respectivement. Les modèles offrent une bonne évaluation considérant l'incertitude associée à la



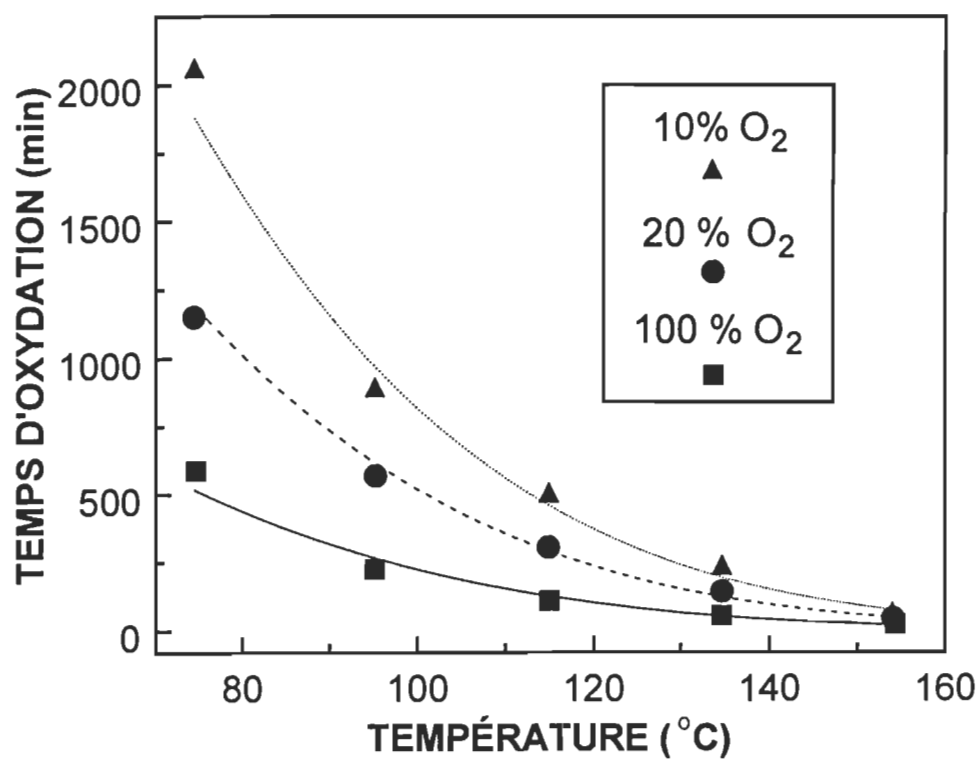


FIGURE 4.10 Temps d'oxydation pour l'huile de soya (TG).

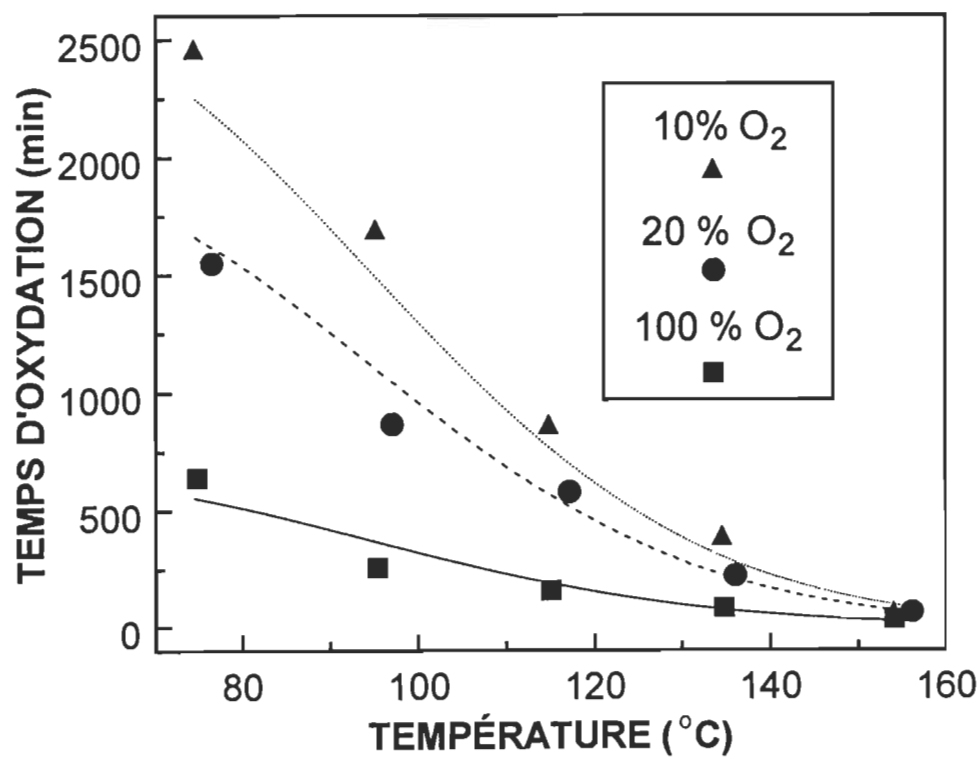


FIGURE 4.11 Temps d'oxydation pour l'huile de lin (TG).

détermination du  $t_{ox}$  à partir du gain en poids maximal des thermogrammes. L'augmentation de la température provoque également une réduction exponentielle des  $t_{ox}$ .

Une augmentation de la concentration d'oxygène dans le gaz d'oxydation produit aussi, une réduction du  $t_{ox}$  pour toutes les températures. Après l'induction, toutes les oxydations sont limitées par la concentration d'oxygène. Dans le chapitre précédent, il a été précisé que les oxydations deviennent limitées par l'oxygène quand la réaction entre l'oxygène et le radical libre  $R\bullet$  (réaction 1.2) n'est pas beaucoup plus rapide que la réaction du radical hydroperoxyde  $ROO\bullet$  avec le substrat (réaction 1.3). Considérant que cette dernière est la plus sensible aux variations de température des réactions de propagation, l'augmentation de température doit réduire l'écart entre les vitesses des réactions 1.2 et 1.3. Lorsque la température augmente les réactions d'oxydations deviennent plus affectées par des variations de la concentration d'oxygène et/ou limitées par l'oxygène à des concentrations plus élevées.

Afin de mieux illustrer la dépendance des oxydations à la concentration d'oxygène, les rapports entre les  $t_{ox}$  obtenus à 10 et 100% d'oxygène ont été calculés à différentes températures, à partir des valeurs du tableau 4.1. Ceux-ci sont présentés au tableau 4.3. Une plus grande sensibilité des oxydations à la concentration d'oxygène doit provoquer un incrément du rapport des  $t_{ox}$ . L'augmentation de la température doit donc accroître ce rapport.

Nous constatons toutefois que l'augmentation de la température produit un incrément du rapport des  $t_{ox}$  uniquement à basses températures ( $\leq 115$  °C pour l'huile de soya et  $\leq 95$  °C pour l'huile de lin). À des températures plus élevées, les temps d'oxydation trop courts et l'importance accrue des réactions de dégradation ne permettent pas une mesure adéquate de ce type d'effets. Toutefois, à basses températures les oxydations de l'huile de lin semblent être plus sensibles aux variations de la concentration d'oxygène que celles de l'huile de soya. Résultat attendu considérant que la plus grande réactivité de l'huile de lin accélère la réaction entre le substrat et le radical hydroperoxyde (réaction 1.3) diminuant ainsi l'écart de vitesses entre cette réaction et celle du radical libre  $R\bullet$  avec l'oxygène (réaction 1.2).

**TABLEAU 4.3 Rapport entre les  $t_{ox}$  obtenus à 10 et 100% d'oxygène, à différentes températures.**

RAPPORT $t_{ox}$ (10%) / $t_{ox}$ (100%)		
$T$ (° C)	Huile de soya	Huile de lin
75	3,50	3,84
95	3,96	6,59
115	4,60	5,45
135	4,14	4,66
155	2,46	1,80

La différence de réactivités entre les huiles de soya et de lin affecte considérablement la durée de la période d'induction. D'autre part, cette différence de réactivités ne présente pas un impact important au niveau des  $t_{ox}$ , car d'après les figures 4.10 et 4.11, ceux-ci sont assez comparables.

Selon l'ensemble des résultats présentés dans cette section, la définition des temps d'induction et d'oxydation a permis de suivre l'évolution des oxydations des huiles de soya et de lin. Compte tenu que ces paramètres sont une mesure indirecte de la vitesse des réactions d'oxydation, ils peuvent être utilisés pour évaluer les constantes de vitesse et les énergies d'activation.

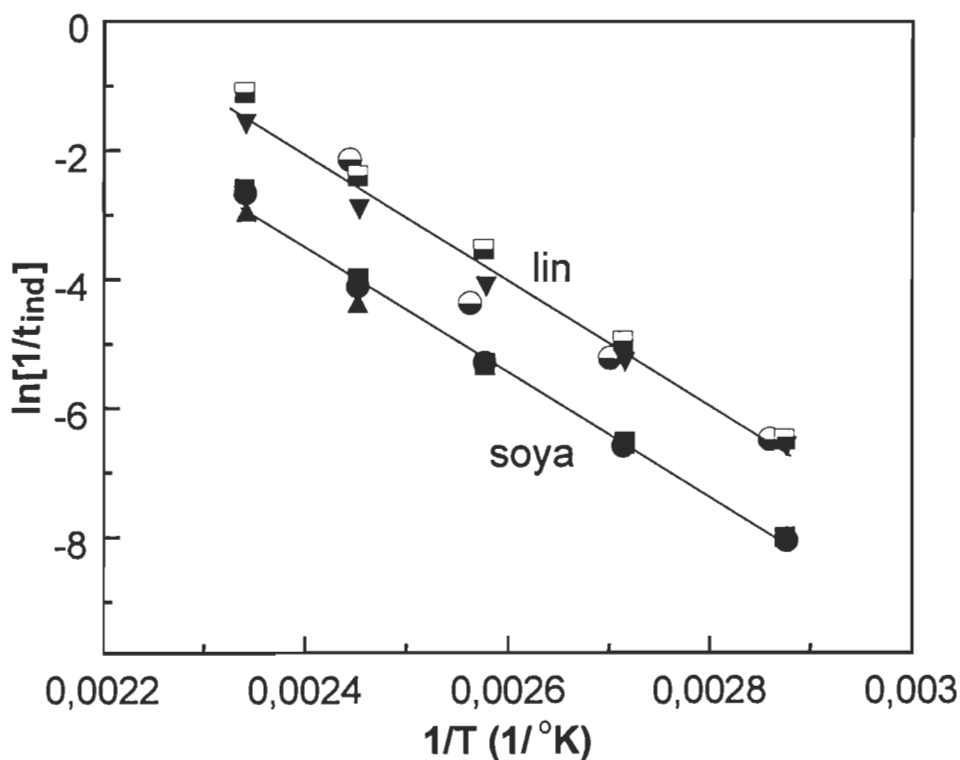
#### **4.3.3.3 Énergies d'activation ( $E_a$ )**

Les réductions exponentielles des  $t_{ind}$  et  $t_{ox}$  suggèrent que les réactions des étapes d'induction et d'oxydation des huiles suivent l'équation d'Arrhénius. Bien que l'équation d'Arrhénius soit définie pour une réaction spécifique, elle peut s'appliquer aussi à de systèmes de réactions plus complexes. Toutefois, les réactions considérées comme système doivent présenter une sensibilité thermique assez similaire pour que l'équation soit représentative du système au complet (78). Dans cette étude, les réactions du processus d'oxydation ont été regroupées en deux systèmes, qui sont représentés par le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ . À partir de ces paramètres, la cinétique globale du processus d'oxydation a été établie.

Comme une description détaillée de l'énergie d'activation et de l'équation d'Arrhénius a été présentée dans le chapitre précédent, nous présenterons ici la détermination des énergies d'activation pour les périodes d'induction et de post-induction.

#### 4.3.3.3.1 $E_a$ de l'induction

L'évaluation de l'énergie d'activation pour la période d'induction a été réalisée à partir de la présentation graphique de  $\ln(1/t_{ind})$  vs  $1/T$  comme expliqué précédemment. La figure 4.12 montre les résultats obtenus pour les huiles de lin et soya. Bien que les  $t_{ind}$  pour l'huile de soya soient beaucoup plus longs que ceux de l'huile de lin, la sensibilité à la température des  $t_{ind}$  de ces deux huiles est très similaire, comme illustrée par les pentes équivalentes.



**FIGURE 4.12** Détermination de l'énergie d'activation par TG (période d'induction).

Par ailleurs, les valeurs pour l'huile de lin présentent une dispersion plus importante, causée par les  $t_{ind}$  trop courts à haute température. Les énergies d'activation, obtenues par la pente des lignes de régression sont présentées au

tableau 4.4, avec leurs écarts type respectifs, et celles-ci sont comparables à celles obtenues par chromatographie inverse.

**Tableau 4.4 Énergies d'activation de l'induction pour les huiles de lin et soya (kJ/mole).**

HUILE	TG	IGC
Lin	$80,5 \pm 2,0$	$78,9 \pm 5,6$
Soya	$80,8 \pm 1,5$	$79,4 \pm 2,2$

Nous constatons que les énergies d'activation obtenues sont pratiquement les mêmes, indépendamment du type d'huile et de la méthode de mesure utilisée. La valeur moyenne de l'énergie d'activation d'induction pour les huiles de soya et de lin est de 79,9 kJ/mole avec un écart type de 0,8 unités. Cette valeur est proche de la valeur de 84 kJ/mole, rapporté pour des lipides purs (22).

Malgré la différence des  $t_{ind}$  obtenus par les méthodes thermogravimétrique et chromatographique, la mesure de la dépendance thermique (énergie d'activation) de ce paramètre demeure presque identique. Ce résultat suggère que le  $t_{ind}$  est un paramètre qui définit bien la réactivité pendant la période d'induction et qu'il peut être utilisé pour comparer différentes oxydations. De plus, même si les méthodes de mesure sont distinctes, une constante de proportionnalité peut rendre les  $t_{ind}$  comparables.

#### 4.3.3.3.2 $E_a$ de la post-induction

Bien que le  $t_{ox}$  soit un paramètre qui représente assez bien la vitesse des réactions après l'induction, il ne prend pas en considération la différente capacité des huiles à fixer l'oxygène. Dans le cas des huiles de soya et de lin, les  $t_{ox}$  sont similaires sous les mêmes conditions. Toutefois, l'huile de lin absorbe plus d'oxygène que l'huile de soya. Conséquemment, l'évaluation de l'énergie d'activation à partir du  $t_{ox}$  ne semble pas être une méthode adéquate.

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté qu'il est possible de calculer les énergies d'activation de la période de post-induction, à partir de la vitesse maximale d'oxydation,  $V_{max}$ . Par une approche similaire, il est possible de définir une méthode pour calculer la  $V_{max}$  à partir des thermogrammes d'oxydation obtenus. Cette méthode est basée sur deux hypothèses: 1) la perte en poids due à la dégradation est négligeable à 25 °C, comme proposé par Hess *et al* (40), et 2) le contenu d'oxygène au moment de le gain en poids maximal est constant pour chaque huile. En prenant en considération ces hypothèses, nous proposons que:

$$F = \frac{g_{max25}}{g_{maxT}} \quad [4.2]$$

$$V_{max} = V_{max(ap)} * F \quad [4.3]$$

$$V_{deg} = V_{max} - V_{max(ap)} \quad [4.4]$$

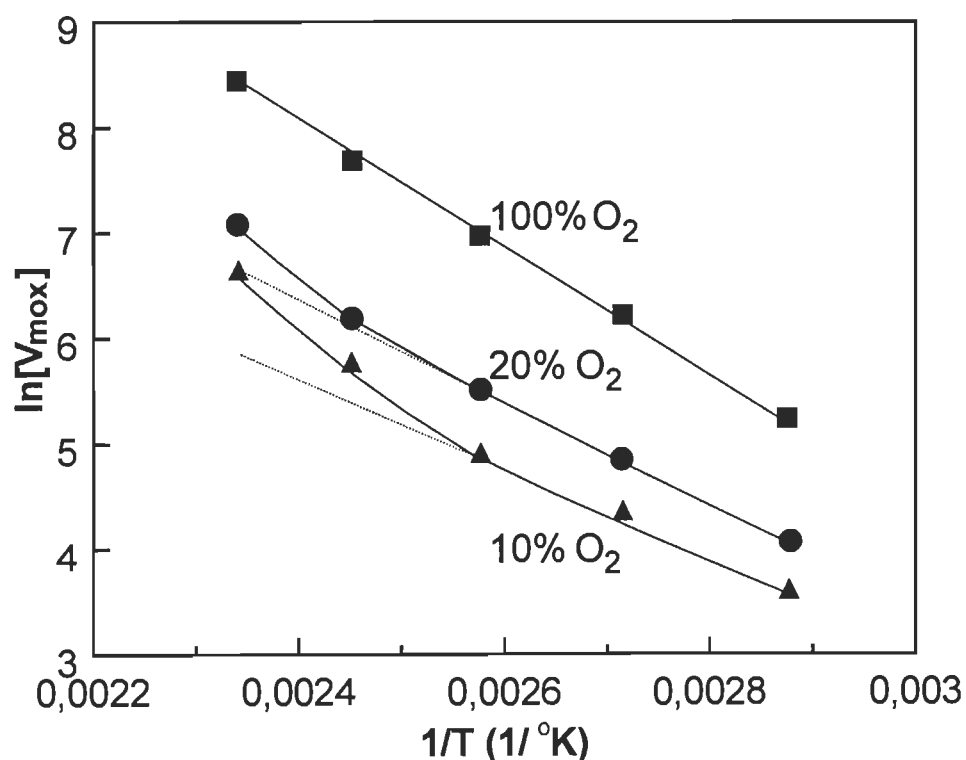
où  $F$  est un facteur de proportionnalité;  $g_{max25}$  est le gain en poids maximal à 25 °C (% en poids);  $g_{maxT}$  est le gain en poids maximal à la température  $T$  (% en poids);  $V_{max(ap)}$  est la vitesse maximale apparente d'oxydation, déterminée par la pente de la région linéaire des thermogrammes; et  $V_{deg}$  est la vitesse de dégradation. Toutes les vitesses sont exprimées en mg/hr et obtenues à la température  $T$ .

Compte tenu du manque d'information à 25 °C, l'équation 4.2 a été réarrangée pour donner:

$$F = \frac{g_{max75} * g_{max25}}{g_{maxT} * g_{max75}} \quad [4.5]$$

Comme le deuxième facteur de l'équation 4.5 est indépendant de la température de mesure  $T$ , il est toujours constant. De plus, comme ce facteur constant n'affecte pas la détermination de l'énergie d'activation (pente du  $\ln V_{max}$ ), il a été considéré nul. Cette considération permet donc d'utiliser comme référence le gain maximal à 75 °C, pour la détermination de  $F$ .

Les  $V_{mox}$  ainsi calculées ont été mis sous graphique comme  $\ln(V_{mox})$  vs  $1/T$ . Les résultats obtenus pour l'huile de soya à trois concentrations d'oxygène, sont présentés à la figure 4.13. Nous remarquons que pour les oxydations réalisées sous une atmosphère d'oxygène, la linéarité est respectée pour toute la plage de températures. Toutefois, pour les concentrations d'oxygène de 10 et 20%, la relation est non linéaire à des températures élevées ( $\geq 134$  °C). Cette courbure est probablement induite par une contribution importante de la dégradation à ces températures élevées. Les énergies d'activation ont été donc calculées à partir de la section linéaire. On note aussi que les courbes pour l'huile de lin présentent une forme similaire. Le tableau 4.5 compare les énergies d'activation pour les huiles de soya et de lin, obtenues par thermogravimétrie et par chromatographie inverse.



**FIGURE 4.13** Détermination de l'énergie d'activation de l'huile de soya par TG (période de post-induction).

Il existe des différences marquées entre les énergies d'activation obtenues par les deux techniques. Les valeurs obtenues par thermogravimétrie sont plus faibles que celles obtenues par chromatographie. Compte tenu du caractère plus hypothétique de la méthode thermogravimétrique, les valeurs

obtenues par chromatographie semblent les plus fiables. Ces résultats suggèrent que l'hypothèse basée sur le fait que le contenu d'oxygène au moment où le gain en poids maximal est constant pour chaque huile, n'est pas complètement vraie.

**TABEAU 4.5 Énergies d'activation de la post-induction pour les huiles de lin et soya (kJ/mole).**

HUILE	TG			IGC	
	10 % O <sub>2</sub>	20 % O <sub>2</sub>	100 % O <sub>2</sub>	10 % O <sub>2</sub>	20 % O <sub>2</sub>
Soya	36,7±1,7	40,7±0,6	49,1±0,9	64,6	73,2±2,1
Lin	34,1±0,7	37,5±4,5	46,0±1,4	44,2	53,5±2,2

Bien que Hess *et al* ont démontré que l'oxydation en masse de l'huile de lin pour des températures entre 84 et 130 °C produit une fixation d'oxygène presque constante de 8% (39), les résultats obtenus dans notre étude nous laissent plutôt croire que le contenu en oxygène après l'oxydation est dépendante de la température et de la concentration d'oxygène.

Malgré la différence entre les énergies d'activation obtenues par les deux méthodes, certaines tendances demeurent similaires. Une augmentation de la concentration en oxygène produit un incrément des énergies d'activation pour tous les cas. Par ailleurs, l'huile de soya présente des énergies d'activation plus élevées à une concentration d'oxygène déterminée. Une explication détaillée de ces phénomènes a été présentée précédemment.

La forme sigmoïdale des oxydations des huiles végétales a permis de définir des paramètres tels que le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ . Nous avons constaté qu'à partir de ces paramètres, les oxydations peuvent être caractérisées. Toutefois, afin d'établir l'impact relatif des différentes étapes au processus global d'oxydation, le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$  seront comparés dans la prochaine section.



#### 4.3.3.4 Contribution du $t_{ind}$ et du $t_{ox}$ au processus d'oxydation

Compte tenu que les  $t_{ind}$  et les  $t_{ox}$  présentent une sensibilité différente aux changements de température et de concentration d'oxygène, la relation entre ces deux paramètres varie donc selon les conditions d'oxydation. Afin de comparer les durées des périodes d'induction et d'oxydation, nous avons défini le temps global d'oxydation,  $t_{tot}$ , comme  $t_{ind} + t_{ox}$ . De cette façon la contribution du  $t_{ind}$  et du  $t_{ox}$  au  $t_{total}$  peut être déterminée pour les intervalles de température et de concentration d'oxygène étudiées. Cette contribution a été évaluée à partir les  $t_{ind}$  et les  $t_{ox}$  calculés avec les modèles exponentiels. Les intervalles sont ainsi plus précisément balayés.

Les figures 4.14 et 4.15 illustrent la contribution du  $t_{ox}$  au temps d'oxydation global, pour l'huile de soya et de lin, respectivement. Comme montré précédemment, une augmentation de la température pour les deux huiles produit un incrément de la contribution de l'étape d'oxydation, indépendamment de la concentration d'oxygène, alors qu'une augmentation de la concentration d'oxygène réduit cette contribution.

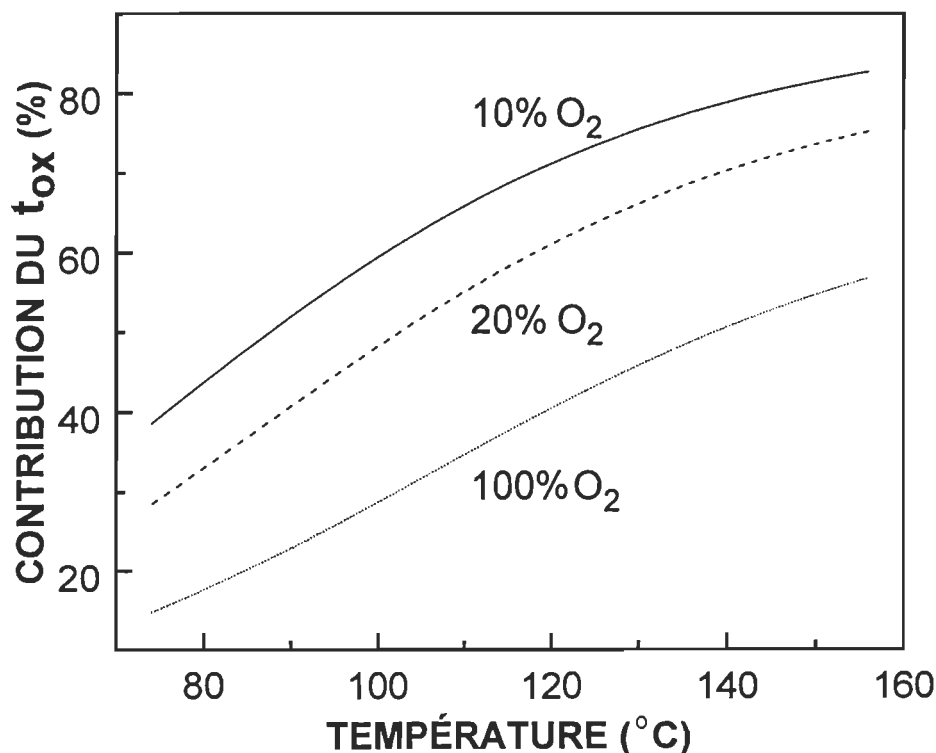


FIGURE 4.14 Contribution du  $t_{ox}$  au  $t_{tot}$  pour l'huile de soya (TG).

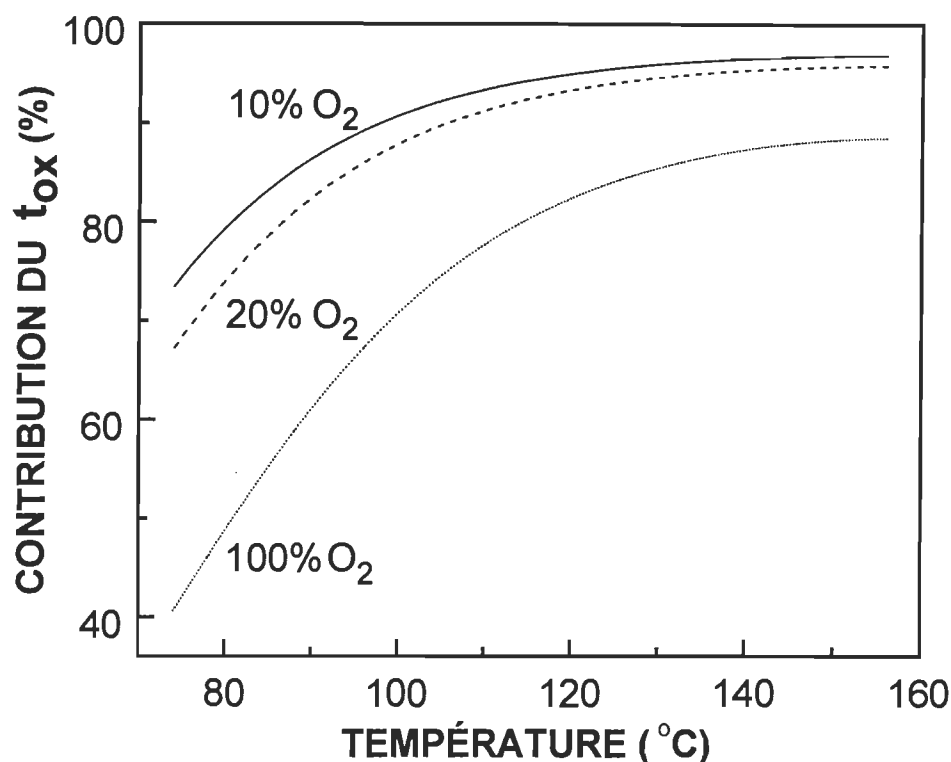


FIGURE 4.15 Contribution du  $t_{ox}$  au  $t_{tot}$  pour l'huile de lin (TG).

Par ailleurs, les contributions du  $t_{ox}$  obtenues par thermogravimétrie sont légèrement plus élevées que celles obtenus par chromatographie, sous les mêmes conditions. Résultat attendu, considérant que le  $t_{ox}$  mesuré par IGC considère exclusivement le temps écoulé lors de l'oxydation dans la région linéaire. Nous constatons également que la contribution du  $t_{ox}$  pour l'huile de soya est moins importante que celle de l'huile de lin. Compte tenu que les  $t_{ox}$  pour les deux huiles sont similaires, cette différence est attribuée aux  $t_{ind}$  beaucoup plus longs pour l'huile de soya.

Bien que les températures utilisées dans cette étude soient plus élevées que celles retrouvées lors du transport et de l'entreposage des vieux papiers, les résultats suggèrent que la période d'induction est prédominante à basses températures. Les résultats chromatographiques démontrent que l'induction représente plus de 70% du temps total d'oxydation pour des températures entre 25 et 40 °C. La prolongation de la période d'induction semble donc être la stratégie appropriée pour retarder l'oxydation des encres à base d'huile.

## 4.4 CONCLUSIONS

Les résultats obtenus ont démontré que la thermogravimétrie isotherme est une méthode capable de détecter les variations en poids provoquées par l'oxydation des véhicules des encres à base d'huile. Ces variations en poids des véhicules sous différentes conditions d'oxydation ont été utilisées afin d'évaluer la cinétique globale d'oxydation.

La vitesse et l'ampleur de l'oxydation de l'huile minérale étudiée ont été faibles même sous des conditions sévères d'oxydation. D'autre part, les thermogrammes des huiles de soya et de lin ont présenté une forme sigmoïdale, caractéristique des procédés auto-catalytiques. À partir des thermogrammes deux paramètres ont été définis: le temps d'induction,  $t_{ind}$ , et le temps d'oxydation,  $t_{ox}$ . Ces paramètres ont permis de suivre et de comparer l'évolution des différentes oxydations.

Dans l'étape d'induction, l'absorption d'oxygène et le gain en poids se développent très lentement. Par ailleurs, la formation d'hydroperoxydes est beaucoup plus importante que leur décomposition durant cette période d'induction. Conséquemment, la formation de produits volatils est très limitée et l'absorption d'oxygène est donc directement proportionnelle à l'incrément en poids de l'huile. Les résultats obtenus démontrent que cette simple technique thermogravimétrique est capable d'obtenir des informations cinétiques fiables dans la période d'induction. Nous estimons cette période déterminante pour prévenir le vieillissement des encres à base d'huile.

Après l'induction, les variations en poids par les huiles représentent la contribution de deux procédés simultanés dont l'effet est contraire: l'absorption d'oxygène et la dégradation par clivage. La présence de ces deux procédés simultanés complique l'analyse du phénomène d'oxydation à partir des thermogrammes. Malgré cette limitation, l'utilisation du  $t_{ox}$  permet de mesurer indirectement la vitesse d'oxydation après l'induction. Afin de simplifier l'analyse, le  $t_{ox}$  a été défini comme le temps écoulé après induction pour atteindre le gain en poids maximal. Nous présumons qu'à ce moment l'oxydation de l'huile est quasi complète. On peut dès lors considérer le gain en

poids maximal comme la frontière entre une étape dominée par l'oxydation et une autre par la dégradation.

L'analyse de régression effectuée sur le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$  révèle que la durée des périodes d'induction et d'oxydation sont réduites de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. D'autre part, l'augmentation de la concentration en oxygène produit une diminution du  $t_{ox}$ , sans toutefois affecter le  $t_{ind}$ . Globalement, le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$  sont plus sévèrement touchés par les variations de température.

Les résultats obtenus par TG confirment les conclusions établies par IGC dans le chapitre précédent. Bien que les oxydations des huiles végétales se développent plus rapidement par chromatographie, la sensibilité des oxydations aux variations de température et de concentration d'oxygène est similaire pour les deux méthodes. Par ailleurs, nous avons constaté que dans la période d'induction, l'énergie d'activation des huiles végétales est pratiquement égale, indépendamment de la méthode de mesure. Toutefois, après l'induction, la présence importante des réactions de dégradation ne permet pas une estimation adéquate par TG des énergies d'activation.

Compte tenu de l'oxydation plus rapide des huiles par IGC, cette méthode semble plus adéquate pour des études à basse température. De plus la sensibilité moins prononcée à la dégradation de cette méthode chromatographique, produit de l'information plus fiable après l'induction. Malgré ces réserves, la thermogravimétrie est une méthode plus pratique et plus sensible à l'absorption d'oxygène des huiles, avec une meilleure reproductibilité.

Les deux méthodes utilisées indiquent que la période d'induction est prédominante lors de l'oxydation des huiles végétales à basses températures. La prolongation de la période d'induction, dont le prochain chapitre fera état, semble l'approche la plus prometteuse pour contrer le vieillissement des encres à base d'huile.

## CHAPITRE V

### INHIBITION DU VIEILLISSEMENT DES ENCRS À BASE D'HUILE PAR L'AJOUT D'ANTIOXYDANTS

La faible désencrabilité des encres vieilles est généralement attribuée à l'oxydo-polymérisation des huiles végétales et/ou résines alkydes qui se retrouvent dans la plupart des encres à base d'huile appliquées sur des papiers non-couchés. Il existe suffisamment d'évidences pour assurer que ce processus d'oxydo-polymérisation se réalise par un mécanisme d'autoxydation, invoquant la formation de radicaux libres. Les travaux rapportés dans les chapitres précédents ont démontré que l'autoxydation des huiles végétales était précédée d'une période d'induction, durant laquelle l'absorption d'oxygène est négligeable. Suite à l'induction, l'absorption d'oxygène se produit rapidement et de manière presque constante jusqu'à l'épuisement des sites réactifs dans l'huile. La vitesse globale d'oxydation du processus d'autoxydation peut être réduite et/ou la période d'induction peut être prolongée par l'addition de certains agents chimiques appelés antioxydants.

Les antioxydants sont amplement utilisés dans plusieurs industries afin de prévenir la détérioration des caoutchoucs, des plastiques, des aliments, des huiles et des gras (42,59,90). L'inhibition de l'autoxydation des encres à base d'huile par l'utilisation d'antioxydants représente donc une solution pratique au problème de la faible désencrabilité, associé au vieillissement de ce type d'encres. De plus, les fortes pressions environnementalistes afin de remplacer les huiles minérales par des huiles végétales accroîtront sensiblement le problème de vieillissement, si aucune mesure préventive n'est prise.

Il convient de noter que d'autres types d'approche, fondées sur la variation des conditions physico-chimiques pendant la remise en pâte, ont été proposées pour résoudre le problème de désencrabilité. Toutefois, le coût élevé et le décrochage incomplet des encres remettent en question ces méthodes. Par ailleurs, le changement des conditions durant le transport et l'entreposage est peu pratique si on considère les grands volumes et les sources variées de vieux papiers nécessaires pour produire de la pâte désencrée.

Suite aux résultats d'oxydation des véhicules à base d'huile, à des basses températures ( $\leq 50$  °C), l'induction s'est avérée l'étape la plus importante car elle gouverne le temps global d'oxydation. Conséquemment, l'inhibition du processus d'autoxydation des encres à base d'huile est la stratégie la plus adéquate pour la prolongation de cette période d'induction. Les antioxydants ont été donc utilisés afin d'augmenter la période d'induction et de retarder ainsi le vieillissement des encres à base d'huile.

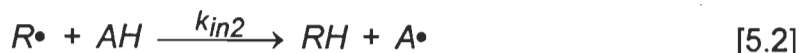
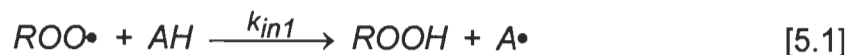
Les antioxydants sont généralement classés en deux vastes groupes: 1) les décomposeurs de peroxydes, lesquels éliminent la source potentielle des promoteurs de l'oxydation (i.e. hydroperoxydes) et 2) les radicauphages, lesquels s'interposent avec le procédé normal de propagation, réagissant avec les radicaux libres. Comme les décomposeurs de peroxydes et les radicauphages fonctionnent par des mécanismes différents, ils peuvent être utilisés ensemble afin de fournir une meilleure protection que la somme de leurs effets lors de leur utilisation indépendante (91).

Dans ce travail, les deux types d'antioxydants ont été utilisés. Toutefois, plus d'emphasis a été dirigée vers les radicauphages car il est bien établi que les antioxydants phénoliques sont très efficaces pour protéger les aliments contenant des lipides (92-95). Compte tenu que la faible désencrabilité des encres vieilles est attribuée à l'oxydation des huiles et/ou résines alkydes, nous avons déterminé l'efficacité de ces antioxydants phénoliques afin d'inhiber l'attaque de l'oxygène sur les véhicules et encres à base d'huile. Le mécanisme par lequel ce type d'antioxydants inhibe le processus d'autoxydation sera discuté sommairement.

## 5.1 LES RADICAUPHAGES

Les radicauphages, aussi appelés casseurs de chaînes, inhibent l'autoxydation par compétition avec le substrat (*RH*) pour les radicaux libres (i.e. alkyle et alkyle-peroxy). Cette consommation de radicaux par les antioxydants altère le processus d'autoxydation conventionnel, provoquant une réduction de la vitesse des réactions en chaîne de propagation (91). Les radicaux actifs lors de la propagation, réagissent avec les antioxydants par addition, transfert d'hydrogène ou transfert d'électrons. Les radicauphages les plus efficaces et

les plus étudiés sont les antioxydants phénoliques. Ces antioxydants réagissent avec les radicaux alkyle et alkyle-péroxyde par transfert d'hydrogène, comme illustré par les réactions 5.1 et 5.2.



où  $ROO\bullet$  et  $R\bullet$  représentent les radicaux alkyle et alkyle-péroxyde respectivement,  $AH$  l'antioxydant phénolique,  $A\bullet$  le radical phénoxy provenant de l'antioxydant, et  $k_{in}$  les constantes de vitesse d'inhibition.

Les réactions d'inhibition sont beaucoup plus rapides que la réaction entre le substrat et le radical alkyle-péroxyde (réaction 1.3) à cause de la grande facilité des antioxydants phénoliques à abstraire un atome d'hydrogène (91). Conséquemment, une faible concentration des radicauphages est généralement suffisante pour réaliser une inhibition adéquate. Suite à la réaction avec le radical, l'antioxydant phénolique doit être capable d'effectuer une délocalisation efficace de l'électron non-couplé afin de stabiliser le radical phénoxy formé. Ce dernier doit être assez stable pour éviter la réaction indésirable de propagation avec le substrat, comme présenté par la réaction 5.3 (96).



Si les radicaux phénoxy sont assez stables, ils seront détruits plutôt en réagissant avec des autres radicaux par des réactions de terminaison (97):



Pour le cas des alkyle-phénols, reconnus pour leur efficacité d'inhibition, les réactions 5.4 et 5.5 sont beaucoup plus rapides que la réaction 5.6. Conséquemment, une molécule d'antioxydant peut neutraliser deux radicaux libres (31).

## 5.2 EXPÉRIMENTATION

### 5.2.1 Matériaux utilisés

#### 5.2.1.1 Encres

Trois encres commerciales noires pour l'impression offset de papier journal ont été obtenues de Flint Ink Corporation. Ces encres ont été identifiées comme encre standard, encre de soya et encre de soya LR. Selon le producteur, l'encre standard est une encre conventionnelle fabriqué principalement à base d'huile minérale. D'autre part, l'incorporation importante d'huile de soya dans l'encre de soya et l'encre de soya LR a été réalisée par le producteur, en réponse aux fortes pressions environnementalistes pour remplacer l'huile minérale. Par ailleurs, l'abréviation LR est généralement utilisée pour définir une encre résistante au frottement ("low rub").

Le tableau 5.1 montre les compositions approximatives des véhicules des encres offset utilisées. Ces compositions ont été déterminées par une technique d'extraction en phase solide (98).

**TABLEAU 5.1 Composition des véhicules des encres offset utilisées.**

<b>Encres Offset Commerciales</b>			
	Encre standard	Encre de soya	Encre de soya LR
Huile minérale (%)	86,7	48,7	6,5
Huile végétale (%)	10,0	41,4	82,5
Autres (%)	3,3	9,9	11,0



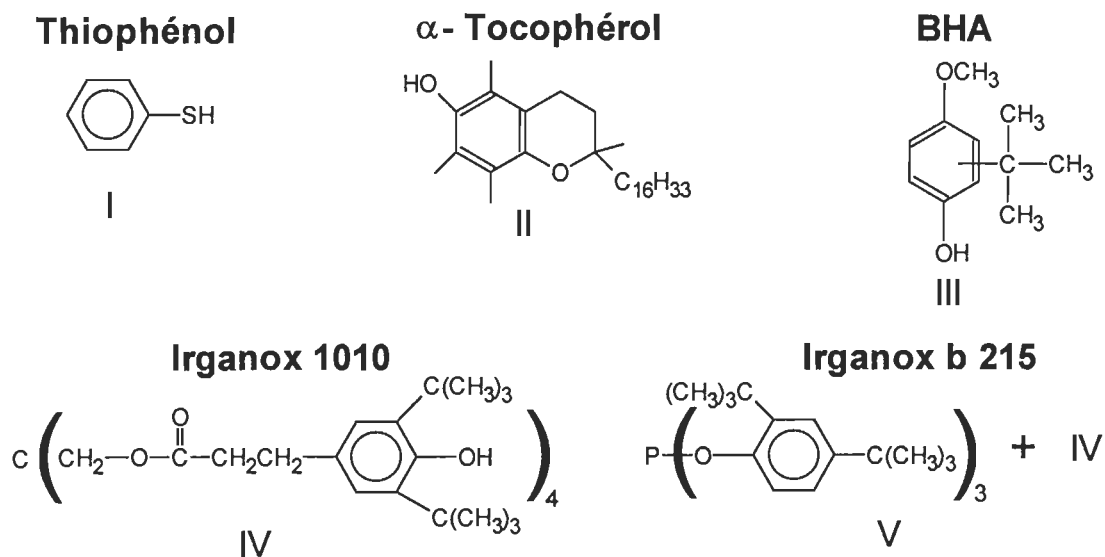
La fraction "autres", représente la fraction acétone/méthanol de la technique d'extraction. D'après le spectre FTIR de cette fraction (section 2.1.4.3), la structure de base détectée concorde bien avec celle des résines alkydes.

### 5.2.1.2 Huiles végétales

L'huile de soya et l'huile de lin ont été obtenues du secteur alimentaire, sous forme de produits commerciaux (sans additifs).

### 5.2.1.3 Les antioxydants

Le Thiophénol [I], l' $\alpha$ -Tocophérol [II] et l'hydroxyanisol butylé (BHA) [III] ont été obtenus de Sigma-Aldrich Canada Ltd (Mississauga, Ont.). Le Tétrakis [méthylène (3,5-di-*ter*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)] méthane (Irganox 1010) [IV] et le mélange 1:2 d'Irganox 1010 avec tris(2,4-di-*ter*-butylphényl)phosphite (Irganox b 215) [V], ont été obtenus de CIBA-GEIGY Canada Ltd (Mississauga, Ont.). Les structures chimiques de ces antioxydants sont montrées à la figure 5.1.



**FIGURE 5.1** Structure chimique des antioxydants utilisés dans cette étude.

### 5.2.2 Équipement

Pour ce travail de vieillissement sur les encres à base d'huile, notre attention fut dirigée principalement sur l'étape d'induction, où la thermogravimétrie isotherme et la chromatographie inverse donnent des informations cinétiques fiables. Toutefois, la thermogravimétrie isotherme a été choisie car elle est une méthode plus pratique, plus simple, plus sensible à l'absorption d'oxygène et elle présente aussi une meilleure reproductibilité.

Comme dans l'étude précédente, nous avons utilisé un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer de type 7 (TGA7) opéré de façon isotherme afin de suivre les variations en poids associées à l'oxydation des véhicules et encres à base d'huile. Un schéma de cet appareil a été présenté à la figure 4.1.

### 5.2.3 Obtention des thermogrammes

Les encres et les huiles végétales ont été utilisées sans pré-traitement ou purification additionnelle. Les oxydations isothermes ont été réalisées à des températures entre 53 et 156 °C sous une atmosphère d'oxygène (30 mL/min). Ces températures de réaction assurent un temps de mesure raisonnable, même avec la prolongation de la période d'induction par l'ajout d'antioxydants.

Le poids initial des échantillons d'huile et d'encre a été gardé constant ( $11 \pm 0,1$  mg). À partir de chaque thermogramme, le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$  ont été déterminés selon la méthode décrite dans le chapitre précédent.

### 5.2.4 Addition des antioxydants

Les antioxydants ont d'abord été solubilisés dans du dichlorométhane afin d'obtenir une solution diluée. Une quantité exacte de cette solution fut ajoutée à un tube d'essai contenant l'échantillon d'huile ou d'encre. Après une agitation vigoureuse, le dichlorométhane a été éliminé en plaçant le tube d'essais dans une atmosphère d'azote sous vide, pendant 16 heures, à la température de la pièce. Afin d'éliminer les traces de solvant, les échantillons ont été soumis à un écoulement constant d'azote dans la thermobalance, à 30 °C. Cet écoulement d'azote était arrêté quand l'échantillon atteignait un

poids constant. Finalement, les échantillons ont été oxydés comme mentionné auparavant.

### **5.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Le vieillissement de différents véhicules utilisés pour la production des encres offset a été étudié dans le chapitre précédent. Bien que les encres offset ont une fraction huileuse importante, d'autres composants tel que le noir de carbone, risquent de modifier le vieillissement des encres. Avant de présenter l'étude sur l'inhibition des oxydations des véhicules et des encres, il a donc été nécessaire de caractériser le vieillissement de ces dernières.

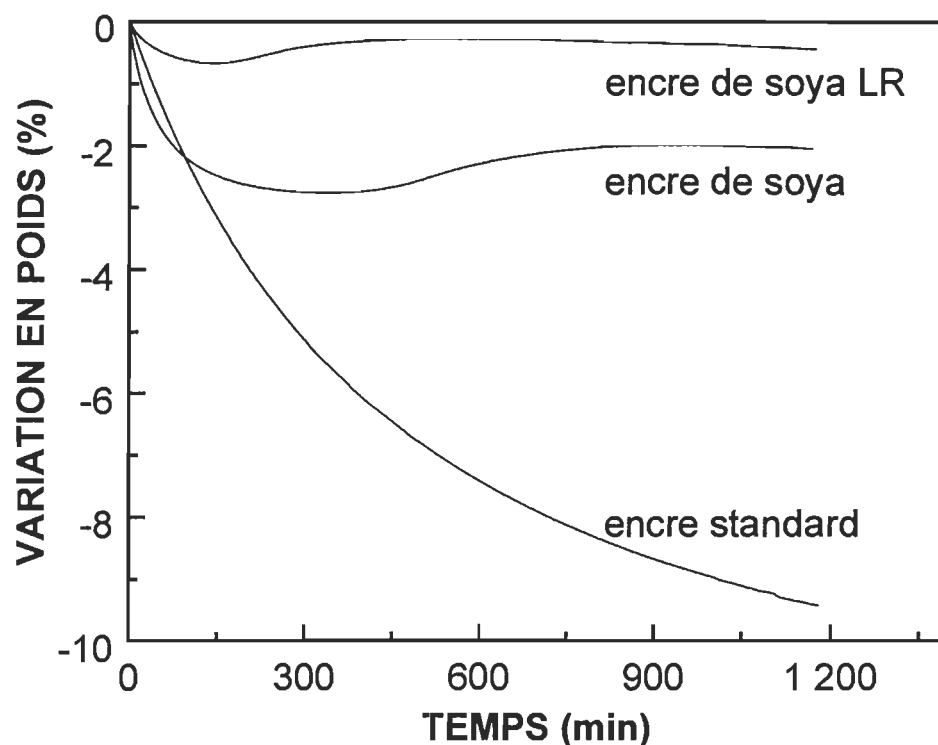
#### **5.3.1 Vieillissement des encres**

Le problème de faible désencrabilité associé au vieillissement des encres à base d'huile est attribué à l'oxydo-polymérisation des huiles et résines alkydes. La fixation chimique d'oxygène dans ce processus d'oxydo-polymérisation des encres, peut être détecté par la thermogravimétrie isotherme, comme démontré précédemment pour le cas des huiles.

##### **5.3.1.1 Variations en poids**

La figure 5.2 montre que l'exposition des trois encres offset à un écoulement continu d'oxygène, à 95 °C, produit généralement une perte en poids. Toutefois, l'encre de soya et l'encre de soya LR montrent un léger regain en poids après une perte initiale de poids. Dans le chapitre précédent, il a été démontré que l'huile minérale contient une fraction volatile importante, responsable de la perte en poids. À mesure que le contenu d'huile minérale dans les encres augmente, la perte en poids est donc plus sévère (voir la composition des encres dans le tableau 5.1). Conséquemment, les thermogrammes des encres offset sont le résultat de deux procédés simultanés dont l'effet est contraire sur les changements de poids; 1) la fixation d'oxygène par les huiles végétales et la résine alkyde, laquelle produit un incrément en poids; et 2) la vaporisation de la fraction volatile de l'huile minérale, laquelle réduit le poids de l'encre. Dans ces conditions, les thermogrammes d'oxydation

des encres s'avèrent trop complexes pour déterminer les deux paramètres d'oxydation définis préalablement: le temps d'induction et le temps d'oxydation.



**FIGURE 5.2 Variations de poids lors de l'oxydation des encres offset, à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène.**

Afin d'augmenter la définition des thermogrammes d'oxydation, une grande partie de la fraction volatile de l'encre a été vaporisée juste avant l'oxydation. Pour ce faire, les échantillons ont été exposés à une atmosphère d'azote, à 95 °C, pendant 400 minutes. Après cette étape de pré-traitement, les échantillons ont été refroidis à la température de la pièce. Finalement les oxydations ont été réalisées sous une atmosphère d'oxygène, à des températures entre 53 et 135 °C, comme décrit précédemment. Des spectres FTIR obtenus sur des huiles végétales, avant et après l'étape de pré-traitement, ont démontré que ce dernier n'affecte pas l'oxydation ultérieure des échantillons.

### 5.3.1.2 Effet de la température

La figure 5.3 montre les thermogrammes d'oxydation obtenus pour l'encre de soya LR, après l'étape de pré-traitement, à trois différentes températures. La vaporisation de la fraction volatile de l'encre pendant l'étape de pré-traitement permet d'obtenir des thermogrammes mieux définis. Ces thermogrammes présentent la forme sigmoïdale caractéristique des procédés auto-catalytiques d'oxydation. Par ailleurs, la similitude entre les thermogrammes d'oxydation de l'encre de soya LR avec ceux des huiles végétales n'est pas étonnant, considérant le contenu important d'huile de soya dans cette encre.

Comme pour les huiles végétales, le temps d'induction,  $t_{ind}$ , et le temps d'oxydation,  $t_{ox}$ , des encres ont été déterminées à partir de la forme sigmoïdale des thermogrammes. Nous constatons sur la figure 5.3 que l'augmentation de la température provoque une réduction considérable des temps d'induction et d'oxydation, de même que du gain en poids maximal.

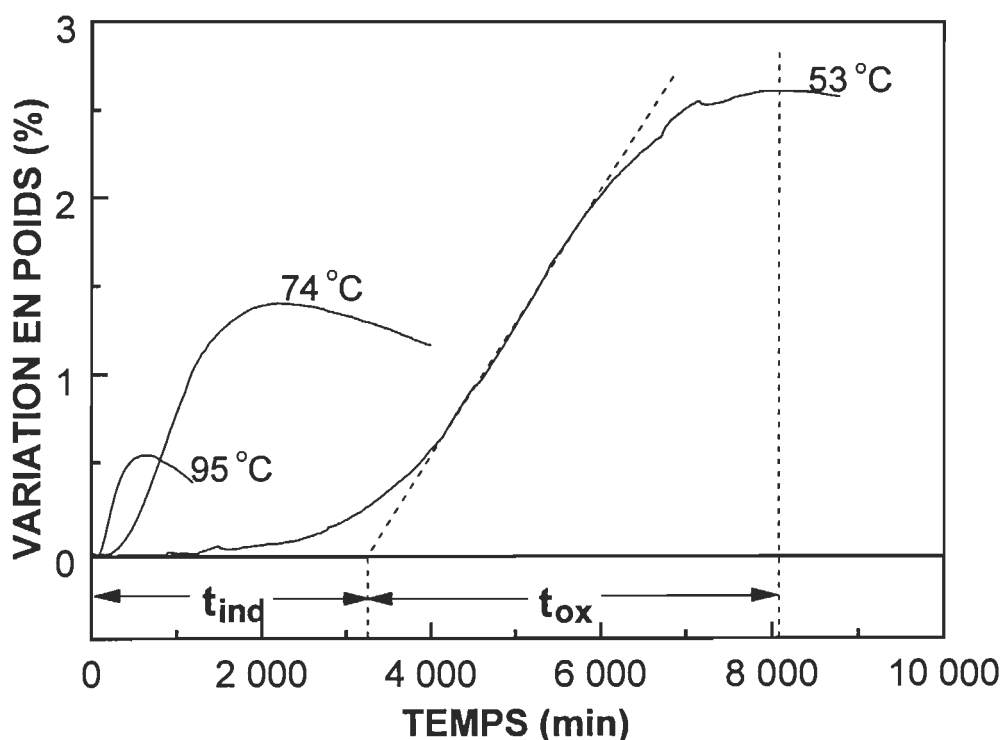


FIGURE 5.3 Effet de la température sur l'oxydation de l'encre de soya LR, sous une atmosphère d'oxygène, après pré-traitement.

Bien que l'effet de la température sur les oxydations des encres et des huiles végétales est assez similaire, il existe de différences significatives entre elles. Nous en discuterons plus en détail dans la prochaine section. Le tableau 5.2 résume les résultats obtenus pour l'encre de soya LR, laquelle présente les thermogrammes les mieux définis.

**TABLEAU 5.2 Temps d'induction et d'oxydation obtenus lors de l'oxydation de l'encre de soya LR, sous une atmosphère d'oxygène.**

ENCRE DE SOYA LR		
$T$ (°C)	$t_{ind}$ (min)	$t_{ox}$ (min)
53	3318	4793
74	416	1705
95	119	494
115	42	98
135	19	24

Nous constatons que les  $t_{ox}$  sont plus longs que les  $t_{ind}$ , même à des températures relativement basses (53 °C). Toutefois la réduction exponentielle de ces deux paramètres avec la température demeure présente. L'analyse détaillée des données présentées au tableau 5.2 permettra de mieux déterminer l'impact de la température sur les oxydations de l'encre de soya LR. Pour ce faire, des modèles de type exponentiels ont été utilisés.

### **5.3.1.3 Modèles exponentiels pour la détermination des $t_{ind}$ et des $t_{ox}$**

Il a été démontré dans les chapitres 3 et 4 que la période d'induction n'était pas affectée par les variations de la concentration d'oxygène à des concentrations égales ou supérieures à 10% v/v. Compte tenu que cette étude est dirigée principalement sur le contrôle de la période d'induction, la

concentration d'oxygène a été gardée constante. Dans ces conditions le modèle exponentiel est simplifié et présente une forme:

$$t_{ind} \text{ ou } t_{ox} = e^{b_0 + b_1 T} \quad [5.7]$$

Afin de comparer les résultats de l'encre de soya LR avec ceux de l'huile de soya obtenus précédemment, nous avons utilisé ce même modèle pour traiter les données provenant des deux échantillons. Le tableau 5.3 montre les coefficients de régression ( $b$ ) et les coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus pour les oxydations de l'encre de soya LR et de l'huile de soya.

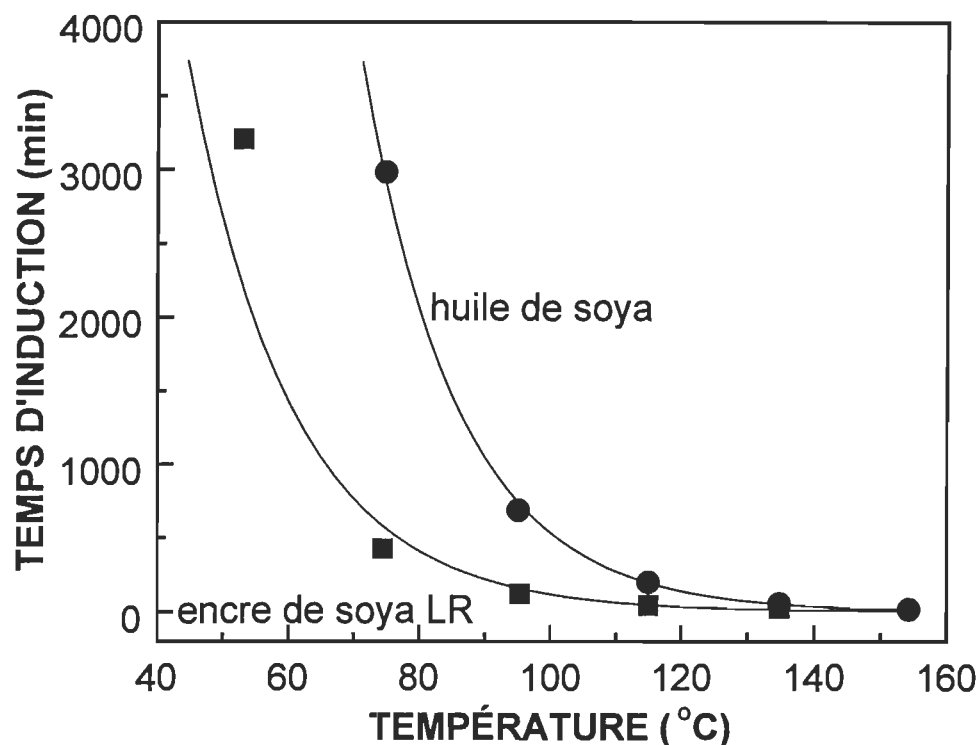
**TABLEAU 5.3 Coefficients de régression et détermination pour le  $t_{ind}$  et le  $t_{ox}$ , de l'encre de soya LR et de l'huile de soya.**

Coeff. de régression	ENCRE DE SOYA LR		HUILE DE SOYA	
	$t_{ind}$	$t_{ox}$	$t_{ind}$	$t_{ox}$
$b_0$	11,00509	12,19773	13,01862	9,23199
$b_1$	-0,06243	-0,06593	-0,06743	-0,03917
$R^2$	0,97	0,99	0,99	0,99

Les modèles prédisent plus adéquatement l'oxydation de l'huile de soya, comme démontré par les coefficients de détermination plus élevés pour cet échantillon. Résultat prévisible, considérant que les encres sont de mélanges polydispersés, dont les composants réagissent différemment à l'attaque de l'oxygène. L'oxydation des encres est donc un processus plus complexe à étudier que celle des huiles. Toutefois, les modèles exponentiels prédisent assez bien le comportement du  $t_{ind}$  et du  $t_{ox}$  de l'encre étudiée ( $R^2 \geq 0,97$ ).

La figure 5.4 illustre le comportement du  $t_{ind}$  en fonction de la température, pour l'encre de soya et l'huile de soya. Les lignes représentent les valeurs prédites par les modèles et les symboles représentent les valeurs expérimentales. La bonne prédiction des modèles permet d'assurer que les  $t_{ind}$  sont réduits de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, pour

les deux échantillons. Toutefois, les  $t_{ind}$  sont plus courts pour l'encre de soya LR, particulièrement à basse température. Ce résultat peut être expliqué par deux facteurs.



**FIGURE 5.4** Temps d'induction pour l'encre de soya LR et l'huile de soya, en fonction de la température.

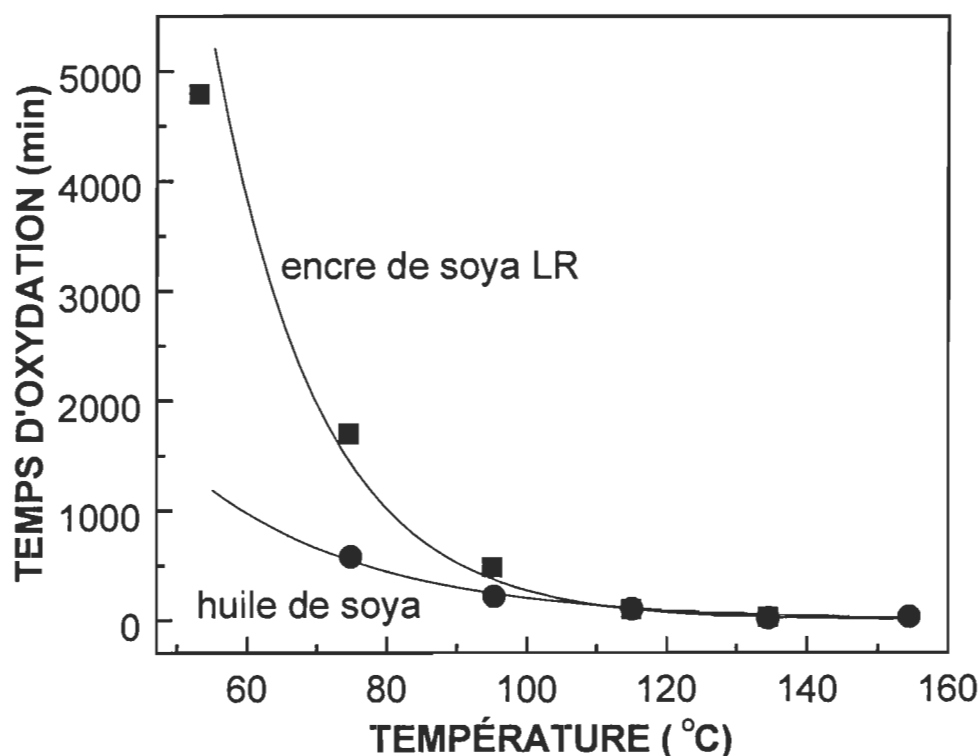
Premièrement, divers composants de l'encre peuvent avoir été déjà exposés à l'air, pendant la fabrication et/ou l'entreposage. Conséquemment, la concentration d'hydroperoxydes dans l'encre, avant les essais d'oxydation, devrait être supérieure à celle dans l'huile de soya. Sous ces conditions, l'encre atteint plus rapidement la concentration critique d'hydroperoxydes, requise pour déclencher le processus auto-catalytique d'oxydation.

L'autre possibilité repose sur le fait que les traces des métaux dans l'encre, introduites par le noir de carbone ou autre composant, peuvent catalyser la décomposition d'hydroperoxydes pour former des radicaux libres. Dans certains cas, des catalyseurs métalliques sont volontairement ajoutés aux encres offset, afin d'accélérer le processus d'autoxydation et par le fait même, le séchage de la couche d'encre. Les catalyseurs sont généralement des sels



organiques tels que les résinates, les linoléates, les octoates, les naphthénates de zinc, de mercure, de cobalt ou de manganèse (38). La dissociation des sels organiques dans le substrat huileux, génère des cations métalliques,  $M^{n+}$ , qui décomposent les hydroperoxydes en radicaux libres, dont l'état d'oxydation est élevé (réaction 1.10) ou faible (réaction 1.9) (25).

Le comportement du  $t_{ox}$  en fonction de la température est présenté à la figure 5.5. Comme pour les  $t_{ind}$ , les  $t_{ox}$  sont réduits de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Contrairement aux  $t_{ind}$ , les  $t_{ox}$  sont plus longs pour l'encre de soya LR que pour l'huile de soya. Après l'induction, l'autoxydation de l'encre se produit donc plus lentement, particulièrement à basse température. Résultat inattendu, considérant la formation plus rapide de radicaux libres pour l'encre de soya LR.



**FIGURE 5.5** Temps d'oxydation pour l'encre de soya LR et l'huile de soya, en fonction de la température.

Il a été démontré dans les chapitres précédents qu'après l'induction, la vitesse de consommation d'oxygène s'avère plus grande que celle de la diffusion d'oxygène. L'oxydation est donc limitée par la diffusion d'oxygène dans

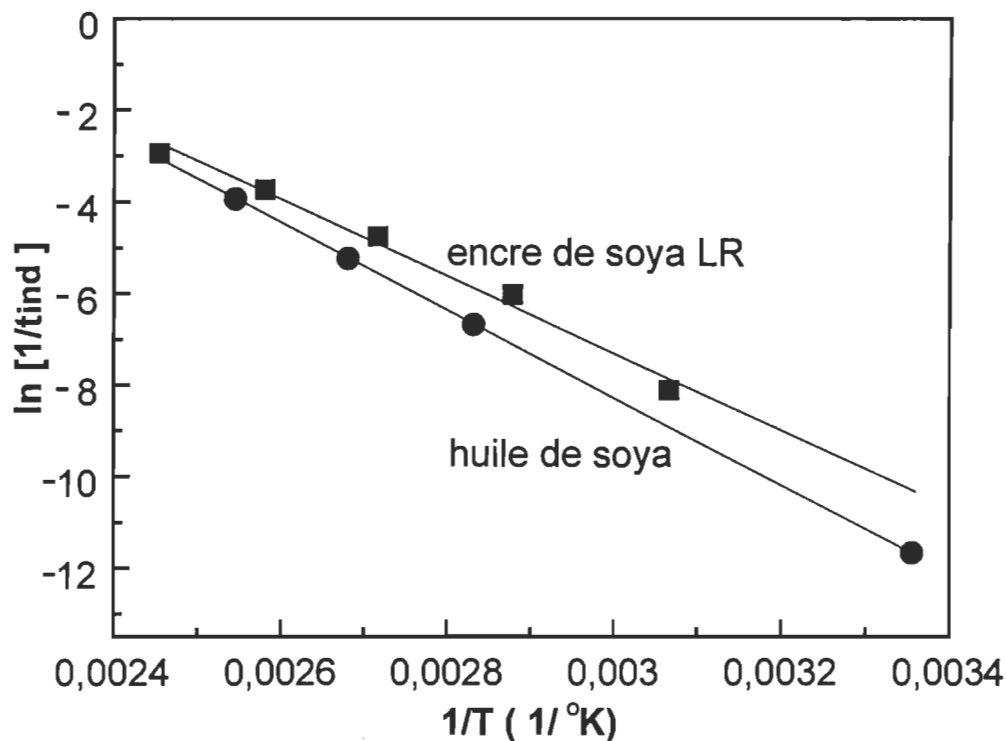
cette période de post-induction. Les résultats présentés à la figure 5.5 suggèrent que les ingrédients plus inertes à l'oxydation, dans l'encre de soya (i.e. noir de carbone, huile minérale), entravent la diffusion d'oxygène vers la fraction la plus facilement oxydable (i.e huiles végétales, résines alkydes). Compte tenu que les oxydations sont limitées par la diffusion, l'obstruction de cette dernière produit une réduction de la vitesse d'oxydation, et conséquemment une augmentation de la durée de la période d'oxydation.

Selon la figure 5.5, l'effet de la diffusion d'oxygène est plus prononcé à basse température. Bien que la cause exacte de ce phénomène n'ait pas été étudiée en détail, il est possible que la viscosité élevée de l'encre à basse température obstruerait encore plus cette diffusion d'oxygène.

#### **5.3.1.4 Énergie d'activation ( $E_a$ ) de l'induction**

La relation exponentielle entre la température et les  $t_{ind}$  de l'encre de soya et l'huile de soya, indiquent que les réactions d'initiation de ces deux échantillons suivent l'équation d'Arrhénius. Malgré la polydispersité de l'encre, les réactions d'initiation des divers composants de cette dernière, ont une sensibilité thermique assez similaire.

Comme dans les travaux précédents, la détermination de l'énergie d'activation a été réalisée à partir de la présentation graphique de  $\ln(1/t_{ind})$  vs  $1/T$ . Les résultats obtenus pour l'encre de soya et l'huile de soya, sont présentés à la figure 5.6. Nous constatons que malgré les  $t_{ind}$  plus courts pour l'encre, la sensibilité à la température des  $t_{ind}$  de l'encre et de l'huile sont similaires. Les énergies d'activation, obtenues par la pente des lignes de régression, sont 69,6 et 79,4 kJ/mole pour l'encre et l'huile, respectivement. La faible différence entre les énergies d'activation suggère que les réactions d'initiation pour les deux échantillons suivent un mécanisme de réaction semblable. L'hypothèse évoquée précédemment d'une possible accélération du processus d'autoxydation par l'addition de catalyseurs est donc moins vraisemblable. Considérant ce fait, les  $t_{ind}$  plus courts pour l'encre, semblent être plutôt le résultat d'une oxydation préalable de l'encre. Par ailleurs, le spectre FTIR de l'huile de soya contenu dans l'encre (fraction dichlorométhane) confirme cette oxydation préalable de l'encre (section 2.1.4.3).



**FIGURE 5.6** Détermination de l'énergie d'activation d'induction pour l'encre de soya LR et l'huile de soya.

### 5.3.2 Inhibition du processus d'autoxydation

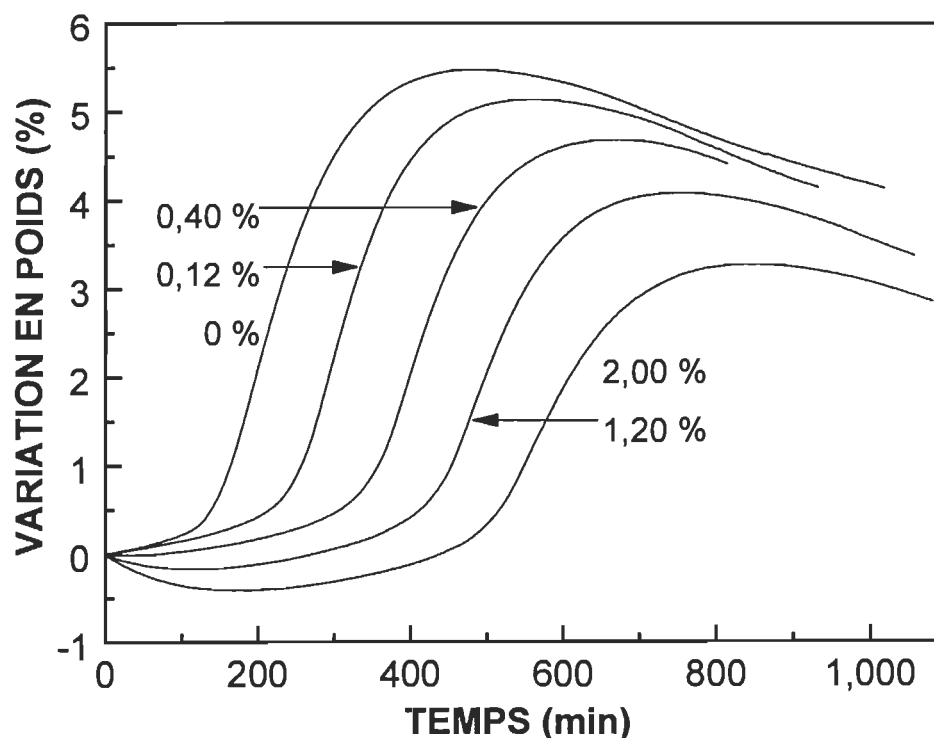
#### 5.3.2.1 Véhicules à base d'huile

Nous avons utilisé premièrement, l'huile de lin comme système modèle afin de mesurer l'efficacité d'inhibition de divers antioxydants. L'huile de lin est un véhicule des encres à base d'huile assez réactif. L'inhibition de son oxydation est donc un bon critère pour déterminer un antioxydant efficace, capable de retarder le vieillissement des encres à base d'huile.

Les antioxydants utilisés, le Tiophénol, l' $\alpha$ -Tocophérol, le BHA, l'Irganox 1010 et l'Irganox b 215, ont été ajoutés à l'huile de lin à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène. Le Tiophénol et l' $\alpha$ -Tocophérol n'ont pas eu un effet significatif sur l'oxydation de l'huile de lin. Des essais avec des antioxydants purs, montrent que l'inactivité du Tiophénol peut être attribué à sa haute volatilité à la température de travail (95 °C). D'autre part, le facteur d'inactivité

pour l' $\alpha$ -Tocophérol semble être la dégradation par oxydation de cet antioxydant. Il est possible que ces antioxydants soient efficaces à plus basses températures, mais ceux-ci n'ont pas été étudiés davantage à cause des temps de mesure trop longs à ces faibles températures. Des antioxydants plus stables, tels que le BHA, l'Irganox 1010 et l'Irganox b215, ont donc été utilisés.

La figure 5.7 montre que l'addition de BHA dans l'huile de lin produit un changement prononcé sur les thermogrammes d'oxydation. L'addition du BHA augmente le  $t_{ind}$  et réduit le gain en poids maximal. La présence dans l'huile d'antioxydants phénoliques, comme le BHA, assure une concentration minimale de radicaux libres dans l'huile. Dans ces conditions, les réactions de propagation (réaction 1.2 et 1.3) ne peuvent pas se réaliser et conséquemment le système demeure dans une étape d'induction. Le retardement de la formation de radicaux par les antioxydants produit donc une prolongation de la période d'induction.



**FIGURE 5.7** Effet de l'addition de BHA sur les thermogrammes d'oxydation de l'huile de lin à 95 °C.

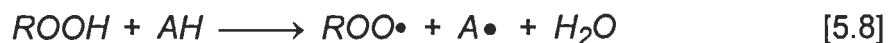
La réduction du gain en poids maximal avec l'ajout du BHA, indique que cet antioxydant protège l'huile de l'oxydation, même après la période

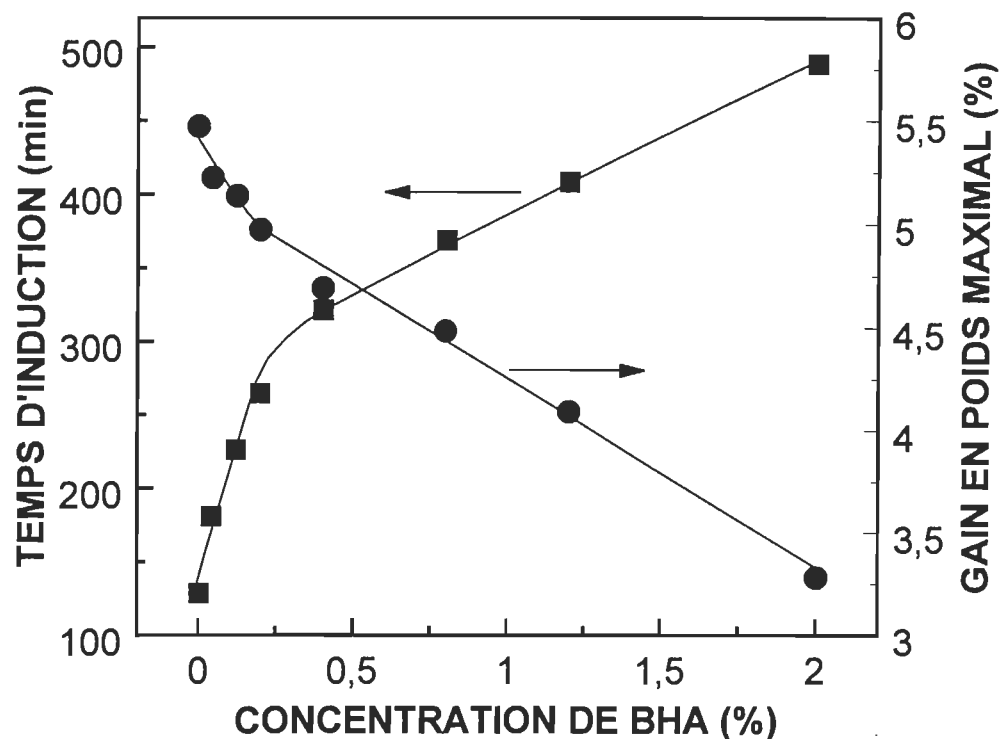
d'induction. Pendant la période d'induction, les radicaux libres sont préférentiellement désactivés par le BHA via des réactions de transfert d'hydrogène (réactions 5.1 et 5.2). Le radical phénoxy généré par ces réactions, agit comme un inhibiteur en réagissant avec les radicaux libres via des réactions de terminaison (réactions 5.4 et 5.5). À cause de la stabilité du radical phénoxy, les réactions de terminaison peuvent continuer même après l'induction, ce qui provoque une réduction de l'absorption d'oxygène par la réaction 1.2. Le gain maximal en poids est ainsi diminué.

L'analyse détaillée des thermogrammes d'oxydation indique que l'addition de BHA n'affecte pas de façon significative la durée de la période d'oxydation. Il semblerait donc que la vitesse de consommation de sites réactifs est invariable, et ce malgré la réduction de l'absorption d'oxygène.

Les  $t_{ind}$  et les gains en poids maximaux déterminés à partir les thermogrammes de la figure 5.7, sont présentés en fonction de l'addition d'antioxydant, à la figure 5.8. L'effet protecteur du BHA sur ces deux paramètres est plus prononcé à des concentrations plus faibles que 0,5%. La plus grande efficacité de l'antioxydant peut être attribuée à la faible possibilité d'une réaction entre deux radicaux phénoxy (réaction 5.6) à basse concentration. Par ailleurs, nous constatons que l'augmentation du  $t_{ind}$  et la réduction du gain maximal sont directement proportionnels à la concentration de BHA.

La proportion directe entre le  $t_{ind}$  et la charge d'antioxydant a été rapporté dans divers travaux (22,60,65). Toutefois, au-delà d'une concentration limite, l'inhibition est arrêtée ou réduite par la réaction entre l'antioxydant et les peroxydes (22).

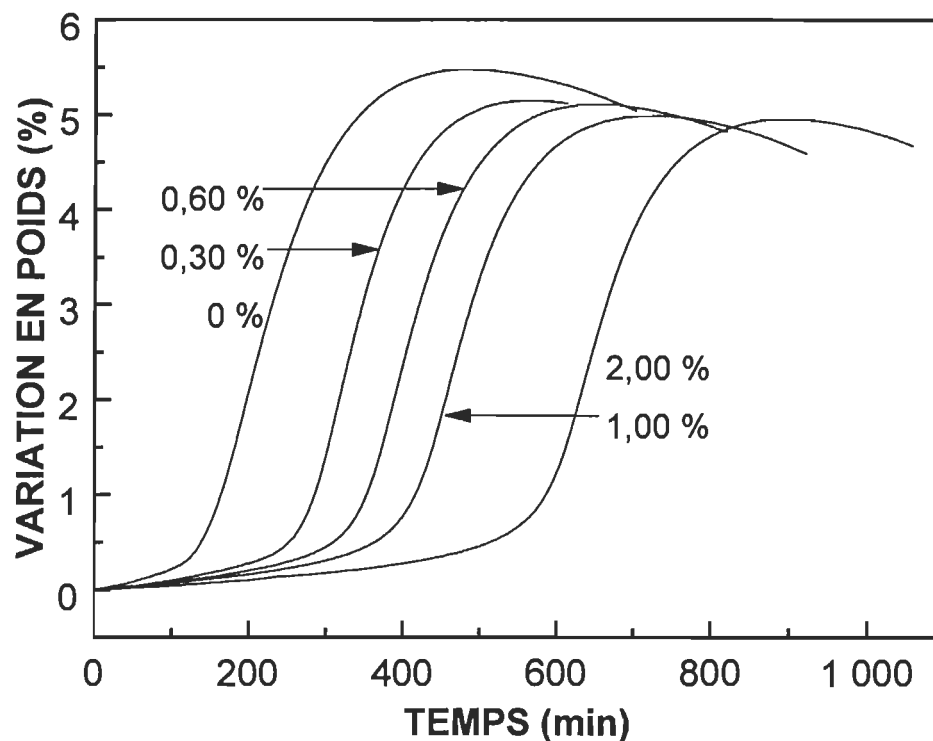




**FIGURE 5.8** Effet de l'addition de BHA sur le  $t_{ind}$  et le gain en poids maximal des oxydations de l'huile de lin à 95 °C.

La figure 5.9 montre les thermogrammes obtenus lors de l'inhibition de l'oxydation de l'huile de lin par l'antioxydant Irganox b 215, à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène. Comme pour le BHA, un incrément de la concentration de l'Irganox b 215 produit une augmentation de la durée de la période d'induction. Toutefois, l'Irganox b 215 affecte moins sévèrement le gain en poids maximal de l'huile que le BHA. Ce résultat montre que l'antioxydant Irganox b 215 et les radicaux phénoxy sont presque entièrement consommés pendant l'induction. L'effet protecteur de cet antioxydant se réalise donc exclusivement pendant cette période d'induction.

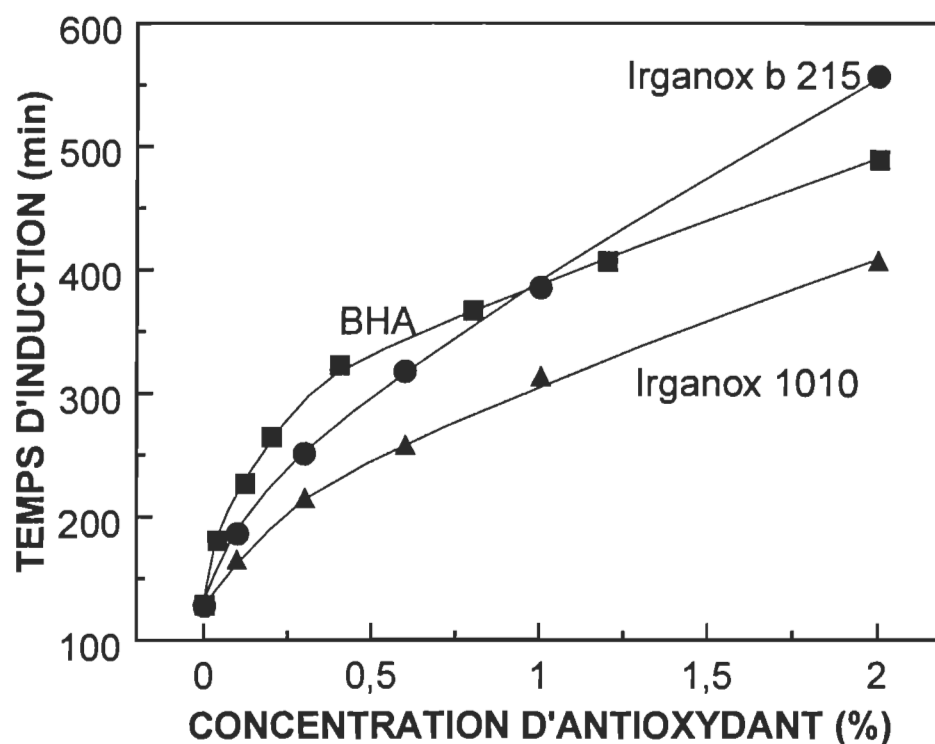
Par ailleurs l'utilisation de l'antioxydant Irganox 1010 produit des thermogrammes très similaires à ceux présentés à la figure 5.9. L'unique différence se trouve au niveau de la durée de la période d'induction.



**FIGURE 5.9** Inhibition de l'oxydation de l'huile de lin par l'antioxydant Irganox b 215, à 95 °C.

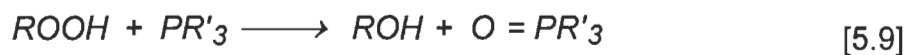
Les efficacités des différents antioxydants utilisés, BHA, Irganox 1010 et Irganox b 215, sont comparés à la figure 5.10. Comme proposé par Labuza *et al*, le critère pour définir l'efficacité d'inhibition a été la prolongation du temps d'induction (22). À des concentrations d'antioxydant inférieures à 1%, le BHA produit la meilleure protection envers l'oxydation. Néanmoins, à des concentrations supérieures à 1%, l'inhibiteur le plus efficace est l'Irganox b 215.

La performance relativement faible de l'antioxydant phénolique Irganox 1010, ne résulte pas de sa faible activité comme antioxydant, mais plutôt de son poids moléculaire élevé. Sur une base molaire plutôt qu'une base en poids, l'Irganox 1010 présente une meilleure efficacité que le BHA pour inhiber l'oxydation de l'huile de lin.



**FIGURE 5.10** Efficacité d'inhibition du BHA, de l'Irganox b215, de l'Irganox 1010, lors de l'oxydation de l'huile de lin, à 95 °C.

L'addition d'un composé phosphoré trivalent (antioxydant V, figure 5.1) au Irganox 1010, produit un mélange (Irganox b 215). Ce dernier a une efficacité d'inhibition significativement supérieure à celle de l'Irganox 1010, sur une base en poids. Contrairement au BHA et au tétrakis (Irganox 1010), lesquels sont de radicauphages, le tris-phosphite (représenté comme  $PR'_3$ ) est un décomposeur de peroxydes. Ce type d'antioxydants réduit les hydroperoxydes en alcools, comme montré par l'équation (91):

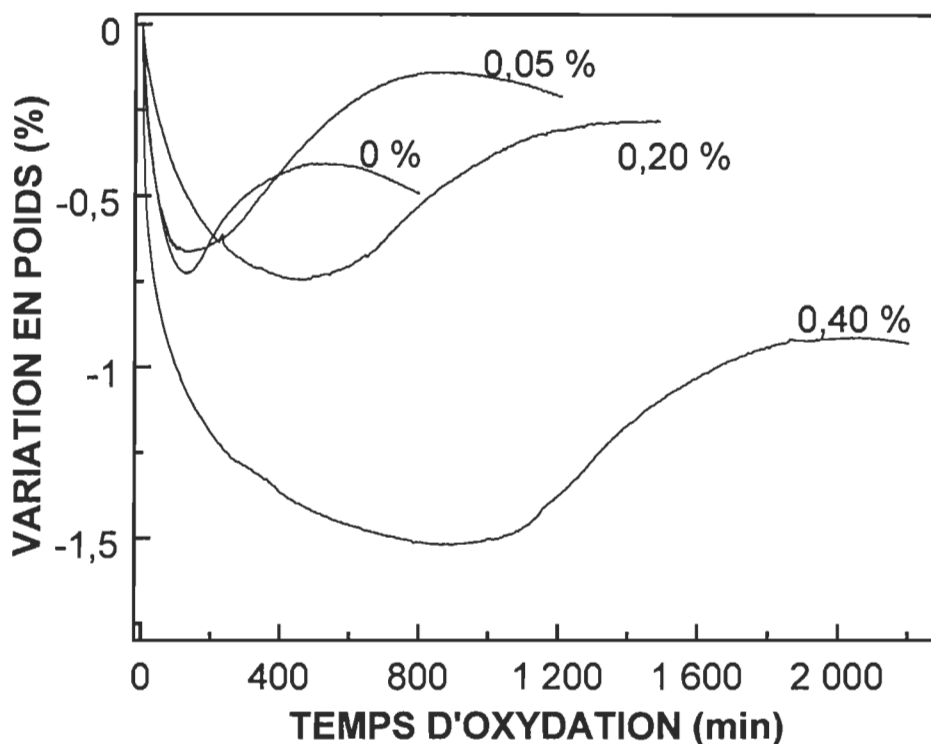


Quand les radicauphages et les décomposeurs de peroxydes sont utilisés simultanément, ils agissent à des étapes différentes du processus d'autoxydation. Souvent les mélanges de ces deux types d'antioxydants présentent un effet synergique sur le retardement de l'oxydation.



### 5.3.2.2 Encres à base d'huile

Nous avons constaté dans la section précédente que le BHA présente la meilleure efficacité d'inhibition, à basse concentration, lors de l'oxydation de l'huile de lin. Cet antioxydant a donc été utilisé comme inhibiteur afin de retarder l'oxydation, provoquée par le vieillissement accéléré, d'une encre offset commerciale. La figure 5.11 illustre l'effet de l'addition du BHA sur les thermogrammes d'oxydation de l'encre de soya LR, à 95 °C, sous une atmosphère d'oxygène.



**FIGURE 5.11** Inhibition de l'oxydation de l'encre de soya LR par l'addition de BHA, à 95 °C.

Afin de minimiser la vaporisation d'antioxydant, les échantillons d'encre contenant ce dernier, n'ont pas été soumis à l'étape de pré-traitement. La figure 5.11 démontre que malgré la perte de la fraction volatile de l'huile minérale pendant les oxydations, la frontière entre les étapes d'induction et d'oxydation demeure assez bien définie pour les différencier. Comme pour l'huile de lin, l'incrément de la concentration de BHA dans l'encre, augmente sensiblement le  $t_{ind}$ . L'addition de 0,05, 0,20 et 0,40% de BHA, augmente respectivement de

1,8, de 4,5 et de 7,5 fois la durée de la période d'induction. La perte en poids exceptionnelle pour l'addition de 0,40% de BHA, est probablement causée par la vaporisation du solvant résiduel, utilisé pour incorporer l'antioxydant à l'échantillon d'encre.

La comparaison des figures 5.7 et 5.11 montre qu'à des dosages similaires, l'efficacité d'inhibition du BHA est supérieure pour l'oxydation de l'encre que pour celle de l'huile de lin. Cette différence suggère que les ingrédients de l'encre sujets à l'oxydation (i.e. huile de soya et résine alkyde) sont moins réactifs que l'huile de lin. Les résultats présentés à la figure 5.11 montrent clairement que l'utilisation d'antioxydants dans les formulations des encres offset, peut réduire considérablement l'autoxydation des véhicules, qui sont considérés comme les responsables des problèmes de désencrage des vieux papiers.

Considérant que les processus d'autoxydation et d'inhibition sont très dépendants de la température, les résultats obtenus par le vieillissement accéléré des encres, ne peuvent pas être généralisés. Il est bien établi que la prédiction de l'efficacité des antioxydants à partir des études à hautes températures, sous-estime la performance de ces produits à basse température. Les causes principales de ce phénomène sont la perte d'antioxydant par vaporisation et la variation des mécanismes d'inhibition, à mesure que la température augmente (90). Malgré les limites du vieillissement accéléré, celui-ci demeure un outil très utile car il permet la réalisation d'essais préliminaires sur divers antioxydants, dans un temps de mesure raisonnable.

## **5.4 CONCLUSIONS**

La thermogravimétrie isotherme est une méthode capable de détecter les variations en poids provoquées par le vieillissement accéléré des encres offset. Comme pour les huiles végétales, les thermogrammes obtenus sur des échantillons d'encre présentent la forme sigmoïdale, caractéristique des procédés auto-catalytiques d'oxydation. Cette oxydation, associée au vieillissement des encres offset, est la principale cause des problèmes de désencrage observés avec des papiers trop vieux et/ou de papiers exposés à haute température pendant le transport et l'entreposage.

Nous avons constaté que le comportement des oxydations de l'encre à base de soya et de l'huile de soya est assez différent. La durée de la période d'induction est plus courte pour l'encre que pour l'huile, mais les temps d'oxydation sont plus courts pour l'huile. Après l'induction, l'encre réagit donc plus lentement avec l'oxygène que les huiles végétales. Les résultats obtenus suggèrent que les ingrédients plus inertes à l'oxydation, tels que le noir de carbone, entravent la diffusion d'oxygène vers la fraction la plus facilement oxydable de l'encre.

Comme pour les huiles végétales, un incrément de la température réduit dramatiquement les temps d'induction et d'oxydation de l'encre. Compte tenu que les oxydations ont été réalisées à des températures supérieures à 53 °C, l'extrapolation des temps d'oxydation et d'induction à des températures plus basses s'avère un peu risqué. Toutefois, les résultats obtenus montrent que l'oxydation de l'encre est une question de mois à 25 °C, de jours à 53 °C et de minutes à 135 °C. Considérant que pendant l'été les vieux papiers peuvent être exposés à des températures supérieures à 50 °C, il n'est pas étonnant de remarquer une plus faible désencrabilité des papiers imprimés par l'offset pendant cette période. Des résultats préalables indiquent que le processus d'autoxydation de l'encre est accéléré par la présence de composants facilement oxydables, tels que les huiles végétales et les résines alkydes. Dans ces conditions, les encres à base d'huile végétale, perçues comme moins nocives envers l'environnement, semblent vieillir plus rapidement que les encres à base d'huile minérale, quand elles ne sont pas protégées par un antioxydant.

Nous avons en effet montré que l'inhibition de l'autoxydation des encres à base d'huile par l'utilisation d'antioxydants, est une solution pratique au problème de faible désencrabilité, associé au vieillissement de ce type d'encres. Les résultats obtenus dans cette étude, montrent que l'addition d'antioxydants augmente sensiblement la durée de la période d'induction pour des encres et des véhicules à base d'huile.

Parmi les antioxydants utilisés, le BHA a présenté la meilleure efficacité d'inhibition. Un dosage de cet antioxydant de seulement 0,05% du poids de l'encre, à 95 °C, a presque doublé le temps d'induction. Compte tenu que les essais de vieillissement accéléré sous-estiment l'efficacité des antioxydants à la

température ambiante, une protection adéquate des encres offset envers l'oxydation peut être réalisée avec de faibles concentrations d'antioxydant.

## CHAPITRE VI

### ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'INTERACTION HUILE-SOLUTÉ PAR CHROMATOGRAPHIE INVERSE EN PHASE GAZEUSE

Il est généralement bien accepté que l'oxydation des véhicules des encres à base d'huile, augmente la cohésion de l'encre de même que son adhérence à la surface de papier. Cette adhésion accrue est considérée comme responsable de la faible désencrabilité des vieux papiers imprimés par ce type d'encres. L'interaction encre-papier est donc d'un grand intérêt pour le développement de nouvelles stratégies dirigées vers l'amélioration de l'efficacité du désencrage.

Afin d'établir les causes de l'augmentation de l'adhérence de la pellicule d'encre sur le papier, nous avons réalisé une étude physico-chimique par IGC, sur certains véhicules retrouvés couramment dans la formulation des encres offset. La chromatographie inverse en phase gazeuse est une technique très versatile. Nous avons vu précédemment comment elle pouvait être utilisée pour étudier la cinétique d'une oxydo-polymérisation. Cette technique peut servir également à caractériser les propriétés de surface et de volume ("bulk") de divers types de phases stationnaires (99-106).

L'interaction entre les véhicules (phase stationnaire) et les solutés injectés a permis de calculer les coefficients de partition et autres paramètres thermodynamiques tels que le coefficient d'activité, le changement d'enthalpie, et le paramètre de solubilité d'Hildebrand. La variation de ces paramètres lors de l'oxydation de la phase stationnaire a été utilisée afin d'expliquer l'augmentation de l'affinité entre les véhicules à base d'huile et la cellulose. De plus, les paramètres thermodynamiques obtenus peuvent aider à faire une sélection adéquate de tensioactifs et/ou de solvants pour les encres à base d'huile.

Plusieurs concepts essentiels pour le calcul des coefficients de partition et divers autres paramètres thermodynamiques seront présentés sommairement dans les prochaines sections. De plus, une introduction

succincte des interactions acide-base sera présentée car cette approche sera utilisée pour expliquer l'interaction non-dispersive soluté-huile.

## **6.1 VOLUMES DE RÉTENTION, COEFFICIENTS DE PARTITION ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS**

La chromatographie inverse en phase gazeuse, de même que la chromatographie conventionnelle, basent ses déterminations sur la mesure des temps de rétention. Ceux-ci sont très sensibles aux conditions d'opération du chromatographe, tels que l'écoulement du gaz porteur, la pression à l'entrée de la colonne, la température et la quantité de phase stationnaire. Les volumes de rétention calculés à partir de la correction des temps de rétention permettent de déterminer les paramètres thermodynamiques.

Avant de passer à la définition des volumes de rétention, l'effet de la concentration du soluté sur leur rétention sera brièvement discuté. La concentration de soluté utilisé détermine l'approche à suivre pour la détermination des volumes de rétention et les paramètres thermodynamiques.

La rétention d'un soluté dans la phase stationnaire et la forme des pics chromatographiques varient grandement selon la concentration du soluté injecté. À partir de cette différence, deux régions chromatographiques ont été définies: 1) la région à dilution infinie et 2) la région à concentration finie (76).

### **6.1.1 Région à dilution infinie ("zero coverage")**

Comme il a été mentionné précédemment, la chromatographie se base sur la partition d'un soluté entre deux phases; une phase stationnaire (solide ou liquide) et une phase mobile (gaz inerte). Dans la région à dilution infinie, les concentrations du soluté dans ces deux phases sont reliées de façon linéaire.

L'équation 6.1 représente cette relation linéaire (loi d'Henry); où  $q$  est la concentration du soluté dans la phase stationnaire (mole/g),  $c$  est la concentration du soluté dans la phase mobile (mole/mL) et  $\beta$  est le coefficient de partition (mL/g).

$$q = \beta c \quad [6.1]$$

Dans la région de dilution infinie, les pics obtenus sont symétriques avec une distribution Gaussienne et les temps de rétention sont indépendants de la concentration (77). La figure 6.1 illustre l'isotherme (b) et les pics caractéristiques obtenus à dilution infinie (a), où  $t_M$  et  $t_R$  représentent respectivement le temps de rétention, de la référence (soluté inerte) et de la sonde (soluté interactif).

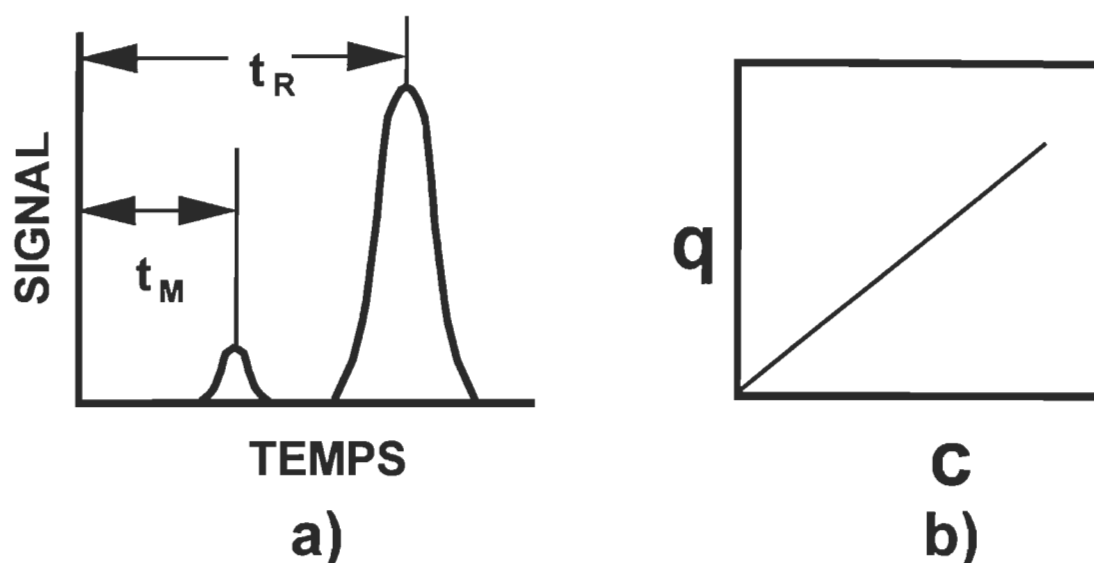


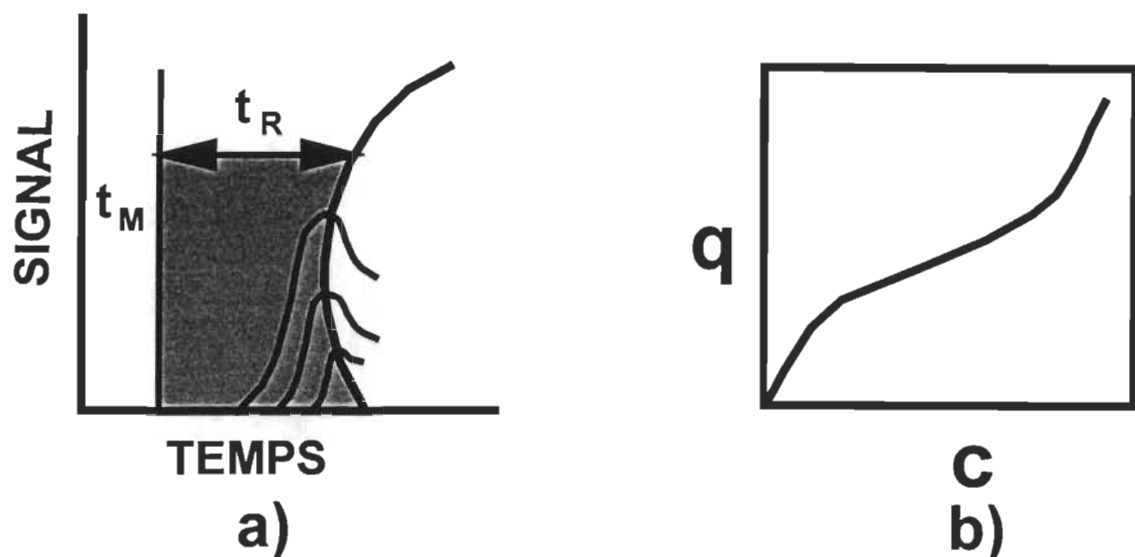
FIGURE 6.1 Pics caractéristiques et isotherme obtenus à dilution infinie.

### 6.1.2 Région à concentration finie

Dans la région à concentration finie la relation entre les concentrations du soluté dans les deux phases n'est pas linéaire. La rétention et la forme des pics sont alors gouvernées par la courbure de l'isotherme. Il en résulte des temps de rétention qui varient en fonction de la concentration du soluté dans la phase mobile, d'où des pics asymétriques.

La figure 6.2(a) montre une trace continue obtenue en joignant la position maximum d'une série de pics chromatographiques de différentes tailles. Cette variation complexe du temps de rétention avec la concentration de soluté dans la phase gazeuse est due à la courbure de l'isotherme (type II) présenté à la figure 6.2(b). Grâce à cette variation du temps de rétention avec le volume

d'une sonde injectée, il est possible de déterminer l'isotherme d'adsorption d'un soluté dans ou sur une phase stationnaire (76).



**FIGURE 6.2 Pics caractéristiques et isothermes obtenus à concentration finie.**

Bien qu'utile pour caractériser les propriétés de surface des solides en particulier, la technique d'IGC à concentration finie ne sera pas utilisée dans cette étude. L'acquisition de données et le calcul des paramètres thermodynamiques se feront seulement à dilution infinie.

### 6.1.3 Volumes de rétention à dilution infinie

Plusieurs volumes de rétention peuvent être calculés à partir des temps de rétention obtenus par chromatographie. Toutefois, pour la détermination des coefficients de partition et des paramètres thermodynamiques, le volume net de rétention et le volume spécifique de rétention sont généralement employés.

Le volume net de rétention est défini comme le volume de la phase mobile requis pour balayer le soluté de l'entrée à la sortie de la colonne (54). Il est calculé d'après l'équation 6.2; où  $F$  est le débit du gaz porteur (phase mobile),  $t_R - t_M$  est le temps net de rétention associé exclusivement à l'interaction soluté-phase stationnaire, et  $J$  est le facteur de correction pour la compressibilité du gaz porteur calculé à partir de l'équation 6.3 (77).



$$V_N = F(t_R - t_M)J \quad [6.2]$$

$$J = \frac{3}{2} \left[ \frac{(P_e / P_s)^2 - 1}{(P_e / P_s)^3 - 1} \right] \quad [6.3]$$

où  $P_e$  et  $P_s$  sont respectivement la pression à l'entrée et la pression à la sortie de la colonne. Cette dernière est normalement la pression atmosphérique.

Par ailleurs, si l'écoulement du gaz porteur est mesuré par la méthode de la bulle de savon, le débit  $F$  doit être corrigé pour la saturation du gaz par la vapeur d'eau provenant de la solution savonneuse (107).

$$F_{corr} = F \left[ 1 - \frac{P_{H_2O}}{P_s} \right] \quad [6.4]$$

où  $P_{H_2O}$  est la pression de vapeur de l'eau à la température du débitmètre.

En ramenant le volume net de rétention  $V_N$  de la température de la colonne,  $T$  à une température standard de 273.2 °K et en exprimant le volume de rétention par poids de phase stationnaire  $w$ , nous obtenons le volume de rétention spécifique (66).

$$V_g = \frac{273,2V_N}{Tw} \quad [6.5]$$

Littlewood a mis en relation le volume spécifique de rétention et le coefficient de partition,  $\beta$ , dans des régions obéissant la loi d'Henry (équation 6.6). Cette relation est très utile car elle relie un paramètre expérimental mesurable à une propriété fondamentale thermodynamique (108).

$$V_g = \frac{273,2}{T} \beta \quad [6.6]$$

#### 6.1.4 Coefficients de partition et mécanismes de rétention

Lorsque la phase stationnaire est une couche liquide suffisamment épaisse pour éliminer les phénomènes de surface, la rétention du soluté, à dilution infinie, est régie par les interactions que possède le soluté gazeux avec l'ensemble des molécules du liquide ("bulk"). Si la concentration du soluté dans la phase stationnaire est exprimée par unité de volume, le coefficient de partition sera  $K_b$  (109). La relation entre le volume net de rétention  $V_N$ , le coefficient de partition  $K_b$  et le volume de la phase stationnaire  $V_L$  est exprimée comme:

$$V_N = K_b V_L \quad [6.7]$$

Si la phase stationnaire est désormais un solide et que le soluté injecté n'interagit qu'avec la surface du solide (c. a. d., aucune pénétration du soluté à l'intérieur du solide pendant son passage dans la colonne), le coefficient de partition en est désormais un de surface, défini comme  $K_S$  (76). La relation entre  $V_N$ ,  $K_S$  et la surface que la phase stationnaire expose au soluté  $A_L$  est donnée par:

$$V_N = K_S A_L \quad [6.8]$$

En pratique, un soluté peut être retenu par des interactions avec l'intérieur de la phase stationnaire de même qu'avec sa surface. Les mécanismes d'adsorption à la surface et d'absorption dans le volume de la phase stationnaire ("bulk") sont donc indépendants et leurs contributions à la rétention du soluté sont additives (108).

$$V_N = K_b V_L + K_S A_L \quad [6.9]$$

Il est clair d'après l'équation 6.9, que si la phase stationnaire est liquide, on peut favoriser l'un ou l'autre des mécanismes en variant l'épaisseur de la couche de la phase liquide. Ainsi, une augmentation de  $V_L$  tend généralement à diminuer l'effet de surface jusqu'à le rendre négligeable.

Si  $A_L$  et  $V_L$  sont connus pour différentes charges de la phase stationnaire, les coefficients de partition  $K_b$  et  $K_S$  peuvent être déterminés à partir du volume net de rétention (110). Pour ce faire, l'équation 6.9 doit être réarrangé comme suit:

$$\frac{V_N}{A_L} = K_S + K_b \frac{V_L}{A_L} \quad [6.10]$$

La représentation graphique de  $V_N/A_L$  vs  $V_L/A_L$  montre une relation linéaire, où l'ordonnée à l'origine (l'intercept) correspond à  $K_S$  et la pente à  $K_b$ .

En plus de la rétention par volume et par surface, il est également possible que la sonde puisse être retenue sur le support solide, sur lequel repose la phase stationnaire (109). Pour minimiser l'effet du support, il faut donc s'assurer que suffisamment de phase stationnaire soit ajoutée pour recouvrir complètement la surface de celle-ci.

### 6.1.5 Propriétés thermodynamiques des solutions

À partir des volumes de rétention obtenus par IGC les propriétés thermodynamiques de solution à dilution infinie peuvent être déterminées. Pour ce faire, la contribution due à l'adsorption du soluté à la surface de la phase stationnaire doit être éliminée. Dans le cas d'une rétention en surface négligeable, comme pour la plupart des phases stationnaires liquides dont les rapports surface/volume sont faibles, les volumes de rétention obtenus d'après les équations 6.2 et 6.5 peuvent être utilisés directement afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques de solution. Par ailleurs, dans les prochaines sections, le soluté et la phase stationnaire seront identifiés comme les composants 1 et 2 respectivement.

#### 6.1.5.1 Coefficients d'activité et paramètre d'interaction Flory-Huggins

Dans une solution idéale (chaleur de mélange nulle), la relation entre la concentration du soluté dans la phase mobile et celle du soluté dans la phase stationnaire est représentée par la loi de Raoult (76).

$$P_1 = X_1 P_1^{\circ} \quad [6.11]$$

où  $P_1$  est la pression partielle,  $X_1$  la fraction molaire et  $P_1^{\circ}$  la pression de vapeur du soluté.

Toutefois, pour une solution non-idéale, l'équation de Raoult doit être corrigée par un coefficient d'activité  $\gamma$ . L'équation ainsi modifiée est connue comme la loi de Henry (77).

$$P_1 = \gamma X_1 P_1^{\circ} \quad [6.12]$$

Le coefficient d'activité  $\gamma$  représente la perte en volatilité du soluté par son interaction avec le solvant (phase stationnaire). En considérant que la loi des gaz parfaits est applicable et en isolant  $\gamma$  de l'équation 6.12, nous obtenons:

$$\gamma = \frac{nRT}{VX_1 P_1^{\circ}} = \frac{cRT}{X_1 P_1^{\circ}} \quad [6.13]$$

où  $R$  est la constante des gaz et  $T$  est la température de la colonne.

La substitution de la concentration du soluté dans la phase mobile,  $c$ , à partir de l'équation 6.1, relie le coefficient d'activité  $\gamma$  au coefficient de partition  $\beta$ .

$$\gamma = \frac{qRT}{\beta X_1 P_1^{\circ}} \quad [6.14]$$

À dilution infinie:

$$q = \frac{X_1}{M_2} \quad [6.15]$$

où  $M_2$  est le poids moléculaire de la phase stationnaire.

Le coefficient d'activité à dilution infinie peut être calculé à partir du volume spécifique de rétention, en substituant  $q$  et  $\beta$  dans l'équation 6.14.

$$\gamma^\infty = \frac{273,2R}{V_g M_2 P^\circ_1} \quad [6.16]$$

Une correction est nécessaire si le mélange de soluté-gaz porteur ne se comporte pas comme des gaz parfaits (108). Dans ce cas, il est plus adéquat d'utiliser la fugacité,  $f^\circ_1$ , au lieu de la pression de vapeur du soluté. Par ailleurs la fugacité est définie comme:

$$f^\circ_1 = P^\circ_1 \exp \left[ \frac{B_{11} - V_1}{RT} P^\circ_1 \right] \quad [6.17]$$

où  $B_{11}$  est le deuxième coefficient du viriel de l'équation d'état de Lennard-Jones et  $V_1$  est le volume molaire du soluté.

En remplaçant  $P^\circ_1$  par  $f^\circ_1$  dans l'équation 6.16, nous obtenons le coefficient d'activité  $\gamma^\infty$  corrigé.

$$\gamma^\infty = \frac{273,2R}{V_g M_2 P^\circ_1 \exp \left[ \frac{B_{11} - V_1}{RT} P^\circ_1 \right]} \quad [6.18]$$

L'équation 6.18 est plus connue sous sa forme logarithmique:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \frac{273,2R}{V_g M_2 P^\circ_1} - \frac{B_{11} - V_1}{RT} P^\circ_1 \quad [6.19]$$

La détermination de  $\gamma^\infty$  à partir de l'équation 6.18 est possible si la phase stationnaire présente un poids moléculaire bien défini et connu. Toutefois, pour des matériaux tels que les polymères et les huiles végétales, leur polydispersité représente un sérieux problème qui entrave l'évaluation précise du poids moléculaire.

Afin d'éliminer cette ambiguïté, Patterson *et al*, ont proposé l'utilisation d'un coefficient d'activité,  $\Omega$ , exprimé en unités de poids plutôt qu'en mole (77).

$$\Omega = \gamma \frac{X_1}{W_1} \quad [6.20]$$

où  $W_1$  est la fraction en poids du soluté.

À dilution infinie:

$$\frac{X_1}{W_1} = \frac{M_2}{M_1} \quad [6.21]$$

En remplaçant l'équation 6.21 dans la 6.20, nous obtenons le coefficient d'activité  $\Omega^\infty$ , déterminé à partir de mesures chromatographiques à dilution infinie.

$$\Omega^\infty = \gamma^\infty \frac{M_2}{M_1} = \frac{273,2R}{V_g M_1 P^\circ_1 \exp\left[\frac{B_{11} - V_1}{RT} P^\circ_1\right]} \quad [6.22]$$

L'utilisation de cette équation évite donc la détermination du poids moléculaire de la phase stationnaire.

Quand la molécule du soluté est petite et le poids moléculaire de la phase stationnaire est élevé, le coefficient d'activité  $\gamma^\infty$  peut être utilisé pour déterminer le paramètre de Flory-Huggins,  $\chi_{12}$ . Ce paramètre est une mesure de l'interaction existante entre le soluté et la phase stationnaire; il est dérivé de l'énergie libérée lors d'un contact entre ces derniers (111). Pour sa détermination, le coefficient d'activité  $\gamma$  doit être exprimé en fraction volumique,  $\phi$ , comme indiqué par l'équation 6.23 (112).

$$\chi_{12} = \ln \left[ \gamma \frac{X_1}{\phi_1} \right] - 1 \quad [6.23]$$

À dilution infinie:

$$\frac{X_1}{\phi_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{v_2 M_2}{V_1} \quad [6.24]$$

où  $V$  est le volume molaire et  $v$  est le volume spécifique.

En remplaçant les équations 6.18 et 6.24 dans l'équation 6.23, le paramètre d'interaction Flory-Huggins à dilution infinie,  $\chi_{12}^{\infty}$ , peut être calculé à partir de mesures chromatographiques.

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \frac{273,2Rv_2}{V_g V_1 P_1^{\circ}} - \frac{P_1^{\circ}}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad [6.25]$$

#### 6.1.5.2 *Changements thermodynamiques d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie*

Le processus de solution est régi par deux types de contribution. Premièrement, le soluté doit passer de l'état vapeur dans la phase mobile, à l'état absorbé dans la phase stationnaire. Ce phénomène de condensation peut être aussi perçu comme une vaporisation, car le soluté est absorbé et désorbé continuellement au cours de son passage dans la colonne. Deuxièmement, une fois que le contact est établi entre la phase stationnaire et le soluté, un mécanisme de mélange prend place parmi ceux-ci. Les changements d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie peuvent donc être déterminés lors de la vaporisation, le mélange, ou le processus complet de solution (vaporisation + mélange).

À partir des volumes spécifiques de rétention,  $V_g$ , l'énergie libre de solution à dilution infinie peut être calculé comme indiqué par l'équation suivante (55):

$$\Delta G_s^{\infty} = RT \ln V_g \quad [6.26]$$

L'enthalpie de solution à dilution infinie est déterminée par la relation entre le volume spécifique de rétention et la température (76).

$$\Delta H_s^{\infty} = R \frac{\partial \ln V_g}{\partial (1/T)} \quad [6.27]$$

Le changement d'entropie correspondant est déterminé d'après l'équation:

$$\Delta S^{\infty}_s = \frac{\Delta H^{\infty}_s - \Delta G^{\infty}_s}{T} \quad [6.28]$$

D'autre part, l'énergie libre de mélange à dilution infinie est calculée à partir du coefficient d'activité  $\gamma^{\infty}$  (113).

$$\Delta G^{\infty}_m = RT \ln \gamma^{\infty} \quad [6.29]$$

L'enthalpie de mélange à dilution infinie est déterminée par la relation entre le coefficient d'activité et la température.

$$\Delta H^{\infty}_m = R \frac{\partial \ln \gamma^{\infty}}{\partial (1/T)} \quad [6.30]$$

L'entropie de mélange est déterminée de la même façon que celle de solution (équation 6.13).

De plus, les changements d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie de vaporisation peuvent être calculés par différence (55). Par exemple, l'enthalpie molaire de vaporisation est obtenue par:

$$\Delta H^{\infty}_v = \Delta H^{\infty}_s - \Delta H^{\infty}_m \quad [6.31]$$

### **6.1.5.3 Paramètre de solubilité de Hildebrand**

Le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\delta$ ) est une mesure des forces intermoléculaires exercées dans des substances liquides et solides. Ce paramètre de solubilité  $\delta$ , permet de mettre en relation les propriétés de cohésion et d'adhésion des matériaux à partir des caractéristiques des composés individuels (114). Par exemple, deux matériaux ayant des valeurs de  $\delta$  similaires seront miscibles, pendant que l'immiscibilité se produit si ces matériaux présentent des valeurs éloignées de  $\delta$ . Compte tenu de ces caractéristiques, le paramètre de solubilité est souvent utilisé pour sélectionner



des solvants, déterminer l'équilibre de phase et prédire des propriétés physiques telles que la tension de surface et la mouillabilité (115).

Le paramètre de solubilité  $\delta$  a été défini originalement par Hildebrand comme étant la racine carrée de la densité de l'énergie cohésive:

$$\delta = \left[ \frac{\Delta U_v}{V} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\Delta H_v - RT}{V} \right]^{1/2} \quad [6.32]$$

où  $\Delta U_v$  est l'énergie interne de vaporisation, et  $\Delta H_v$  le changement enthalpique de vaporisation.

La détermination du paramètre de solubilité à partir de l'enthalpie de vaporisation est assez facile pour des liquides de faible poids moléculaire. Toutefois, pour des matériaux tels que les polymères et les huiles végétales, la faible volatilité de ces matériaux ne permet pas de faire la détermination de façon conventionnelle. Récemment, une méthode chromatographique a été proposée par DiPaola-Baranyi (101,116). Cette méthode a été définie à partir de la théorie des solutions de Hildebrand et de Flory-Huggins.

Cette méthode considère que le paramètre interaction de Flory-Huggins,  $\chi_{12}$ , a une contribution enthalpique et entropique.

$$\chi_{12} = \chi_{H12} + \chi_{S12} \quad [6.33]$$

Les paramètres de solubilité du solvant et du polymère  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ , sont utilisés pour déterminer la contribution enthalpique à dilution infinie.

$$\chi_{12}^\infty = \frac{V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_{S12} \quad [6.34]$$

Après réarrangement, l'équation 6.32 donne l'équation suivante:

$$\left[ \frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V} \right] = \left[ \frac{2\delta_2}{RT} \right] \delta_1 - \left[ \frac{\delta_2^2}{RT} - \frac{\chi_S}{V} \right] \quad [6.35]$$

La présentation graphique du terme de gauche de l'équation vs  $\delta_1$  donne une droite et le paramètre  $\delta_2$  est calculé à partir de la pente de cette droite. Par ailleurs, le paramètre  $\chi_{12}^\infty$ , est calculé à partir de l'équation 6.25.

Bien que ces paramètres thermodynamiques indiquent par eux mêmes l'intensité de l'interaction soluté-huile, on utilise le concept acide-base pour interpréter la dite interaction.

## 6.2 INTERACTIONS ACIDE-BASE

Les molécules s'associent pour former la matière par la formation de liaisons intermoléculaires secondaires. Ces types de liaison présentent des forces d'attraction faibles ou moyennes. Plusieurs modèles ont été proposés afin de caractériser les liaisons secondaires. Parmi les plus connus, nous retrouvons le modèle de Van der Waals. Ce modèle propose quatre types de forces regroupées en deux classes: dispersives et polaires.

### 6.2.1 Forces dispersives de London

Les forces de London sont attractives et elles sont générées par la création de moments dipolaires moléculaires instantanés produits par le mouvement constant des électrons. Ces moments dipolaires instantanés génèrent des champs électriques, lesquels réagissent avec d'autres molécules ayant des champs similaires (52). Compte tenu de la nature de ces liaisons, ces dernières sont toujours présentes dans toutes les substances.

### 6.2.2 Forces polaires

Quand la densité électronique d'une molécule n'est pas partagée équitablement par les atomes qui la constituent, un moment dipolaire permanent se forme. Les molécules ayant un moment dipolaire permanent peuvent inter-réagir par des forces électrostatiques de Keesom, de Debye ou par des liaisons d'hydrogène (117).

**Forces de Keesom:** Ces forces attractives sont créées par les interactions entre des dipôles permanents présents dans des molécules adjacentes.

**Forces de Debye:** Ces forces sont causées par l'interaction d'une molécule contenant un dipôle permanent et une molécule adjacente avec un dipôle induit.

**Liaison hydrogène:** Ces forces sont un cas spécifique d'interaction dipôle-dipôle. L'atome d'hydrogène sert de pont entre deux atomes électronégatifs, l'un des liens se fait par une liaison covalente et l'autre par des forces électrostatiques.

Étant donné que les molécules ne présentent pas toutes un dipôle permanent, la présence de forces secondaires polaires dépend du caractère chimique des molécules en interaction.

### 6.2.3 Modèle d'interactions acide-base

Récemment de nouvelles approches ont été proposées afin d'expliquer les interactions entre les molécules d'un même type formant une phase continue où des molécules dissimilaires à des interfaces solide-liquide, solide-solide, liquide-liquide, etc. Le modèle le plus souvent retenu propose que les interactions sont la somme des forces dispersives et non dispersives, et que ces dernières sont le résultat d'interactions acide-base.

Le modèle électronique d'acide et de base a été originalement proposé par Lewis. D'après Lewis; un acide est une espèce (atome, molécule, ion) capable d'accepter une paire d'électrons provenant d'une autre espèce, et une base est une espèce capable de donner une paire d'électrons vers une autre espèce (118). L'interaction entre un acide et une base génère donc un complexe qui détermine la contribution non-dispersive des phénomènes de cohésion et d'adhésion entre molécules.



Bien que les concepts récents d'acide et de base ont été traduits dans le langage de la mécanique quantique, la définition originale de Lewis continue d'être d'une grande utilité (119). À des fins pratiques, les interactions acide-base sont généralement quantifiées à l'aide de modèles qui utilisent des constantes empiriques. Guttman a suggéré que le caractère acide et basique des substances pouvait être défini par deux constantes: le nombre de donneur, *DN*, et le nombre d'accepteur, *AN* (118). Le nombre de donneur est défini comme le négatif de l'enthalpie de formation produit par la réaction entre la base en question et un acide de référence ( $\text{SbCl}_5$ ). D'autre part, le nombre d'accepteur est obtenu à partir du déplacement du pic  $^{31}\text{P}$ -NMR de la base de référence ( $\text{Et}_3\text{PO}$ ), quand elle est dissoute dans la substance à mesurer. Les points extrêmes de l'échelle d'*AN* ont été définis comme 0 pour le déplacement provoqué par l'hexane et 100 pour celui provoqué par l'acide  $\text{SbCl}_5$ . D'après ces constantes, les substances peuvent être définies comme: acide, base, amphotère, et inerte. Le tableau 6.1 illustre ces quatre catégories.

**TABLEAU 6.1 Catégories définies d'après les constantes *AN* et *DN*.**

Catégorie	<i>AN</i>	<i>DN</i>
Acide	prononcé	faible
Base	faible	prononcé
Amphotère	prononcé	prononcé
Inerte	faible	faible

Par ailleurs, Papirer a utilisé les constantes proposées par Gutmann pour déterminer le caractère acide et basique des polymères (120). D'après cette approche, la contribution acide-base à l'enthalpie d'adsorption,  $\Delta H_{ad}^{ab}$ , mesurée chromatographiquement, est définie par:

$$\Delta H_{ad}^{ab} = K_A DN + K_B AN \quad [6.37]$$

où  $K_A$  et  $K_B$  sont les constants d'acidité et basicité du polymère, et *DN* et *AN* sont le nombre de donneur et d'accepteur du soluté.

Dans cette étude le modèle acide-base a été utilisé afin de caractériser les interactions non-dispersives entre les huiles et les solutés.

## **6.3 EXPÉRIMENTATION**

### **6.3.1 Matériaux utilisés**

Parce que le phénomène de vieillissement est causé par l'oxydo-polymérisation des véhicules des encres offset, nous avons d'abord effectué une analyse thermodynamique, sur deux huiles végétales couramment utilisées comme véhicules dans la production des encres offset. L'huile de soya et l'huile de lin ont été obtenues du secteur alimentaire, sous forme de produits commerciaux (sans additifs), et ont été utilisées sans purification additionnelle.

Des solutés ayant différentes polarités ont été utilisés pour la détermination des paramètres thermodynamiques. Les solutés, grade chromatographique, employés étaient: acétone, n-butanol, éther diéthylique, benzène, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane, cyclohexane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane et n-décane.

Le support inerte utilisé pour la préparation de la phase stationnaire a été du type Chromosob G, avec une surface spécifique de 0,5 m<sup>2</sup>/g et un diamètre de particule entre 180 et 250 µm.

### **6.3.2 Préparation de la phase stationnaire**

Les huiles de lin et de soya ont été déposées en couche mince sur un support chromatographique selon la méthode décrite dans la section 3.2.2. Bien que pratique, cette méthode de préparation ne permet pas de déterminer exactement la quantité de phase stationnaire (huile) sur le support. Vue l'importance de cette dernière pour la réalisation de l'étude thermodynamique, la quantité d'huile sur le support a été déterminée à partir de la combustion de trois échantillons de support recouvert. La combustion a été réalisée dans une thermobalance (TGA 7), à 800 °C, sous une atmosphère d'oxygène, pendant 6 heures. La perte en poids provoquée par la combustion de la matière organique correspondait à la quantité d'huile dans l'échantillon. Compte tenu des

variations en poids de l'huile, causées par leur oxydation dans la colonne, les déterminations ont été effectuées avant et après oxydation.

### 6.3.3 Équipement

Comme dans l'étude cinétique de l'oxydo-polymérisation des huiles, le chromatographe Varian modèle 3700, équipé avec un détecteur d'ionisation de flamme (FID) a été utilisé. Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 130 et 160 °C. La colonne en acier inoxydable (1,83 cm X 0,635 cm d.i.) a été remplie avec le support contenant des charges d'huile de 5, 10, 20 et 40% w/w, ce qui correspond à des épaisseurs de la couche d'huile de 0,11, 0,21, 0,43 et 0,86  $\mu\text{m}$  respectivement. Une bouteille d'azote pur a fourni un flux constant de gaz afin de réaliser la détermination des temps de rétention des solutés injectés. D'autre part, une bouteille contenant un mélange azote/oxygène 80/20 % v/v, a été utilisée pour oxyder la phase stationnaire. Le diagramme du système utilisé pour réaliser la chromatographie inverse est illustré à la figure 3.2.

### 6.3.4 Méthode chromatographique expérimentale

Une fois la colonne connectée au chromatographe, une purge à l'azote a été effectuée pendant 2 heures afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans le système. Suite à la purge, le système chromatographique a été stabilisé à la température de travail, soit 80, 100 ou 120 °C, pendant 12 heures. Cette stabilisation a été réalisée en gardant un flux continu d'azote de 30 mL/min.

Suite à la stabilisation, les solutés polaires et non polaires ( $>0,1 \mu\text{L}$ ) ont été injectés avec une seringue de 20  $\mu\text{L}$ . Les solutés ont été regroupés en quatre mélanges différents, injectés séparément, pour éviter le chevauchement lors de la détection. Les temps de rétention ont été déterminés en triplicata, à partir du maximum des pics enregistrés sur le chromatogramme. Le temps mort de la colonne,  $t_M$  a été déterminé par l'injection du méthane.

Après la détermination des temps de rétention, l'azote a été remplacé par un mélange azote/oxygène 80/20 v/v% afin d'initier l'oxydation de la phase stationnaire. Le flux continu du mélange a été également contrôlé à un débit de

30 mL/min. L'oxydation a été arrêtée lorsque l'indice de rétention de Kovats était respectivement de  $950 \pm 8$  et  $930 \pm 7$ , pour les huiles de lin et de soya (oxydation complète). Pour interrompre l'oxydation, le mélange azote/oxygène a été substitué par de l'azote pur. Les produits volatils générés lors de l'oxydation des huiles, ont été éliminés de la colonne par la poussée de l'azote. L'élimination des volatils était complet lorsque la réponse du détecteur fut stable. Finalement, la détermination des temps de rétention des solutés pour les huiles oxydées a été effectuée selon la procédure décrite précédemment.

Par ailleurs, la pression de vapeur, le coefficient du viriel, et la densité des solutés à différentes températures, ont été obtenus de la littérature (121). Le volume molaire et le paramètre de solubilité des solutés ont été pris de la référence (122). D'autre part, la densité des huiles a été obtenue par pycnométrie.

## **6.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION**

### **6.4.1 Les volumes et mécanismes de rétention**

#### **6.4.1.1 Le volume net de rétention**

Le volume net de rétention,  $V_N$ , a été calculé à partir des temps de rétention des solutés, d'après l'équation 6.2. Les figures 6.3 et 6.4 montrent la variation des volumes nets de rétention de plusieurs solutés, en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C. Nous remarquons que le volume net de rétention est linéairement relié à la quantité de la phase stationnaire, même à des charges faibles, ce qui suggère une forte contribution de la rétention en volume ("bulk") au processus global de rétention des solutés par l'huile. Afin de déterminer précisément cette contribution, une analyse plus détaillée sera effectuée dans la prochaine section.

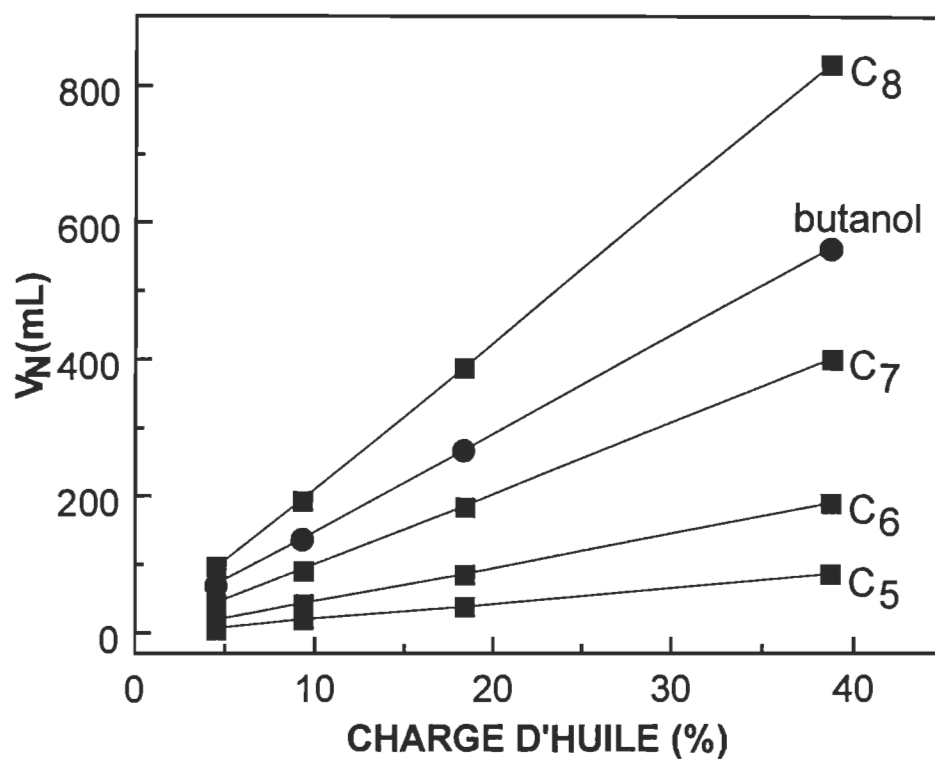


FIGURE 6.3 Volumes nets de rétention des alcanes et du butanol en fonction la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.

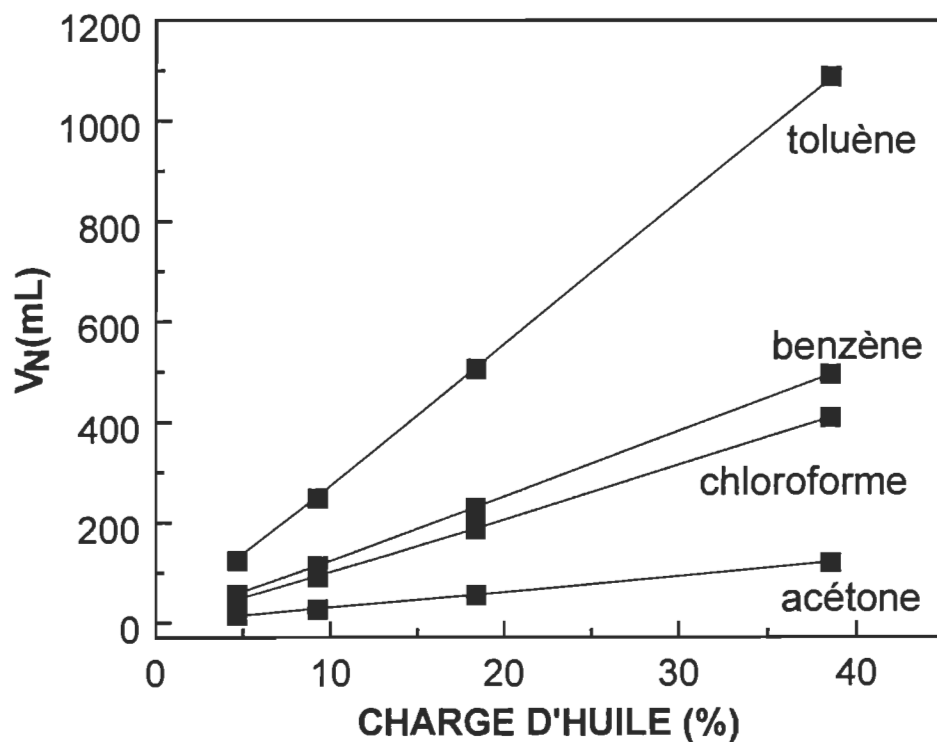


FIGURE 6.4 Volumes nets de rétention des divers solutés en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.



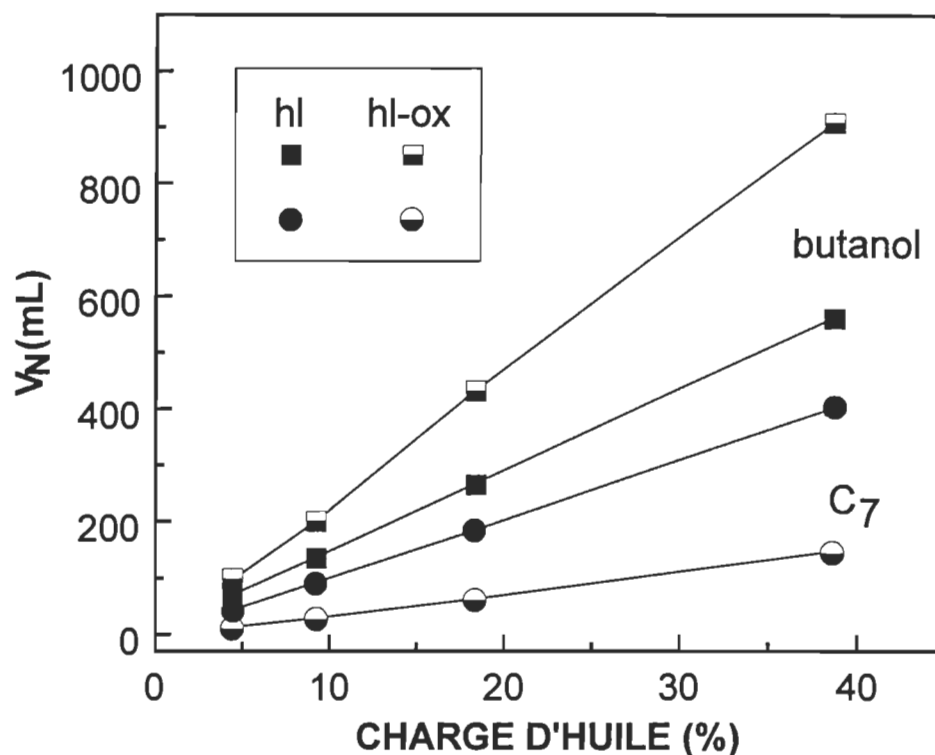
D'après les figures 6.3 et 6.4, nous constatons que les  $V_N$  les plus élevés sont obtenus avec les solutés les moins volatils (i.e. toluène, octane et butanol) et les  $V_N$  les plus faibles par les solutés les plus volatils (i.e. pentane et acétone). Par conséquent, indépendamment du caractère chimique du soluté, la volatilité de ce dernier est un facteur qui détermine en grande partie les volumes nets de rétention.

Par ailleurs, les volumes nets de rétention des alcanes augmentent avec l'addition d'un groupe méthylène dans la chaîne de carbones, comme montré à la figure 6.3. Cette augmentation des  $V_N$  peut être expliquée par deux facteurs. Premièrement, l'incorporation du groupe méthylène diminue la volatilité de l'alcane. Ce dernier réduit donc leur tendance à demeurer dans la phase mobile (azote), favorisant ainsi leur absorption par la phase stationnaire (huile). Deuxièmement, le groupe méthylène incorporé augmente la surface des sites possibles d'interaction entre la molécule d'alcane et la phase stationnaire. Ces deux facteurs provoquent l'augmentation des temps de rétention des alcanes, qui se traduit finalement par une augmentation des  $V_N$ .

La figure 6.5 illustre l'effet de l'oxydation de l'huile de lin (phase stationnaire) sur le  $V_N$  de l'heptane et le butanol, à 100 °C et ce, à différentes charges d'huile. L'oxydation de l'huile de lin provoque une réduction substantielle des  $V_N$  de l'heptane pour toutes les charges d'huile. Avant l'oxydation, l'huile de lin présente principalement des groupements C-H, C-C, et C=C dont l'interaction avec les alcanes (solutés non polaires) est régie principalement par des forces de London. D'autre part, la fixation chimique de l'oxygène lors de l'oxydation de l'huile provoque la formation de groupements de type -COOH, -C-OH, et -C-O-C- qui semblent réduire le champ des forces de London. Ce phénomène provoque alors une diminution du temps et des volumes de rétention des alcanes, car ceux-ci ne peuvent être attirés à la phase stationnaire que par des interactions de type London (60). D'autres solutés non polaires comme le benzène, le cyclohexane et le tétrachlorométhane ont exhibé des réductions similaires de  $V_N$ .

D'autre part, l'affinité du butanol augmente avec le degré d'oxydation de l'huile de lin. Le groupement -OH du butanol est attiré plus fortement par les structures oxygénées formées dans la phase stationnaire. Les temps et les

volumes de rétention du méthanol sont donc augmentés. Ce type de comportement est aussi présenté par l'acétone. Cependant, les autres solutés de caractère polaire ont présenté une réduction des  $V_N$  avec l'oxydation de l'huile, sans être toutefois si prononcée que pour les alcanes.



**FIGURE 6.5** Effet de l'oxydation de l'huile de lin sur le  $V_N$  de l'heptane, et le butanol, à 100 °C et à différente charge d'huile.

Bien que l'oxydation de l'huile de lin provoque des changements importants des volumes nets de rétention, ces derniers demeurent limités pour expliquer le changement dans l'interaction soluté-huile causée par cette oxydation. Des paramètres plus fondamentaux, tels que le changement d'enthalpie, le coefficient d'activité et le paramètre de solubilité, seront donc utilisés ultérieurement afin d'évaluer la nature des changements provoqués par l'oxydation des huiles.

Par ailleurs, les volumes nets de rétention obtenus pour l'huile de soya, avant et après l'oxydation, sont très similaires à ceux de l'huile de lin. De plus l'erreur dans la détermination de ces volumes est d'environ 3%.

À partir des volumes nets de rétention déterminés, il est possible de calculer les coefficients de partition lesquels, comme démontré précédemment, définissent le mécanisme de rétention des solutés par l'huile.

#### 6.4.1.2 Les coefficients de partition

Considérant que les mécanismes de rétention en volume "bulk" et en surface sont indépendants, les coefficients de partition correspondants peuvent être calculés à partir de l'équation 6.9. Toutefois, cette dernière a été modifiée afin de prendre en compte la possible rétention des solutés par le support chromatographique.

$$V_N = K_b V_L + K_S A_L + K_I A_I \quad [6.38]$$

où  $K_I$  et  $A_I$  sont respectivement le coefficient de partition et la surface exposée du support chromatographique.

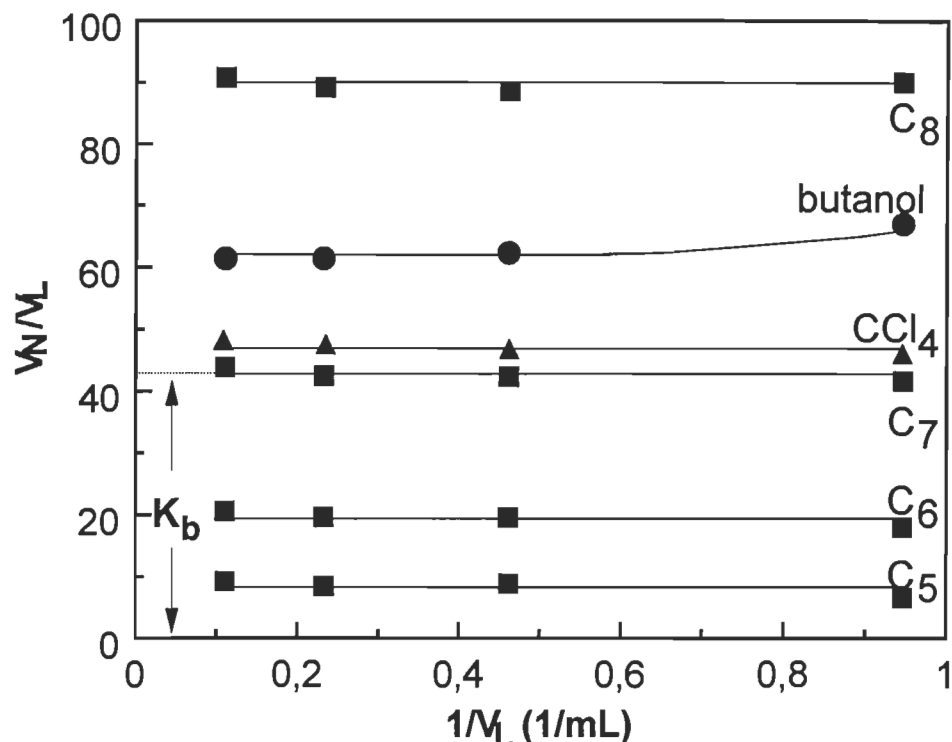
Afin de simplifier la détermination, l'équation 6.9 a été réarrangé comme proposé par Conder *et al* (113).

$$\frac{V_N}{V_L} = K_b + \frac{1}{V_L} [K_S A_L + K_I A_I] \quad [6.39]$$

Pour différentes additions d'huile,  $V_L$  et  $V_N$  sont connus. La représentation graphique de  $V_N/V_L$  vs  $1/V_L$  donne donc une ligne droite, où l'ordonnée à l'origine (l'intercept) correspond à  $K_b$  et la pente représente  $K_S A_L + K_I A_I$ . La figure 6.6 illustre la détermination de  $K_b$  à 100 °C, pour plusieurs solutés, avec de l'huile de lin non-oxydée.

Nous constatons que la pente est négligeable pour tous les solutés, sauf peut être pour le butanol. La rétention par la surface de l'huile est donc nulle, de même que la rétention par le support chromatographique. Par ailleurs, l'absence de rétention par le support indique que le recouvrement de ce dernier par l'huile est complet. La rétention est donc entièrement gouvernée par l'absorption en volume ("bulk"). Résultat peu étonnant, considérant les additions appréciables de phase stationnaire et la faible polarité de cette dernière

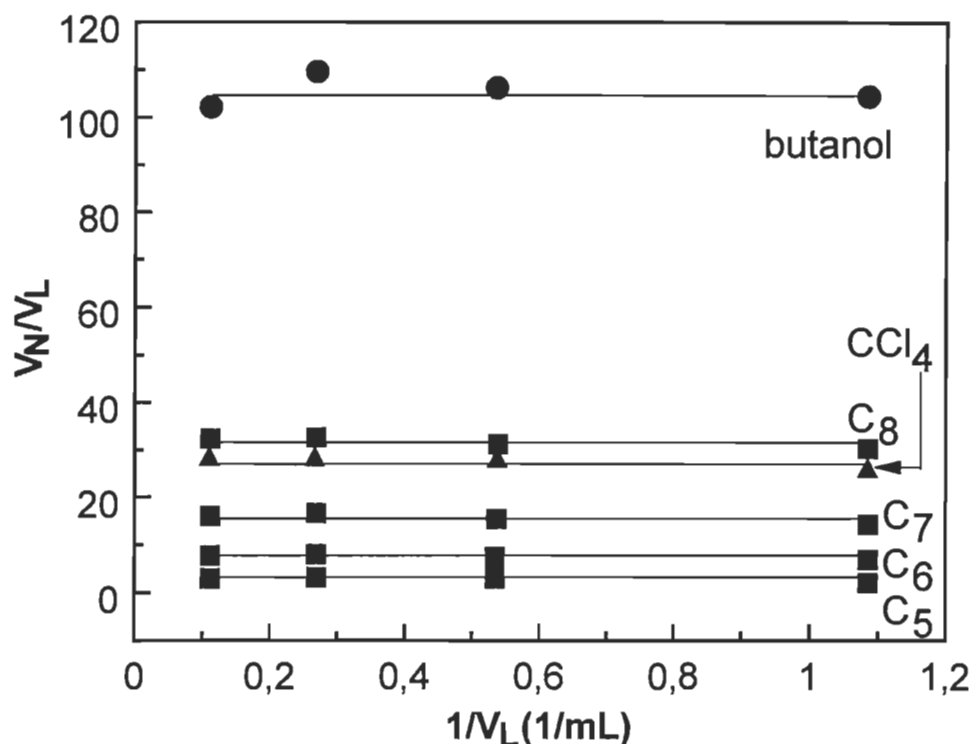
(108,123). On note toutefois que le butanol présente un léger effet de surface à une addition de 5% ( $1/V_L=0,94$ ). Cet effet de surface ne sera toutefois pas étudié.



**FIGURE 6.6 Détermination du coefficient de partition  $K_b$  pour divers solutés, avec de l'huile de lin non-oxydée à 100 °C.**

La figure 6.7 présente les résultats obtenus pour l'huile de lin oxydée sous les mêmes conditions. Comme pour le cas antérieur, la rétention se produit exclusivement par l'absorption des solutés avec l'ensemble des molécules du liquide ("bulk"). Le faible effet de surface présenté par le butanol avec l'huile non-oxydée n'est pas observé après l'oxydation. La variation dans le degré d'oxydation pour les échantillons oxydés de l'huile de lin, cache probablement cet effet. L'huile de lin oxydée se comporte donc comme un liquide complètement amorphe car le degré de polymérisation des huiles oxydées n'est pas assez prononcé pour entraver l'absorption en volume et favoriser l'adsorption en surface, comme c'est le cas des polymères sous leur point de transition vitreuse. Par ailleurs, les oxydations réalisées dans une thermobalance (chapitre 4) ont démontré qu'après les oxydations des huiles

végétales, ces dernières étaient sous forme de gels, et ce malgré un degré d'oxydation poussé.



**FIGURE 6.7** Détermination du coefficient de partition  $K_b$  pour divers solutés, avec de l'huile de lin oxydée à 100 °C.

Les solutés injectés ayant comme phase stationnaire de l'huile de soya, présentent le même type de rétention. À dilution infinie, le système soluté-huile, se comporte donc comme une solution (rétention en volume), indépendamment du degré d'oxydation et du type d'huile (de lin ou de soya).

Les coefficients de partition  $K_b$  ont été déterminés comme indiqué à la figure 6.6. Par ailleurs, les tableaux 6.2 et 6.3 montrent les coefficients de partition obtenus pour les huiles de lin et de soya respectivement. La détermination de  $K_b$  à partir des volumes nets de rétention présente une variation de l'ordre de 3% pour les huiles non-oxydées et d'environ 5% pour les huiles oxydées.

Le coefficient de partition  $K_b$  est défini comme étant le rapport de concentration du soluté [mole/mL], entre la phase stationnaire et la phase mobile (77).

**TABLEAU 6.2 Coefficients de partition  $K_b$  pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$K_b$ pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	119,37	236,25	61,43	104,24	33,63	50,73
Acétone	21,06	32,58	13,05	19,04	8,48	11,38
Éther diéthylique	16,68	11,15	10,37	7,09	6,85	4,22
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	35,34	34,86	21,32	21,27	13,51	12,63
Trichlorométhane	78,86	71,37	44,14	39,48	25,91	22,24
Tétrachlorométhane	82,91	50,64	47,78	28,86	28,78	16,90
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	67,66	29,49	39,74	18,26	24,62	11,32
Benzène	93,70	72,44	53,76	41,19	32,04	23,79
Toluène	223,73	157,80	117,95	83,12	65,61	45,00
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	14,27	5,38	9,02	3,42	6,16	2,39
n-hexane	33,69	12,60	20,18	7,63	12,71	4,85
n-heptane	77,21	28,40	43,18	16,17	25,24	9,63
n-octane	174,21	61,34	90,03	32,53	49,35	18,02

Des valeurs de  $K_b$  plus élevées que l'unité indiquent donc une concentration de soluté plus élevée dans la phase stationnaire (huile) que dans la phase mobile. Par ailleurs tous les solutés exhibent cette caractéristique, indépendamment des conditions.

Compte tenu que les coefficients de partition  $K_b$ , sont directement proportionnels aux volumes nets de rétention, le comportement de ces deux paramètres est le même. Les solutés de faible volatilité, tels que le toluène, le butanol et l'octane, ont une tendance plus marquée à demeurer dans la phase stationnaire, comme constaté par leurs  $K_b$  élevés. D'autre part les solutés plus volatils, tels que l'acétone et le pentane, présentent des  $K_b$  plus faibles. La volatilité est donc un facteur important qui détermine les  $K_b$ , comme pour le cas des volumes de rétention.

Un incrément de température provoque une augmentation de la volatilité de tous les solutés, indépendamment de leur caractère chimique. Les  $K_b$  sont donc réduits par cet incrément de température. Cette réduction des  $K_b$  par l'augmentation de la température semble être d'ordre exponentiel. Résultat pas étonnant, considérant que pour les solutés, la relation pression vapeur vs température est aussi de type exponentiel (124).

L'oxydation de l'huile de lin et de soya produit une réduction des  $K_b$  pour la plupart des solutés. Toutefois, les coefficients de partition des solutés ayant une polarité marquée, tels que l'acétone et le butanol, augmentent avec l'oxydation de l'huile. Par ailleurs, les  $K_b$  pour le dichlorométhane, soluté ayant aussi une polarité prononcée, demeurent presque constantes.

Nous remarquons, en comparant les tableaux 6.2 et 6.3, que les coefficients de partition  $K_b$  sont très similaires pour les huiles de lin et de soya, malgré les différences importantes au niveau de l'insaturation entre ces huiles. Toutefois, les alcanes ont une légère préférence pour l'huile de soya qui se traduit par des valeurs du  $K_b$  plus élevées.

**TABLEAU 6.3 Coefficients de partition  $K_b$  pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$K_b$ pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	119,01	232,35	61,22	106,79	33,76	50,44
Acétone	20,90	30,36	12,98	17,61	8,36	10,95
Éther diéthylique	16,86	12,09	10,74	7,76	6,96	4,97
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	35,08	34,16	21,33	21,19	13,50	12,68
Trichlorométhane	79,14	71,65	44,43	40,63	26,54	22,95
Tétrachlorométhane	84,75	53,73	49,06	31,51	29,57	18,54
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	71,46	34,63	41,99	21,17	25,70	13,19
Benzène	95,48	73,31	54,73	43,14	32,73	24,60
Toluène	228,50	162,99	120,97	88,04	67,27	47,44
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	15,19	6,72	9,79	4,37	6,54	2,97
n-hexane	35,88	15,54	21,61	9,42	13,46	6,04
n-heptane	82,42	34,36	46,00	19,90	26,90	11,65
n-octane	186,98	74,30	96,86	39,94	52,89	22,02



Par ailleurs, étant donné la rétention des solutés s'effectue exclusivement par l'absorption en volume, le coefficient de partition  $\beta$  peut être calculé directement à partir des  $K_b$ .

$$K_b = \beta \rho \quad [6.40]$$

où  $\rho$  est la densité de la phase stationnaire. Les  $\beta$  ainsi obtenus sont présentés à l'annexe B.

Bien que les coefficients de partition  $K_b$  et  $\beta$ , reflètent les préférences des solutés pour la phase stationnaire (huile), des paramètres plus pertinents pour déterminer l'interaction soluté-huile (moins sensibles à la volatilité) seront utilisés dans les prochaines sections. La plupart de ces paramètres sont calculés à partir des volumes spécifiques de rétention, lesquels sont discutés brièvement.

#### **6.4.1.3 Les volumes spécifiques de rétention**

La figure 6.8 montre les volumes spécifiques de rétention de plusieurs solutés, en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C. Nous constatons que les volumes de rétention spécifique,  $V_g$ , ne présentent pas de changements significatifs avec les différentes additions d'huile. Résultat attendu considérant que la rétention en volume gouverne le processus de rétention au complet. Ce comportement des  $V_g$  est observé pour les huiles de lin et de soya, indépendamment de la température et le degré d'oxydation. Les volumes de rétention exprimés par mL ( $V_N/V_L$ ) ou par gramme ( $V_g$ ) sont donc constants, comme illustré aux figures 6.7 et 6.8.

L'effet de la température et de l'oxydation des huiles sur les  $V_g$  des solutés sont pratiquement les mêmes que pour les  $V_N$ , compte tenu de la proportionnalité entre ces deux paramètres. Par ailleurs, la totalité des  $V_g$  est présentée à l'annexe B. Ces  $V_g$  représentent la moyenne des valeurs obtenues à différentes additions de phase stationnaire, avec une variation de l'ordre de 3 et 5%, pour l'huile non-oxydée et oxydée, respectivement.

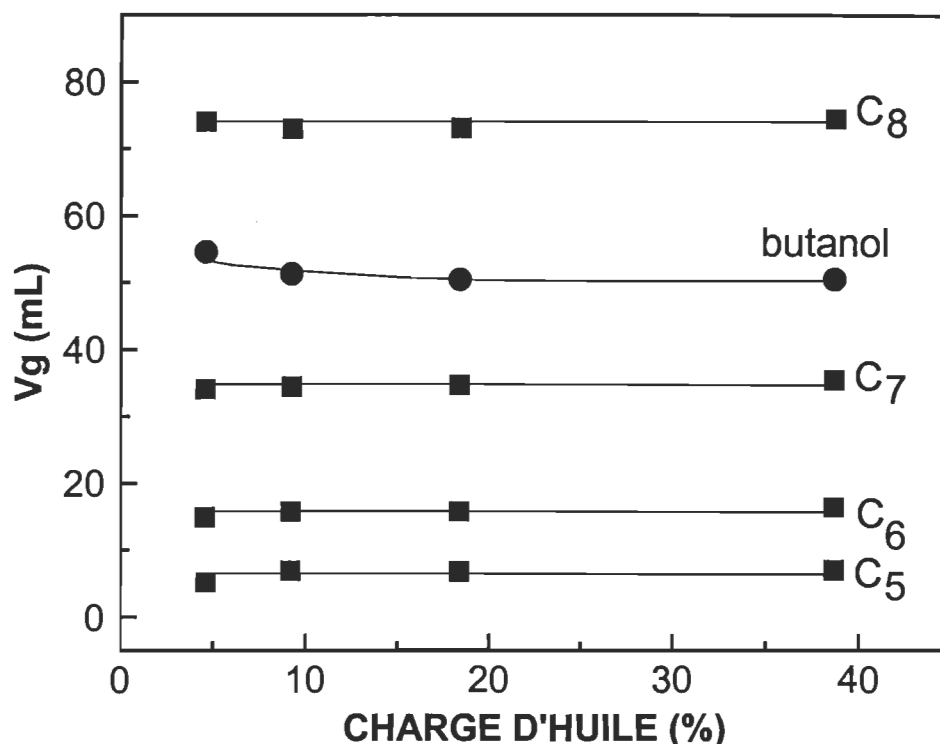


FIGURE 6.8 Volumes spécifiques de rétention des alcanes et le butanol en fonction de la charge d'huile de lin non-oxydée à 100 °C.

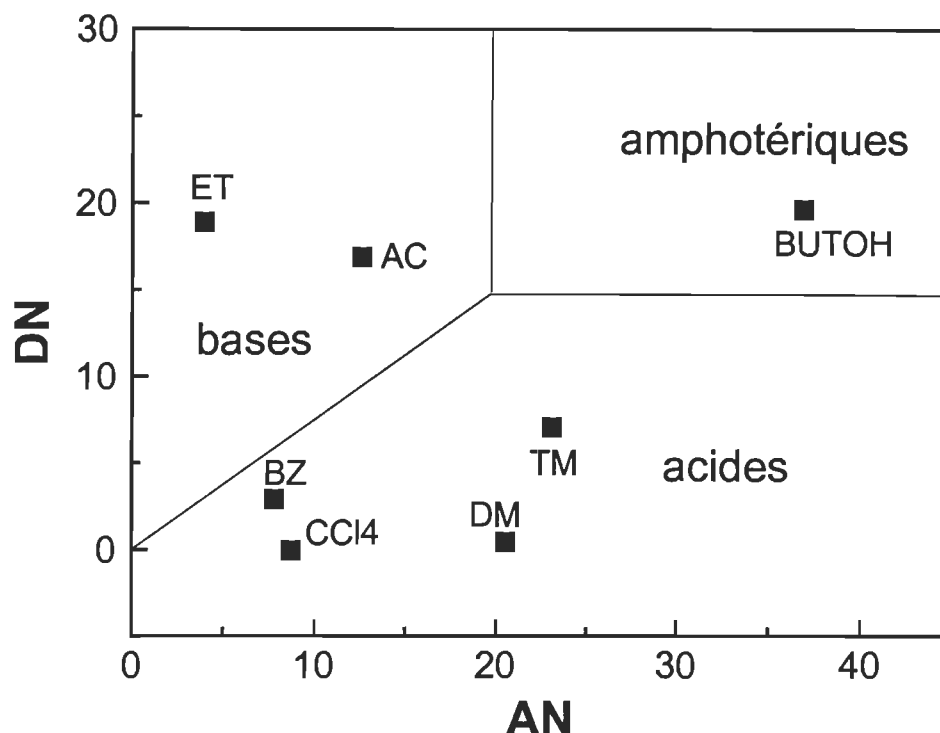
## 6.4.2 Propriétés thermodynamiques des solutions

### 6.4.2.1 Le coefficient d'activité $\Omega$

Dans cette étude, nous avons déterminé le coefficient d'activité en poids ( $\Omega$ ) compte tenu de la polydispersité des huiles de lin et de soya, particulièrement à leur état oxydé. Le coefficient d'activité  $\Omega$  a été donc calculé d'après l'équation 6.22. Le tableau 6.4 montre les  $\Omega$  ainsi obtenus à 100 °C, pour différents solutés, avec les huiles de lin et de soya. Par ailleurs, la figure 6.9 illustre les valeurs pour les constantes du nombre de donneur,  $DN$ , et du nombre d'accepteur,  $AN$ , pour les solutés utilisés ayant un caractère acide ou basique non-négligeable (118,125,126). Afin de déterminer sommairement la capacité des solutés à réagir par des forces dispersives et/ou non-dispersives, les contributions de ces derniers au paramètre de solubilité  $\delta$  ont été utilisées ( $\delta_d$ ,  $\delta_{nd}$ ).

**TABLEAU 6.4 Coefficients d'activité  $\Omega$  à 100 °C pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et de soya.**

HUILE OXYDATION	$\Omega$ à 100 °C			
	lin		soya	
	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>				
<b>Oxygénés</b>				
n-butanol	11,94	7,30	11,73	6,95
Acétone	10,32	7,34	10,16	7,74
Éther diéthylique	6,43	9,77	6,08	8,70
<b>Halogénés</b>				
Dichlorométhane	2,89	3,00	2,83	2,94
Trichlorométhane	1,83	2,13	1,78	2,02
Tétrachlorométhane	2,06	3,54	1,96	3,16
<b>Cycliques</b>				
Cyclohexane	4,99	11,28	4,63	9,49
Benzène	3,80	5,14	3,65	4,79
Toluène	3,54	5,21	3,38	4,80
<b>Alcanes</b>				
n-pentane	8,35	22,89	7,54	17,44
n-hexane	7,06	19,39	6,46	15,32
n-heptane	6,35	17,60	5,84	13,95
n-octane	5,92	17,01	5,39	13,51



**FIGURE 6.9** Nombre d'accepteur et nombre de donneur de différents solutés. ET=éther diéthylique, AC=acétone, BZ=benzène, BUTOH=butanol, DM=dichlorométhane, TM=trichlorométhane, CCl4=tétrachlorométhane.

Généralement le coefficient d'activité en mole ( $\gamma$ ) varie de 1 à 0. Quand le solvant et le soluté se comportent comme une solution idéale (chaleur de mélange nulle),  $\gamma$  prend la valeur de l'unité et l'équation 6.12 devient l'équation 6.11. Dans le cas d'une interaction soluté-solvant non négligeable,  $\gamma$  s'avère moins grand que l'unité. L'interaction soluté-solvant est donc augmentée, à mesure que la valeur de  $\gamma$  s'éloigne de l'unité. Prenant en considération cette variation de  $\gamma$  et selon l'équation 6.22, le coefficient d'activité en poids  $\Omega$  doit varier de  $M_2/M_1$  à 0. Bien que le rapport  $M_2/M_1$  soit indéterminé, l'interaction soluté-solvant (phase stationnaire) demeure prononcée à mesure que les valeurs de  $\Omega$  approchent à 0.

D'après le tableau 6.4, nous constatons que les alcanes (n-alcanes et cyclohexane) présentent une affinité modérée pour les huiles non-oxydées. Pour les n-alcanes, cette affinité augmente avec l'incrément d'un groupe méthylène dans la chaîne. Résultat attendu, considérant que la diminution de la

volatilité et l'incrément des sites réactifs des molécules des solutés favorisent la possible interaction soluté-huile. Ce comportement des alcanes de faible poids moléculaire (nombre de carbones < 10) est typique avec des phases stationnaires apolaires (127). Par ailleurs l'oxydation des huiles génère une diminution drastique de l'affinité entre ces dernières et les alcanes, comme l'indique la forte augmentation des  $\Omega$ . Comme mentionné précédemment, les alcanes peuvent interagir avec les huiles exclusivement par de forces dispersives de London. L'oxydation des huiles semble donc réduire le caractère dispersif de l'huile.

D'autre part, les solutés ayant la plus faible affinité avec les huiles non-oxydées sont le butanol et l'acétone. Comme ces solutés possèdent une capacité prononcée à réagir par des forces non-dispersives ( $\delta_{nd}/\delta_d > 0,8$ ), les huiles non-oxydées semblent donc présenter un caractère plutôt de type dispersif. Toutefois, après l'oxydation des huiles, le butanol et l'acétone augmentent leur affinité par la phase stationnaire. Il existe donc un incrément des sites pouvant réagir par des interactions acide-base dans l'huile à mesure que les huiles s'oxydent.

D'après la figure 6.9, le butanol et l'acétone exhibent une basicité appréciable et similaire. Toutefois, le butanol a une acidité beaucoup plus prononcée. La réduction de  $\Omega$  plus grande pour le butanol suggère donc que les sites de type non-dispersif dans l'huile oxydée, sont préférentiellement basiques. En effet, l'incorporation d'oxygène, un atome riche en électrons, augmente la capacité de l'huile à fournir des paires électroniques nécessaires pour réagir avec les solutés acides et former des complexes acide-base. Les meilleurs solvants pour les huiles oxydées doivent donc présenter un caractère acide.

Pour l'éther diéthylique, un soluté qui réagit préférentiellement par des forces dispersives ( $\delta_{nd}/\delta_d < 0,5$ ), l'affinité avec les huiles non-oxydées est modérée. Comme pour les alcanes, cette affinité est réduite sensiblement après l'oxydation des huiles, quoique la réduction n'est pas autant prononcée. En effet, l'oxydation des huiles triple presque la valeur de  $\Omega$  pour les alcanes, pendant que pour l'éther le  $\Omega$  double. La réduction différente de  $\Omega$  pour les alcanes et l'éther permet donc d'affirmer que ce dernier est capable d'interagir

avec l'huile oxydée par des interactions acide-base. Le caractère basique de l'éther (figure 6.9) suggère que l'oxydation des huiles doit produire non seulement des sites basiques, mais aussi des sites acides.

Par ailleurs, les spectres FTIR obtenus dans le deuxième chapitre, démontrent que l'oxydation des huiles végétales génère des groupements hydroxyles. D'une part, la richesse électronique de l'oxygène produit un caractère basique au groupement hydroxyle. D'autre part, l'hydrogène protoné par l'électronégativité de l'oxygène, est responsable du caractère acide de ce groupement. Le groupement hydroxyle a donc un caractère amphotère, comme montré par l'alcool dans la figure 6.9. Suite à ces considérations, on peut conclure que l'oxydation des huiles de lin et de soya doit augmenter la basicité et l'acidité de ces huiles, quoique les résultats montrent que la basicité des huiles est beaucoup plus augmentée que l'acidité.

Les solutés aromatiques exhibent une bonne affinité avec les huiles, même après l'oxydation, car le benzène et le toluène sont des solutés ayant une contribution dispersive assez prononcée ( $\delta_{nd}/\delta_d < 0,2$ ) de même qu'une légère acidité (figure 6.9). Ces caractéristiques permettent aux solutés aromatiques d'interagir assez fortement avec l'huile non-oxydée par de forces dispersives principalement, et de garder une bonne affinité avec l'huile oxydée en réagissant avec ce dernier aussi par des interactions acide-base.

D'après le tableau 6.4, les solutés halogénés exhibent la plus forte interaction avec les huiles car ces solutés présentent une acidité appréciable et une contribution dispersive importante. Leurs valeurs de  $\Omega$  avec les huiles non-oxydées sont légèrement plus faibles que pour les huiles oxydées. Le tétrachlorométhane, ayant une forte contribution dispersive ( $\delta_{nd}/\delta_d < 0,1$ ) réagit d'une manière très similaire au benzène et au toluène. Toutefois, l'acidité un peu plus forte du tétrachlorométhane, induit une meilleure interaction soluté-huile.

Le dichlorométhane présente un équilibre de forces dispersives et non-dispersives assez intéressante. Avec une contribution dispersive importante ( $\delta_{nd}/\delta_d < 0,5$ ), le dichlorométhane présente aussi une forte acidité. Ces

caractéristiques permettent à ce soluté de bien interagir avec l'huile par des forces dispersives et acide-base, selon le degré d'oxydation de l'huile.

Le trichlorométhane exhibe l'interaction soluté-huile la plus forte à cause d'une bonne contribution dispersive de ce soluté ( $\delta_{nd}/\delta_d < 0,5$ ), et de sa forte acidité. Comparé aux autres solutés halogénés, le trichlorométhane montre des  $\Omega$  plus faibles, même dans le cas des huiles non-oxydées. Considérant que le trichlorométhane présente moins de tendance à réagir par des forces dispersives que les autres solutés halogénés, la plus grande interaction de ce soluté avec les huiles non-oxydées, suggère la présence d'une légère basicité dans l'huile. Cette basicité attribuée aux groupes esters retrouvés dans les molécules des tryglycérides qui constituent les huiles.

L'incorporation d'atomes de chlore dans les alcanes augmente sensiblement l'acidité de ces derniers. La grande électronégativité des atomes de chlore produit un appauvrissement électronique des carbones auxquels ils sont fixés. Ces carbones s'avèrent donc comme des sites capables de recevoir une paire électronique (acide) provenant d'une autre espèce (base). Il semble toutefois que dans le cas du tétrachlorométhane, l'inaccessibilité du carbone limite l'échange électronique (facteur d'encombrement stérique important). Malgré ce fait, les solutés halogénés utilisés s'avèrent comme les meilleurs solvants des huiles, indépendamment du degré d'oxydation et du type d'huile.

Nous avons constaté dans le tableau 6.4 que les huiles de lin et soya exhibent des interactions soluté-huile assez similaires. Toutefois, les coefficients d'activité pour les alcanes sont légèrement plus faibles pour l'huile de soya, particulièrement dans l'état oxydé. Cette différence peut être attribuée à l'absorption moins grande d'oxygène par l'huile de soya oxydée, laquelle se traduit par une réduction moins importante des sites pouvant réagir par de forces dispersives.

Bien que les résultats montrent que, suite à l'oxydation, les sites basiques et acides dans les huiles augmentent, il demeure difficile de quantifier ces changements à partir des coefficients d'activité. Cependant, dans une section postérieure, d'autres paramètres seront utilisés pour quantifier la basicité et l'acidité des huiles.

De plus, l'effet de la température sur le coefficient d'activité sera utilisé pour déterminer le changement enthalpique de mélange,  $\Delta H_m$ . Ce dernier paramètre sera présenté et discuté dans une section ultérieure. Par ailleurs, les valeurs de  $\Omega$  à 80 et 120 °C pour les huiles de lin et de soya sont présentées dans l'annexe B.

#### **6.4.2.2 Le paramètre d'interaction $\chi_{12}$**

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins,  $\chi_{12}$ , a été déterminé à partir de l'équation 6.25. Le tableau 6.5 montre les résultats ainsi obtenus à 100 °C, pour différents solutés, avec les huiles de lin et de soya. Ce paramètre  $\chi_{12}$  est généralement utilisé pour évaluer la miscibilité des polymères. De la même façon que pour le coefficient d'activité  $\Omega$ , le paramètre  $\chi_{12}$  diminue à mesure que l'interaction soluté-huile augmente. Dans le cas où cette interaction est causée par des forces dispersives, des valeurs de  $\chi_{12}$  faibles suggèrent une similarité chimique entre le soluté et l'huile (111). Toutefois, si la contribution des interactions acide-base entre le soluté et l'huile est importante, de faibles valeurs de  $\chi_{12}$  n'impliquent pas une similarité mais plutôt un effet complémentaire entre les deux composés.

Bien que les valeurs de  $\chi_{12}$  sont plus faibles que celles de  $\Omega$ , le comportement de l'interaction soluté-huile, mesurée par ces deux paramètres, est assez similaire. Toutefois, d'après les valeurs de  $\chi_{12}$ , il existe une plus grande interaction entre les solutés aromatiques et les huiles, ce qui rapproche la miscibilité des solutés aromatiques à celle des solutés halogénés, qui eux ont présenté des meilleurs caractéristiques comme solvants des huiles. Par ailleurs, la valeur négative de  $\chi_{12}$  pour le trichlorométhane confirme que ce soluté a la meilleure miscibilité avec les huiles, indépendamment du degré d'oxydation.

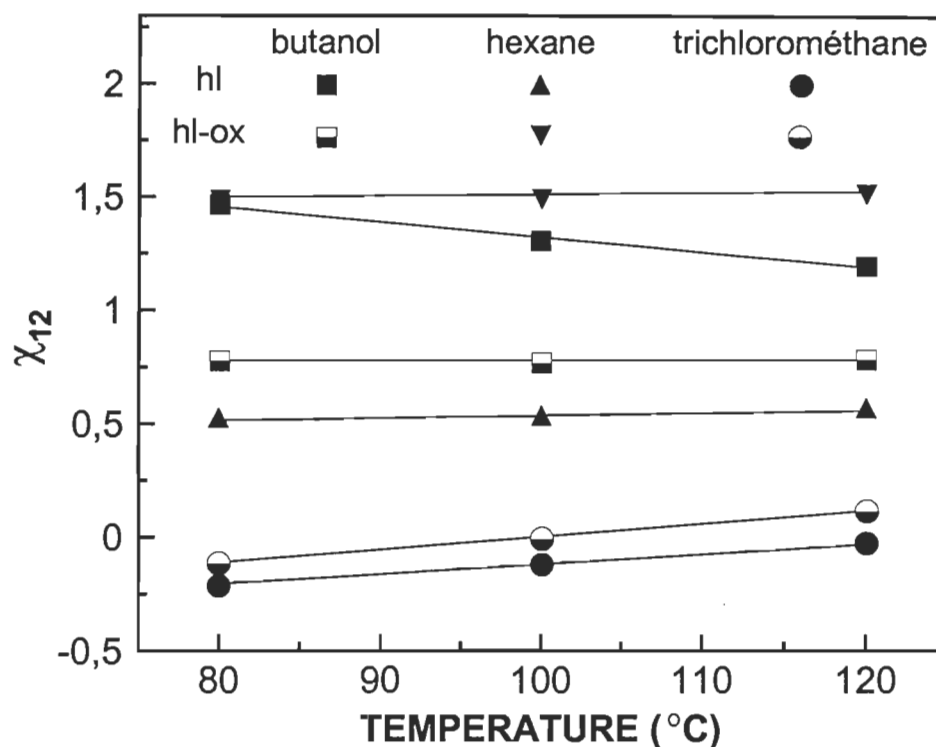
Il est bien établi que les solutions polymériques exhibent deux températures critiques: la basse température critique de solution (LCST) et la haute température critique de solution (UCST) (70). Entre ces deux températures,  $\chi_{12}$  passe par un minimum qui représente le maximum de solubilité du polymère dans le solvant. À partir de la dépendance à la température de  $\chi_{12}$ , le point de miscibilité maximale peut être donc déterminé.



**TABLEAU 6.5** Paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  à 100 °C, pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.

HUILE OXYDATION	$\chi_{12}$ à 100 °C			
	lin		soya	
	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>				
<b>Oxygénés</b>				
n-butanol	1,30	0,77	1,31	0,75
Acétone	1,09	0,72	1,10	0,79
Éther diéthylique	0,50	0,88	0,46	0,79
<b>Halogénés</b>				
Dichlorométhane	0,33	0,34	0,33	0,34
Trichlorométhane	-0,12	-0,01	-0,12	-0,03
Tétrachlorométhane	0,22	0,72	0,19	0,63
<b>Cycliques</b>				
Cyclohexane	0,37	1,15	0,32	1,00
Benzène	0,22	0,48	0,20	0,44
Toluène	0,15	0,50	0,12	0,44
<b>Alcanes</b>				
n-pentane	0,62	1,59	0,54	1,34
n-hexane	0,53	1,50	0,46	1,29
n-heptane	0,48	1,46	0,41	1,25
n-octane	0,44	1,46	0,37	1,26

L'effet de la température sur le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  de divers solutés avec l'huile de lin est illustré à la figure 6.10. L'hexane, comme tous les autres alcanes, présentent une pente assez faible, indépendamment du degré d'oxydation de l'huile. Ce comportement indique que ce type de solutés se trouve dans la région de miscibilité maximale. D'autre part, les solutés halogénés exhibent une pente positive avant et après l'oxydation de l'huile, ce qui suggère que la solubilité de ces solutés est plus prononcée à plus basse température.



**FIGURE 6.10** L'effet de la température sur le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$  de la solution soluté-huile de lin.

D'après la figure 6.10, le butanol et l'huile non-oxydée doivent présenter une miscibilité maximale à des températures plus élevées ( $>120^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, après l'oxydation de l'huile, la solution huile-soluté se retrouve dans la région de température où la solubilité est la plus prononcée (80-120  $^{\circ}\text{C}$ ). Pour les autres solutés, comme les alcanes, la dépendance à la température de  $\chi_{12}$  est assez faible.

Les régions de solubilité maximale pour les solutés et l'huile de soya se retrouvent pratiquement à la même place que celles pour l'huile de lin. Par ailleurs, les valeurs de  $\chi_{12}$  à 80 et 120 °C pour les huiles de lin et de soya sont présentées dans l'annexe B.

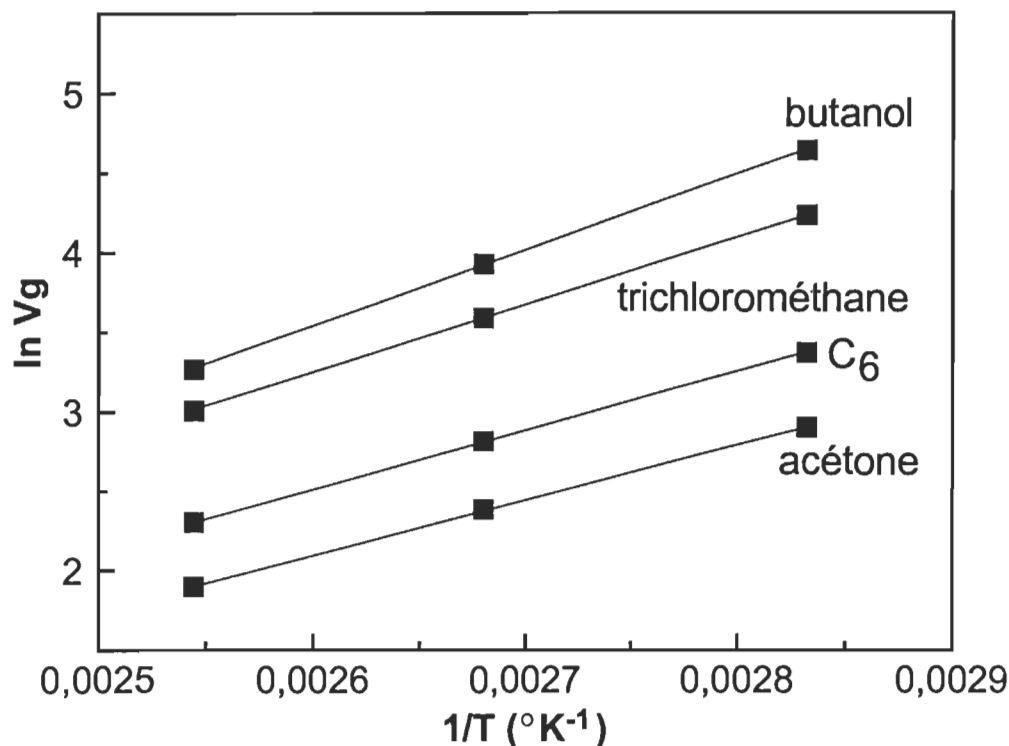
Compte tenu que le coefficient d'activité et le paramètre d'interaction F-H sont calculés à partir des volumes spécifiques de rétention, l'erreur de ces deux paramètres demeure de l'ordre de 3% pour les huiles non oxydées, et de 5% pour les huiles oxydées.

#### **6.4.2.3 Changements thermodynamiques d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie**

##### **6.4.2.3.1 Changements thermodynamiques de solution**

Les changements d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie peuvent être déterminés pour le processus complet de solution, à partir des équations 6.26-6.28. D'après ces équations, les changements thermodynamiques sont déterminés par le passage du soluté, de l'état absorbé dans la phase stationnaire à l'état vapeur dans la phase mobile. Bien que dans le système chromatographique ce processus de solution peut être envisagé dans le sens contraire, la référence générale considère que les solutés subissent une vaporisation plutôt qu'une condensation.

Par ailleurs la figure 6.11 illustre la détermination du changement d'enthalpie,  $\Delta H_s$ , pour plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée. La représentation graphique de  $\ln V_g$  vs  $1/T$  montre une relation linéaire avec une pente qui représente  $\Delta H_s/R$ . Le tableau 6.6 montre les  $\Delta H_s$  calculés à partir les pentes obtenues ( $R^2 > .99$ ). Nous notons à nouveau que la volatilité des solutés est un facteur important car elle affecte sensiblement le changement enthalpique de solution des solutés. Les solutés moins volatils, tels que le butanol et le toluène, présentent les  $\Delta H_s$  plus élevés. D'autre part, les solutés plus volatils exhibent des  $\Delta H_s$  plus faibles.



**FIGURE 6.11 Détermination du changement d'enthalpie de solution de plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée.**

Les résultats obtenus suggèrent que la contribution de la vaporisation au processus de solution (vaporisation+mélange) est importante. Dans ces conditions, l'interaction soluté-huile ne peut être établie qu'à partir des valeurs de  $\Delta H_s$ .

Malgré le fort impact de la volatilité des solutés, nous remarquons que les changements de  $\Delta H_s$ , provoqués par l'oxydation des huiles, présentent certaines similarités avec ceux retrouvés pour les coefficients d'activité. Les alcanes réduisent leur valeur de  $\Delta H_s$  après l'oxydation des huiles. Cette réduction est attribuée à la diminution des sites pouvant agir par des forces dispersives dans l'huile. Par contre, le butanol et l'acétone présentent l'augmentation la plus forte de  $\Delta H_s$ . Les interactions entre ces solutés et l'huile requièrent, après l'oxydation, une plus grande quantité d'énergie pour ramener le soluté de la solution à la phase vapeur. Par ailleurs, les deux huiles végétales exhibent des comportements très similaires, comme le démontre les  $\Delta H_s$  similaires.

**TABLEAU 6.6 Changements d'enthalpie de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.**

HUILE OXYDATION	$\Delta H_s$ (KJ/mole)			
	lin		soya	
	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>				
<b>Oxygénés</b>				
n-butanol	39,47	47,31	39,10	46,79
Acétone	29,17	33,25	29,18	32,16
Éther diéthylique	28,64	30,86	28,26	28,40
<b>Halogénés</b>				
Dichlorométhane	30,67	32,99	30,28	31,29
Trichlorométhane	35,03	34,57	34,27	33,41
Tétrachlorométhane	33,44	36,54	33,11	35,55
<b>Cycliques</b>				
Cyclohexane	32,09	30,52	32,24	30,58
Benzène	33,87	35,03	33,62	34,20
Toluène	38,31	39,10	38,01	38,32
<b>Alcanes</b>				
n-pentane	27,19	26,38	27,06	26,33
n-hexane	31,05	30,48	31,01	30,04
n-heptane	35,18	34,13	35,04	33,93
n-octane	39,31	38,25	39,17	37,81

Le tableau 6.7 montre les changements d'énergie libre,  $\Delta G_s$ , et d'entropie,  $\Delta S_s$ , pour divers solutés, avec l'huile de lin à 100 °C. Comme dans le cas de l'enthalpie, une valeur élevée de  $\Delta G_s$  implique une certaine difficulté à vaporiser le soluté, soit par sa faible pression de vapeur et/ou par une forte interaction soluté-huile. Toutefois, l'énergie libre ne considère pas l'énergie attribuée à la redistribution structurale des molécules de soluté dans la vapeur ( $T\Delta S_s$ ). Compte tenu que cette dernière est généralement proportionnelle à  $\Delta H_s$ , les tendances de  $\Delta G_s$  et de  $\Delta H_s$  sont semblables (équation 6.28).

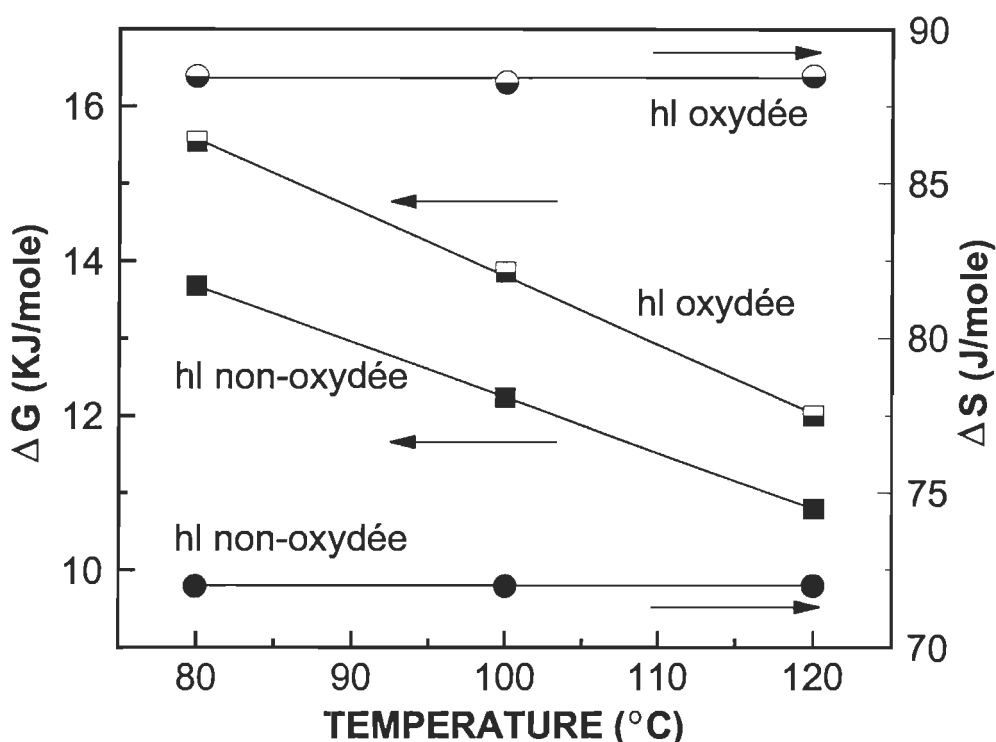
Nous remarquons d'après le tableau 6.7, que le changement d'entropie,  $\Delta S_s$ , est positif pour tous les solutés car le degré de liberté des molécules de soluté est sensiblement augmenté par le passage de l'état absorbé à l'état vapeur. Par ailleurs, l'oxydation de l'huile de lin produit un phénomène très intéressant sur le changement d'entropie. Tous les solutés augmentent leur entropie de solution, indépendamment de leur caractère chimique. Cet effet généralisé implique un arrangement de la matrice de l'huile (phase stationnaire) lorsque celle-ci est oxydée. En effet, l'incorporation d'oxygène dans les molécules d'huile, augmente la cohésion entre ces dernières par la génération de sites oxygénés plus réactifs. Ce phénomène s'accompagne d'une orientation des molécules, qui se traduit finalement par une perte des espaces libres et par le rétrécissement du matériel (128). Cette perte des espaces libres diminue la mobilité des molécules de soluté absorbées et conséquemment ces dernières se retrouvent dans un arrangement plus ordonné. On peut également supposer que la polymérisation de l'huile lors de son oxydation, doit entraver le déplacement des molécules, d'où un système avec encore moins d'entropie.

L'incrément de densité des huiles végétales avec leur oxydation, remarqué expérimentalement et rapporté par la littérature (129), confirme le passage de l'huile à un système plus ordonné. Par ailleurs, l'huile de soya montre des résultats très similaires, ce qui confirme la présence de ce phénomène de réarrangement de l'huile.

**TABLEAU 6.7 Changements d'énergie libre et d'entropie de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 100°C.**

OXYDATION	Huile de lin			
	$\Delta G_s$ (KJ/mole)		$\Delta S_s$ (J/mole)	
	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>				
<b>Oxygénés</b>				
n-butanol	12,18	13,70	73,14	90,06
Acétone	7,37	8,43	58,41	66,52
Éther diéthylique	6,66	5,36	58,91	68,33
<b>Halogénés</b>				
Dichlorométhane	8,89	8,77	58,35	64,90
Trichlorométhane	11,15	10,69	63,98	63,99
Tétrachlorométhane	11,40	9,72	59,07	71,87
<b>Cycliques</b>				
Cyclohexane	10,83	8,30	56,98	59,55
Benzène	11,76	10,82	59,24	64,87
Toluène	14,20	13,00	64,60	69,94
<b>Alcanes</b>				
n-pentane	6,23	3,10	56,18	62,39
n-hexane	8,72	5,59	59,83	66,70
n-heptane	11,09	7,92	64,57	70,23
n-octane	13,36	10,09	69,53	75,46

La figure 6.12 illustre l'effet de la température sur les changements thermodynamiques d'énergie libre et d'entropie du système butanol-huile de lin, avant et après oxydation. Nous constatons que le changement d'entropie n'est pas affecté par la température dans la colonne. Becerra *et al* ont rencontré le même type de comportement lors de la caractérisation thermodynamique de divers polymères (111). D'ailleurs, la variation de  $\Delta S_s$  avec la température est inférieure à 1%, pour tous les solutés, ce qui suggère que le degré de désordre du soluté dans la phase vapeur est indépendant de la température. Les molécules de soluté dans la phase vapeur sont tellement éloignées les une des autres (dilution infinie) que le désordre maximal semble facilement atteint.



**FIGURE 6.12** Effet de la température sur les changements thermodynamiques d'énergie libre et d'entropie pour le butanol.

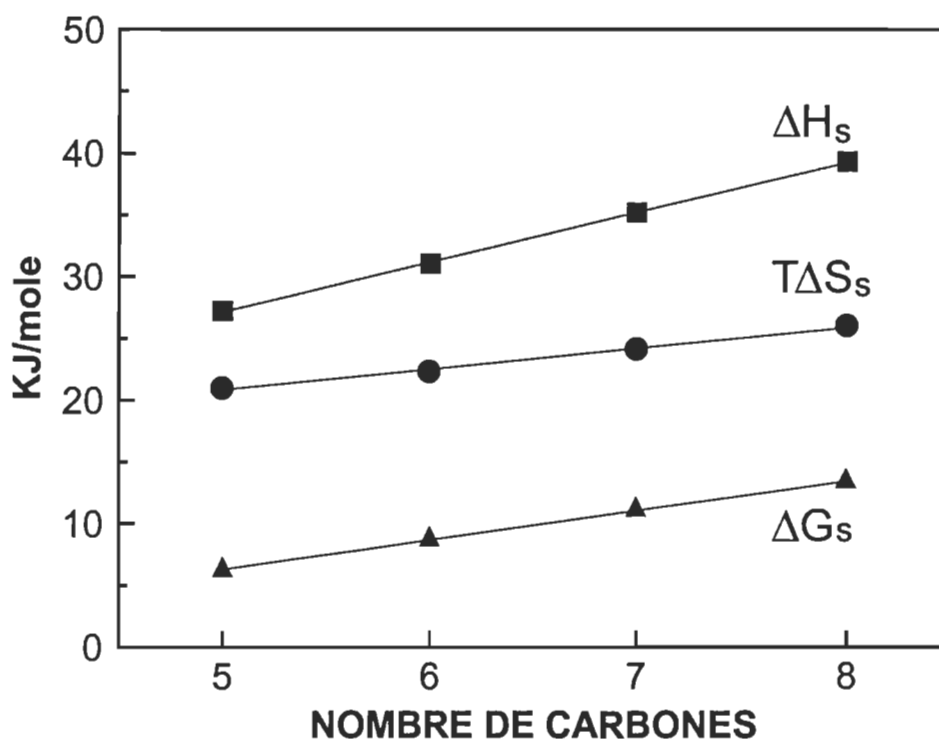
D'autre part, l'énergie libre des solutés est réduite sensiblement quand on augmente la température, comme illustré à la figure 6.12. La volatilité croissante des solutés lorsque la température augmente, facilite la transition des molécules de soluté d'un état absorbé vers l'état vapeur. L'énergie nécessaire à cette transition est donc moins grande et conséquemment les valeurs de  $\Delta G_s$  sont réduites. Pour le butanol, l'oxydation des huiles augmente les  $\Delta G_s$  (figure



6.12), comme montré précédemment au tableau 6.7. Toutefois, à mesure que la température augmente, l'écart de  $\Delta G_s$  entre les deux huiles diminue. Cette diminution est attribuée à la plus grande préférence du butanol pour la phase mobile, lorsque la température augmente.

Les changements thermodynamiques d'énergie libre et d'entropie, à différentes températures, pour les huiles de lin et de soya, sont présentés à l'annexe B.

La figure 6.13 illustre les changements thermodynamiques des alcanes, avec l'huile de lin non-oxydée, à 100 °C. L'incrément d'un groupement méthylène dans la chaîne d'hydrocarbures provoque une augmentation constante du changement d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie. Ce phénomène est bien connu et rapporté dans plusieurs travaux (69,100,111).



**FIGURE 6.13** Changements thermodynamiques pour les alcanes, en fonction du nombre de carbones, à 100 °C.

Dans la figure 6.13, l'entropie est présentée comme  $T\Delta S_s$  afin d'exprimer ce paramètre avec des unités similaires à celles des  $\Delta G_s$  et  $\Delta H_s$ . Compte tenu que les paramètres thermodynamiques de solution sont très sensibles à la volatilité, la diminution de cette dernière par l'incrément du groupe méthylène, s'avère comme la principale responsable de l'augmentation en énergie libre et en enthalpie. Le système a donc besoin de plus d'énergie pour vaporiser une molécule de plus en plus grande, car les sites d'interaction sont plus abondants. Cette interaction peut s'effectuer entre les molécules d'alcanes elles mêmes, ou entre les molécules d'alcanes et d'huile.

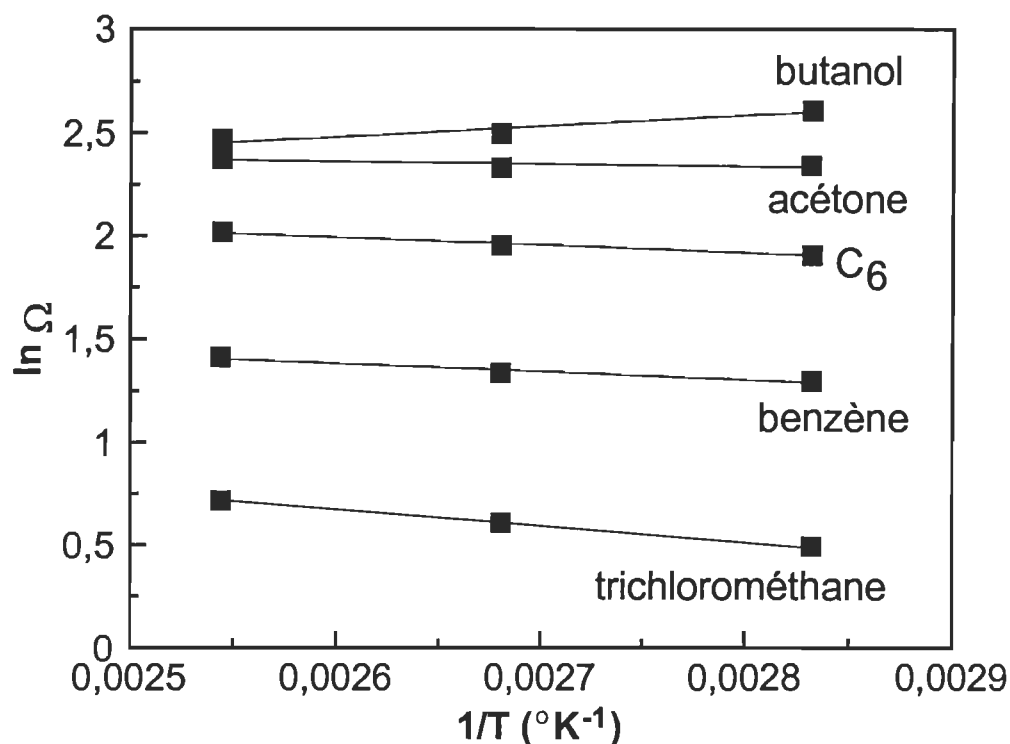
Simultanément, l'incrément de la chaîne des alcanes cause une perte en mobilité des molécules absorbées, qui se traduit par un état absorbé de plus basse entropie.

Bien que les changements thermodynamiques de solution aient permis d'obtenir des informations intéressantes, la caractérisation de l'interaction soluté-huile est révélée plus clairement par la mesure des changements thermodynamiques de mélange, car ces derniers sont indépendants de la volatilité des solutés.

#### 6.4.2.3.2 Changements thermodynamiques de mélange

Le changement enthalpique de mélange,  $\Delta H_m$  est calculé à partir de l'équation 6.30. Dans cette équation, nous pouvons utiliser indistinctement le coefficient d'activité en mole,  $\gamma$ , ou le coefficient d'activité en poids,  $\Omega$ , car ces paramètres sont reliés par une constante ( $M_2/M_1$ ).

La figure 6.14 illustre la détermination de  $\Delta H_m$ , pour plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée. La représentation graphique de  $\ln \Omega$  vs  $1/T$  donne une ligne droite, avec une pente qui représente  $\Delta H_m/R$ . Par ailleurs le tableau 6.8 montre les  $\Delta H_m$  calculés pour divers solutés, à partir des pentes obtenues. La détermination des pentes pour les huiles non-oxydées et oxydées, a présenté des coefficients de détermination supérieurs à 0,95 et 0,90, respectivement.



**FIGURE 6.14 Détermination du changement d'enthalpie de mélange de plusieurs solutés, avec l'huile de lin non-oxydée.**

Le changement enthalpique de mélange est une mesure des interactions entre le soluté et le solvant (huile), et il est défini comme la chaleur dégagée ou fournie par le système afin de solubiliser le soluté dans le solvant. Cette énergie est le résultat de la coupure des certaines liaisons secondaires soluté-soluté et huile-huile pour former de nouvelles liaisons soluté-huile. Les valeurs de  $\Delta H_m$  sont donc un excellent indice de la miscibilité entre le soluté et l'huile.

Tous les solutés présentent de valeurs de  $\Delta H_m$  négatives, à exception du butanol. Ce dernier présente une valeur positive appréciable avec les huiles non-oxydées. Les valeurs négatives de  $\Delta H_m$  indiquent que les solutés, de façon générale, sont de bons solvants des huiles. En effet, plusieurs d'entre eux (i.e. hexane, éther diéthylique, dichlorométhane) sont utilisés couramment pour dissoudre ces huiles.

**TABLEAU 6.8 Changements d'enthalpie de mélange pour différents solutés, avant et après l'oxydation des huiles de lin et soya.**

HUILE OXYDATION	$\Delta H_m$ (KJ/mole)			
	lin		soya	
	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>				
<b>Oxygénés</b>				
n-butanol	6,47	-1,38	6,84	-0,68
Acétone	-1,05	-5,13	-1,06	-4,04
Éther diéthylique	-4,33	-4,67	-3,95	-4,09
<b>Halogénés</b>				
Dichlorométhane	-5,13	-7,46	-4,74	-5,75
Trichlorométhane	-6,70	-8,21	-5,94	-7,22
Tétrachlorométhane	-4,82	-5,95	-4,49	-4,78
<b>Cycliques</b>				
Cyclohexane	-2,44	-0,87	-2,60	-0,94
Benzène	-3,22	-4,38	-2,97	-3,55
Toluène	-3,59	-4,39	-3,30	-3,60
<b>Alcanes</b>				
n-pentane	-3,82	-3,01	-3,69	-2,96
n-hexane	-3,14	-2,57	-3,10	-2,13
n-heptane	-2,74	-1,69	-2,60	-1,49
n-octane	-2,43	-1,37	-2,29	-0,93

Comme observé antérieurement, le butanol est le soluté avec la plus faible affinité pour l'huile non-oxydée. Cette affinité est toutefois fortement augmentée après l'oxydation. D'ailleurs, les solutés oxygénés de même que les solvants halogénés et aromatiques, augmentent leur affinité pour l'huile, après oxydation. Ce résultat est sensiblement différent de celui obtenu à partir du coefficient d'activité et du paramètre d'interaction Flory-Huggins. Bien que le calcul de ces deux paramètres évite la détermination du poids moléculaire de l'huile, ce dernier définit la limite supérieure de leurs valeurs. Pour le système utilisé dans cette étude, la phase stationnaire change de poids moléculaire, suite à son oxydation. Dans ce cas, la comparaison entre les interactions soluté-huile, avant et après l'oxydation, est plus claire si on utilise les valeurs de  $\Delta H_m$ .

D'après le tableau 6.8, les valeurs de  $\Delta H_m$  sont plus sensibles à la basicité générée par l'oxydation de l'huile. Tous les solutés qui exhibent une certaine acidité, augmentent donc leur affinité après l'oxydation de l'huile. D'ailleurs, l'huile de lin oxydée par rapport à celle de soya, présente des valeurs plus négatives pour les solutés acides à cause d'une fixation d'oxygène plus grande.

Comme pour les autres paramètres déterminés, les solutés halogénés présentent une miscibilité élevée avec les huiles, indépendamment de leur degré d'oxydation. La valeur de  $\Delta H_m$  la plus négative est obtenue par le soluté halogéné le plus acide, soit le trichlorométhane. Ce soluté présente donc les meilleures caractéristiques comme solvant des huiles non-oxydées et oxydées.

Contrairement aux autres solutés, les alcanes présentent une diminution des  $\Delta H_m$  (valeurs moins négatives) avec l'oxydation des huiles. Nous constatons également que l'ajout d'un groupe méthylène entrave le processus de solvation des alcanes. D'après ces résultats, il semblerait que la perte en mobilité des molécules d'alcanes, par l'ajout d'un groupement méthylène, nuit sensiblement à la capacité de contact soluté-huile et conséquemment à la miscibilité. Par ailleurs, les mesures du coefficient d'activité et du paramètre d'interaction Flory-Huggins, ont montré auparavant que les alcanes augmentent leur affinité avec l'huile, à mesure que la longueur de chaîne augmente.

King *et al* ont obtenu ce même type de différences entre les  $\Delta H_m$  et les coefficients d'activité, pour certains alcanes (i.e hexane, heptane) avec l'huile de soya (55). Cette différence des résultats peut être attribué à deux facteurs. Premièrement, le coefficient d'activité et le paramètre d'interaction Flory-Huggins semblent être plus sensibles à la volatilité des solutés. De bons solvants des huiles ayant une forte volatilité, comme l'éther, sont donc pénalisés par ces paramètres. Deuxièmement, le poids moléculaire du soluté,  $M_1$ , affecte aussi la valeur limite supérieure du coefficient d'activité et du paramètre d'interaction Flory-Huggins. Pour le coefficient d'activité  $\chi_{12}$ , la limite supérieure est définie par le rapport  $M_2/M_1$ , et pour le paramètre d'interaction  $\chi_{12}$ , la limite supérieure est définie par  $\ln[v_2 M_2 / v_1 M_1] - 1$  (voir équation 6.22-6.24). Pour comparer des valeurs de  $\Omega$  et  $\chi_{12}$ , il est donc préférable d'avoir un rapport  $M_2/M_1$  presque constant. Dans ces conditions, les  $\Delta H_m$  sont plus adéquats pour déterminer l'effet de l'ajout d'un groupe méthylène dans la chaîne des alcanes.

En accord avec nos résultats précédents, le tableau 6.8 montre que les huiles de soya et de lin présentent des  $\Delta H_m$  similaires.

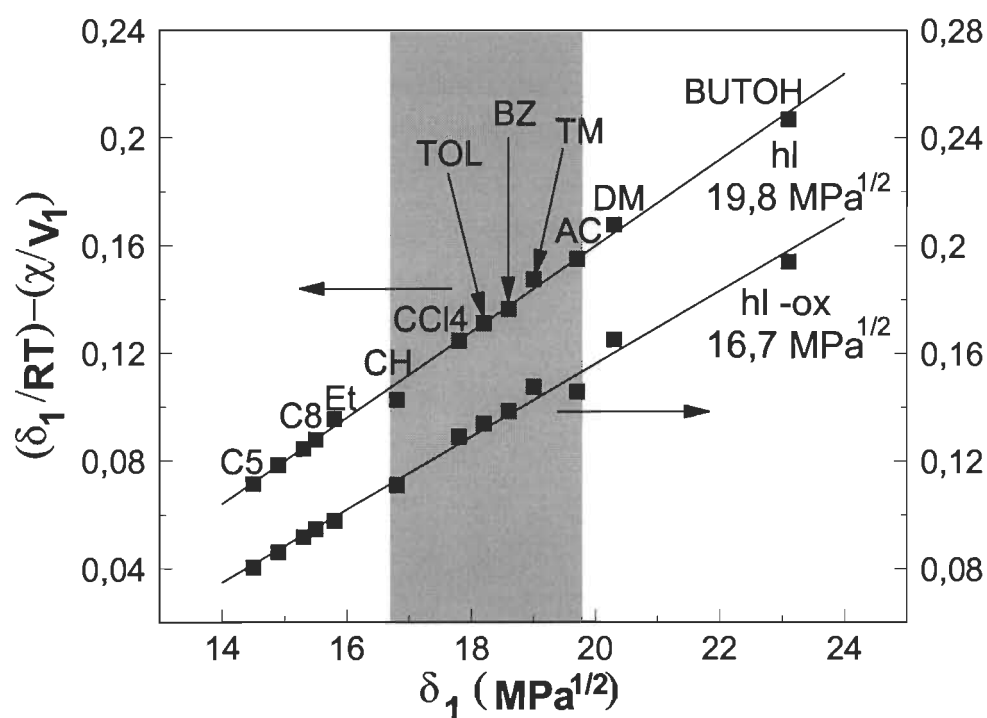
Pour la détermination des  $\Delta G_m$ , il est nécessaire d'utiliser le coefficient d'activité en mole. Dans ce cas, l'utilisation de  $\Omega$  est inadéquate, compte tenu que la constante ( $M_2/M_1$ ), que relie les deux coefficients d'activité, affecte sensiblement la détermination des  $\Delta G_m$  (équation 6.29). Pour cette raison, les  $\Delta G_m$ , et les  $\Delta S_m$  n'ont pas été calculés.

#### **6.4.2.4 Paramètre de solubilité de Hildebrand**

La miscibilité des solutés dans l'huile peut aussi être caractérisée à l'aide du paramètre de solubilité. Comme mentionné précédemment, le paramètre de solubilité est une mesure des forces intermoléculaires exercées dans des substances liquides et solides. Pour que deux substances soient miscibles, l'énergie interne par unité de volume de ces substances, doit être similaire. Dans cette étude le paramètre de solubilité,  $\delta$ , a été déterminé à partir de la méthode proposée par DiPaola-Baranyi (équation 6.35).

Compte tenu que les valeurs du paramètre de solubilité des solutés,  $\delta_1$ , sont rapportées à 25 °C, tous les autres paramètres impliqués dans l'équation 6.35, doivent être référés à cette température. Les résultats précédents ont montré que le paramètre  $\chi_{12}$  est linéairement dépendant de la température, dans la région étudiée. Les valeurs de  $\chi_{12}$  à 25 °C, ont donc été calculés par extrapolation. D'après Farooque *et al*, cette extrapolation est adéquate, compte tenu de la courbure assez douce de la relation entre  $\chi_{12}$  et la température (130).

Le paramètre de solubilité de l'huile,  $\delta_2$ , est calculé à partir la pente de la droite obtenue par la représentation graphique du terme gauche de l'équation 6.35 vs  $\delta_1$ . La figure 6.15 illustre cette détermination pour l'huile de lin. Nous constatons que la pente augmente avec l'oxydation de l'huile.



**FIGURE 6.15** Détermination du paramètre de solubilité pour l'huile de lin à 25 °C. TOL=toluène, AC=acétone, BZ=benzène, BUTOH=butanol, CH=cyclohexane, ET=éther diéthylique DM=dichlorométhane, TM=trichlorométhane, CCl4=tétrachlorométhane.

Les valeurs du paramètre de solubilité pour l'huile non-oxydée et oxydée sont respectivement de 16,7 et 19,8  $\text{Mpa}^{1/2}$ . L'incorporation chimique de l'oxygène dans l'huile, augmente donc les forces intermoléculaires de cette dernière. Cette augmentation, d'après les résultats antérieurs, est principalement attribuée à des interactions acide-base entre les molécules d'huile.

La partie ombrée dans la figure 6.15 représente la région de transition de l'huile de lin (16,7-19,8). D'après la définition originale de  $\delta$ , les solutés proches ou situés dans la partie ombrée sont les meilleurs solvants des huiles. À l'état non-oxydée, les solutés tels que le éther diéthylique, le cyclohexane et le tétrachlorométhane de carbone, sont donc les meilleurs pour solubiliser l'huile. D'autre part, le trichlorométhane, l'acétone et le dichlorométhane semblent être les plus miscibles avec l'huile oxydée. D'ailleurs, les valeurs de  $\delta$ , pour l'huile de soya non-oxydée et oxydée ont été respectivement de 16,2 et 19,1  $\text{Mpa}^{1/2}$ . Les valeurs plus élevées pour l'huile de lin peuvent être attribuées à la fixation plus grande d'oxygène dans cette huile. Par ailleurs, le coefficient de détermination pour les pentes calculées indique une bonne fiabilité de la méthode ( $R^2 > 0,98$ ).

Le travail de Price démontre que la méthode de DiPaola-Baranayi peut être utilisé pour séparer la contribution dispersive ( $\delta_d$ ) et acide-base ( $\delta_{ab}$ ) du paramètre de solubilité de divers polymères (116). Dans le travail de Price, les alcanes forment une ligne de base, avec une pente qui permet l'obtention de  $\delta_d$ . Les solutés qui réagissaient avec le polymère par des interactions acide-base, montraient des valeurs au dessus cette ligne de référence. Ces valeurs forment une autre ligne droite avec une pente supérieure à celle de la ligne de référence. Finalement, le  $\delta_{ab}$  est déterminé à partir de la différence des pentes.

Dans cette étude, nous avons constaté que tous les solutés se situent assez près de la ligne de référence. Les solutés pouvant réagir par des forces non-dispersives ne présentent donc pas une différence significative par rapport à leur alcane de référence. Ce phénomène, remarqué également par Farooque, ne permet pas de déterminer  $\delta_d$  et  $\delta_{ab}$  à partir de mesures chromatographiques (130). Cette détermination des contributions, d'après le travail de Price, est possible si la phase stationnaire exhibe une grande abondance de sites pouvant réagir par des interactions acide-base. Bien que l'oxydation de l'huile



augmente le nombre de ces sites, cette augmentation n'est pas suffisante pour détecter les dites contributions par la méthode chromatographique. Par ailleurs, la méthode de Papirer (120) pour quantifier la basicité et l'acidité des polymères s'avère aussi inapplicable, car cette méthode se base sur le même type de différences entre les solutés et leurs alcanes de référence.

## 6.5 CONCLUSIONS

La chromatographie inverse nous a permis de démontrer que le système soluté-huile se comporte comme une solution. Les solutés montrent donc une adsorption négligeable sur la surface de l'huile. Conséquemment, la rétention est exclusivement gouvernée par l'absorption des solutés en volume ("bulk") dans les huiles, avant ou après oxydation. Bien que les huiles ont présentée une oxydation maximale, la réticulation provoquée par cette dernière, n'a pas été assez prononcée pour entraver l'absorption en volume et favoriser l'adsorption en surface.

Par ailleurs, nous avons constaté que la volatilité des solutés, définie en grande partie la partition de ces derniers dans les deux phases du système chromatographique. Les solutés les plus volatils (i.e. pentane et éther), ont une préférence plus marquée pour la phase mobile, pendant que les solutés les moins volatils (i.e. butanol, toluène), exhibent une préférence plus prononcée pour la phase stationnaire (huile). Afin de quantifier l'interaction soluté-huile, nous avons déterminé des paramètres moins sensibles à la volatilité.

À l'aide des paramètres thermodynamiques, tels que le coefficient d'activité, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, le changement enthalpique de mélange et le paramètre de solubilité de Hildebrand, nous avons démontré que les solutés ayant un caractère acide réagissaient plus facilement avec les huiles. D'ailleurs, le soluté le plus acide, soit le trichlorométhane, s'est avéré le meilleur solvant des huiles, indépendamment de leur degré d'oxydation. Ces solutés acides, d'après les changements d'enthalpie de mélange, augmentent leur interaction avec les huiles après l'oxydation. Les huiles présentent donc une certaine basicité, qui est sensiblement augmentée par leur oxydation. De plus l'oxydation des huiles produit donc une réduction des sites ayant un caractère dispersif dans l'huile.

Contrairement aux solutés acides, les alcanes réduisent leur affinité lorsque l'huile est oxydée. Considérant que ces solutés peuvent interagir avec les huiles exclusivement par des forces dispersives de London, l'oxydation produit donc une réduction des sites ayant un caractère dispersif dans l'huile.

D'autre part, la cellulose a un caractère amphotère (capacité de réagir autant avec les acides qu'avec les bases), à cause de ses groupements hydroxyles. L'augmentation de la basicité de l'huile par l'oxydation, augmente donc les champs d'interaction acide-base entre l'huile et la cellulose. On peut donc supposer que l'oxydation des huiles se traduit par une adhérence huile-cellulose plus forte, et que celle-ci est responsable des problèmes de faible désencrabilité des vieux papiers imprimés avec des encres à base d'huile.

On a également démontré que la hausse de la basicité génère aussi une augmentation de la cohésion entre les molécules d'huile. En effet, la présence de sites acides dans l'huile, attribués aux groupements hydroxyles formés durant l'oxydation, permet aux molécules d'huile d'interagir entre elles par des interactions acide-base. Cette augmentation de la cohésion est accompagnée par une orientation accrue des molécules, qui se traduit finalement par une perte des espaces libres et d'un rétrécissement de l'huile.

Parmi tous les paramètres utilisés, le changement enthalpique de mélange s'est avéré l'indice le plus adéquat pour évaluer l'impact de l'oxydation sur l'interaction soluté-huile. Ce paramètre s'avère le moins sensible au changement de poids moléculaire, qui se produit durant l'oxydation des huiles.

Bien que l'oxydation favorise la miscibilité entre l'huile et les solutés à caractère acide, la polymérisation qui l'accompagne, nuit au processus de solvation. La faible miscibilité souvent retrouvée pour les huiles oxydées n'est pas donc le résultat de l'oxydation elle-même, mais plutôt de la polymérisation.

## CHAPITRE VII

### CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons établi au cours de ce travail, que les véhicules des encres à base d'huile sont susceptibles d'être oxydés. Bien que nous n'ayons pas fait d'expériences de désencrage, nos résultats suggèrent fortement que le processus d'oxydation est responsable de la faible désencrabilité que présentent les encres à base d'huile, quand elles sont significativement vieilles.

La fixation chimique de l'oxygène dépend fortement de la structure chimique des composés qui constituent la fraction huileuse des encres. Il a été démontré par divers techniques analytiques, que l'insaturation détermine en grande partie la réactivité des huiles. Les huiles avec une faible insaturation, telles que les huiles minérales, sont relativement inertes. D'autre part, les huiles à caractère insaturé, telles que les huiles végétales, présentent une absorption d'oxygène appréciable. Par ailleurs, l'analyse en spectroscopie infrarouge (FTIR) sur les huiles oxydées a montré que l'oxygène absorbé était sous forme de groupements hydroxyles, carbonyles, carboxyles, esters et éthers. Ces deux derniers, provoquent la polymérisation de l'huile pour former un réseau réticulé tridimensionnel, responsable de la gélification ou de la solidification des huiles.

La vitesse et l'ampleur des oxydations des huiles végétales a été déterminée à l'aide de la chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC) et de la thermogravimétrie isotherme (TG). Ces deux méthodes dynamiques offrent des avantages certains lorsqu'on veut suivre les changements physico-chimiques qui accompagnent le processus d'oxydation des huiles. Nous avons remarqué que les courbes d'oxydation des huiles végétales présentent la forme sigmoïdale, caractéristique des procédés auto-catalytiques. Ces oxydations auto-catalytiques montrent trois étapes bien définies. Dans l'étape d'induction, il y a d'abord une faible fixation chimique de l'oxygène, due à la formation des hydroperoxydes. Après la période d'induction, la présence appréciable de radicaux libres, formés par la décomposition des hydroperoxydes, accélère sensiblement l'absorption d'oxygène. On a observé que cette absorption se produisait à une vitesse pratiquement constante. À la troisième étape, la vitesse

d'oxydation est réduite par l'épuisement des sites réactifs dans les huiles, puis devient nulle.

À partir des différentes étapes retrouvées lors de l'oxydation des huiles, divers paramètres (i.e.  $t_{ind}$ ,  $t_{ox}$ ,  $V_{mox}$ ) ont été déterminés afin de définir et de comparer l'évolution de ces oxydations sous diverses conditions. L'impact de plusieurs facteurs, tels que la température, la concentration d'oxygène, et l'humidité, sur l'oxydation des huiles végétales, ont été établis. Parmi ces facteurs, on a trouvé que la température avait le plus fort impact sur les oxydations des huiles. Le processus d'oxydation est accéléré considérablement par une faible augmentation de la température. D'ailleurs, l'oxydation de plusieurs encres commerciales à base d'huile a présenté un comportement similaire à celui des huiles végétales. Toutefois, certaines différences d'échelle, attribuées à la présence de matériaux autres que les huiles dans les encres, ont été retrouvées.

Nous avons également constaté que la cinétique globale des oxydations des huiles et des encres, est gouvernée par la lenteur des réactions d'initiation. Compte tenu que les réactions d'initiation se réalisent dans l'étape d'induction, cette dernière est l'étape critique à contrôler afin de réduire ou de retarder l'oxydation des encres à base d'huile. Pour ce faire, nous avons proposé dans ce travail, d'utiliser des antioxydants pour inhiber l'autoxydation des encres. Il a été démontré que l'addition d'antioxydants augmente sensiblement la période d'induction. Les résultats obtenus montrent que cette approche préventive, représente une solution pratique au problème de faible désencrabilité, associé à l'oxydation des encres à base d'huile.

Finalement, l'analyse thermodynamique par IGC, a permis de démontrer que le système huile-soluté se comporte comme une solution, indépendamment du degré d'oxydation des huiles. Plusieurs paramètres thermodynamiques, tels que le coefficient d'activité, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, le changement enthalpique de mélange et le paramètre de solubilité de Hildebrand, ont démontré que les solutés ayant un caractère acide présentaient un pouvoir de solubilisation plus élevé avec les huiles (i.e. les solutés halogénés et les aromatiques). On a également observé que les huiles ont une certaine basicité, qui est sensiblement augmentée par une oxydation.

À partir de cette étude thermodynamique, nous proposons que la liaison huile-cellulose est renforcée par l'oxydation des huiles. Compte tenu du caractère amphotère de la cellulose, l'augmentation de la basicité de l'huile par l'oxydation, augmente les champs d'interaction acide-base entre l'huile et la cellulose.

### **Travaux futurs**

Considérant les résultats obtenus, plusieurs études peuvent être proposées afin d'appliquer les concepts développés au cours de ce travail:

- 1) Réaliser des essais d'impression et du désencrage en utilisant des encres à base d'huile, contenant des antioxydants.
- 2) Réaliser une étude plus détaillée sur la polymérisation des huiles utilisées couramment dans les encres et déterminer la contribution de la solidification ou gélification au problème de faible décrochage.
- 3) Modifier la chimie et la mécanique de désencrage pour optimiser le décrochage des encres vieilles.
- 4) Dans le contexte de la proposition précédente; utiliser des agents tensioactifs à caractère halogéné ou aromatique afin d'augmenter l'absorption de ces produits par les couches d'encre (à base d'huile) et faciliter ainsi l'opération de désencrage.

## BIBLIOGRAPHIE

1. SETTLER, H., "Special Problems in the Removal of Printing Ink from Used Paper", *Wochenbl. Papierfabr.*, 107(2):866-875 (1979).
2. ORTNER, H., "A High-Consistency Deinking System", *Tappi J.*, 63(10):83-86 (1980).
3. SAURET, G., et BERNARD, E., "Cinétique de la Désencrabilité du Papier Journal Imprimé en Offset: Influence des Encres", 33ieme Congrès de l'Association Technique de l'Industrie Papetière. Grenoble, France (1980).
4. LARSSON, L.O., et BUSK, H., "Must it be Difficult to Remove Ink from Old Newspapers?", *Wochenbl. Papierfabr.*, 113(16):573-577 (1985).
5. FRANK, E., "Influence of Different Printing Colour Compositions on Deinking Results", *Wochenbl. Papierfabr.*, 118(20):819-821 (1991).
6. FUCHS, B., LINDQVIST, U., et WALSTRÖM, E., "Vegetable Oil Based News Inks and their Printability Properties and Deinking", *Proceedings of the Technical Association of the Graphics Arts, Rochester*, 433-463 (1991).
7. GROSSMAN, H., PHAN-TRI, D., et HANECKER, E., "Aging on the Deinkability of Offset Printed Waste Paper", *Wochenbl. Papierfabr.*, 120(5):172-178 (1992).
8. BLECHSMIDT, J., KNITTEL, A., et STRUNZ, A.-M., "Ink Removal Levels in Newspaper Deinking", *Wochenbl. Papierfabr.*, 121(19):783-789 (1993).
9. JINNOUCHI, S., KOSHITSUKA, T., et KIMURA, A., "Effect of Aging Period on Deinking Properties of Recent ONP", *Japan Tappi J.*, 46(11):20-26 (1993).
10. ROSINSKI, J., "Aging and Deinking of Soy Printed Newsprint", *Prog. in Paper Recycl.*, 4(3):55-62 (1995).
11. RAO, R., et Kuys, K., "Deinkability of Aged Paper", *APPITA'95*, 601-608 (1995).
12. SJÖSTRÖM, L., et CALMELL, A., "Detachment of Printing Ink From Different Types of Fibres", 3rd Research Forum on Recycling, 1-7 (1995).
13. ASPLER, J., SUI, O., et ZANG, Y.-H., "Bonding Between Vegetable Oil Inks and Cellulose", *Proceedings of the Technical Association of the Graphics Arts, Paris, Vol. 2* (1995).

14. DURCHON, P., "Photogravure et Impression Offset : Techniques et Méthodes, Nouvelles Applications de l'Electronique", Ch. 23, (1988).
15. BRUNO, M., et WALKER, W., dans Pulp & Paper Chem. and Chem. Technol., Ch. 23: 2239 (1983).
16. FORESTIER, H., "Encres d'Imprimerie, Evolution, Formulation et Emploi", ATIP, 25 (1):13-19 (1971).
17. MARTIN, G., "The Drying of Letterpress and Offset Inks", Newspaper Techniques, 14:16-21 (1973).
18. KÜBLER, R., "Spécifications des Encres d'Impression Offset.", Das Papier, 38 (10A):V82-V85 (1984).
19. FLICK, E., "Printing Inks Formulations", Noyes Publications, (1985).
20. DELAHAYE, N., SAITER, J.M., LIZIARD, M., et PODGORSKI, L., "Alkyd-Based Thermosetting Resins: Influences of Temperature and UV Radiation on Curing Kinetics", J. Coatings Technology, 67(844):67-70 (1995).
21. SCOTT, J.T., et SOUCEK, D.M., "Novel Inorganic/Organic Coatings Based on Linseed Oil and Sunflower Oil with Sol-Gel Precursors" J. Coatings Technology, 68(854):73-81 (1996).
22. LABUZA, T.P., "Kinetics of Lipid Oxidation in Foods", CRC Critical Reviews in Food Technology, 2:355-404 (1971).
23. APPLEWHITE, T.H., "Fats and Fatty Oils", dans "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 9., J. Wiley and Sons, NY, 804 (1980).
24. LEACH, R.R., et PIERCE, R.J., Editors, "The Printing Ink Manual", 5th Ed., Blue Print Books, London, 390-399 (1993).
25. SWARAJ, P., "Surface Coatings. Science and Technology", Wiley-Interscience Publication, Chs. 2, 6 (1985).
26. NIXON, A.C., "Autoxidation and Antioxidants of Petroleum" Ch. 17 in "Autoxidation and Antioxidants", Vol. II., W.O. Lundberg (Ed.), John Wiley and Sons, NY, 696-856 (1962).
27. BOLLAND, J.L., "Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate", Proc. Roy. Soc., A186:218-236 (1946).
28. BATEMAN, L., "Olefin Oxidation", Quat. Rev., 8:147-168 (1954).
29. O'NEILL, L.A., "Some Recent Studies on The Autoxidation of Drying Oils", Chemistry and Industry, April:384-387 (1954).

30. MALONEY, F., LABUZA, P.T., WALLACE, D.H., et KAREL, M., "Autoxidation of Methyl Linoleate in Freeze-Dried Model Systems", *Journal of Food Science*, 31:878-884 (1966).
31. WEXLER, H., "Polymerization of Drying Oils", *Chem. Rev.*, 64(6):591-611 (1964).
32. ELM, A.C., "Deterioration of Dried Oil Films", *Ind. Eng. Chem.*, 41(2):319-324 (1949).
33. BOLLEY, D.S., "Synthetic Drying Oils", *Ind. Eng. Chem.*, 41(2):287-294 (1949).
34. HESS, P.S., et O'HARE, G.A., "Comparative Bulk Oxidation of Drying and Non Drying Oils", *Official Diggest of the Federation of Paint & Varnish Production Clubs*, 314:144-157 (1951).
35. CHIPAULT, J.R., et McMEANS, E., "Studies on Oxidized Films of Trilinolein and Trinolenin", *Official Diggest of the Federation of Paint & Varnish Production Clubs*, 354:548-553 (1954).
36. HARTSHOR, N. "Time-Elapse Infrared Spectroscopic Investigation of Alkyd and Linseed Oil Cure", *J. Coatings Technology*, 54(587):53-61 (1982).
37. FALLA, N., "Linoleic Based Coatings: A Study of the Dry Film Structure", *J. Coatings Technology*, 64(815):55-60 (1992).
38. BISSET, D.E., GOODACRE, C., IDLE, H.A., LEACH, R.H., et WILLIAMS, C.H., Editors, "The Printing Ink Manual", 3th Ed., Northwood Book, London, 386-391 (1979).
39. HESS, P.S., et O'HARE, G.A., "Oxidation of Linseed Oil-Temperature Effects", *Ind. Eng. Chem.*, 42(7):1424-1431 (1950).
40. HESS, P.S., et O'HARE, G.A., "Synthetic Fatty Acid Triglycerides and Natural Drying Oils - Film Studies", *Ind. Eng. Chem.*, 44(10):2424-2428 (1954).
41. JARVI, P.K., LEE, G.D., ERICKSON, D.R. et BUTKUS, E.A., "Determination of the Extent of Rancidity of Soybean Oil by Gas Chromatography, Compared with Peroxide Value", *JAOCS*, 48:121-124 (1971).
42. FRANK, J., GEIL, J.V., et FREASO, R. "Automatic Determination of Oxidation Stability of Oil and Fatty Products", *Food Technology*, 36(6):71-76 (1982).



43. HANCOCK, R.A., LEEVES, N.J., et NICKS, P.F., "Studies in Autoxidation. Part I. The Autoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters", *Prog. Org. Coat.*, 17:321-336 (1989).
44. SKOOG, L., et LEARY, J., "Principles of Instrumental Analysis", Fourth Edition, Saunders College Publishing (1992).
45. SILVERSTEIN, R., et BASSLER, C., "Identification Spectrométrique des Composés Organiques", Masson et Cie, Ch. 3, Paris (1968).
46. ROUESSAC, F., et ROUESSAC, A., "L'analyse Chimique; Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes", Edition Masson, Paris (1992).
47. DORRIS, G. M., DAGENAIS, M., DOUEK, M., BOEGH, K., et ALLEN, J., "Use of Distilled Tall Oil as a Flotation Collector in Deinking Mills", *Pulp & Paper Canada*, 98(12):137-144 (1997).
48. URBAN, M.W., et SALAZAR-ROJAS, E.M., "Probing Organic-Inorganic Interactions and Curing Processes in Coatings by Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28:1593-1613 (1990).
49. MUELLER, E. R., et SMITH, C. D., "Effect of Driers on Linseed Oil Varnish Films", *Ind. Eng. Chem.*, 49(2):210-219 (1957).
50. NICHOLLS, R.V.V. et HOFFMAN, W.H., "An Infrared Spectrophotometric Investigation Of the Autoxidation of Drying Oil Films", *Official Diggest of the Federation of Paint & Varnish Production Clubs*, 245-260, April (1952).
51. CRECELIUS, S.B., KAGARISE, R.E., et ALEXANDER, A.L., "Drying Oil Oxidation Mechanism, Film Formation, and Degradation", *Ind. Eng. Chem.*, 47(8):1643-1649 (1955).
52. VOLLHARDT, K.P.C., et SCHORE, N.E. "Organic Chemistry", Second Edition, Ch. 20, W. H. freeman and Company, New York (1994).
53. Gouvernement de Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune, "Détermination des Acides Gras et Résiniques par Chromatographie en phase Gazeuse Couplée à un Spectromètre de Masse après Derivation avec BSTFA", *MENVIQ. 88.01/414 - Aci. R. 1.3* (1994).
54. CLARKE, H.; HAYNES, B., "Handbook of Organic Analysis. Qualitative and Quantitative", Ch. 3, Edward Arnold, London (1975).
55. KING, J.; LIST, G., "A Solution Thermodynamic Study of Soybean Oil/Solvent Systems by Inverse Gas Chromatography", *JAOCS*, 67(7):424-430 (1990).

56. POWERS, P.O., "Mechanism of the Oxidation of Drying Oils", *Ind. Eng. Chem.*, 41(2):304-309 (1949).
57. DORRIS, G.M., DOUEK, M., et ALLEN, L.H., "Analysis of Metal Soaps in Kraft Mill Brownstock Pitch Deposits", *JPPS*, 9(1):1-7 (1985).
58. "Acid Value of Oils and Fats", *AOAC Official Methods of Analysis*, 15th Edition, Volume 2 (1990).
59. SHERWIN, E. R., "Methods for Stability and Antioxidant Measurement", *JAOCS*, 45:632A-649A (1968).
60. BIRD, R., et EVANS, M., "A Study of the Oxidation of Vegetable Oils by Inverse Gas Chromatography", *Chromatographia*, 19:180-184 (1984).
61. EVANS, M.B., et NEWTON, R., "Inverse Gas Chromatography in the Study of Polymer Degradation. Part I: Oxidation of Squalene as a Model for the Oxidative Degradation of Natural Rubber", *Chromatographia*, 9 (11):561-566 (1976).
62. EVANS, M.B., et NEWTON, R., "Inverse Gas Chromatography in the Study of Polymer Degradation. Part 2: Oxidation of Sulphurated Squalene as a Model for the Oxidative Degradation of Natural Rubber Vulcanizates", *Chromatographia*, 11 (6):311-315 (1978).
63. EVANS, M.B., et NEWTON, R., "Inverse Gas Chromatography in the Study of Polymer Degradation. Part 3: Study of the Inhibited Oxidation of Squalene as a Model for Antioxidant Protected, Natural Rubber Vulcanizates", *Chromatographia*, 12 ( 2):83-88 (1979).
64. EVANS, M.B., "Inverse Gas Chromatography in the Study of Polymer Degradation. Part 4: A Study of Model Systems for Reinforced Vulcanizates", *Chromatographia*, 36:241-245 (1976).
65. SEN, A., et KUMAR, R., "Oxidation Stability of Lubricants by Inverse Phase Gas Chromatography", *Lubrication Engineering*, 47(3):211-217 (1991).
66. SCHREIBER, H.P., et LLOYD, D.R., "Overview of Inverse Gas Chromatography", *ACS Symposium Series 391, Inverse Gas Chromatography*, Washington D. C., Ch. 1, 1-10 (1989).
67. INÁI, M.R., "Determination of Petroleum Polarity by Inverse Gas Chromatography", *Fuel*, 69:645-647 (1990).
68. DONNET, J.B., PARK, S.J., et BALARD, H., "Evaluation of Specific Interactions of Solids Surfaces by Inverse Gas Chromatography" *Chromatographia*, 31(9/10):434-440 (1991).

69. KANDEM, P., et RIELD, B., "Inverse Gas Chromatography of Lignocellulosic Fibers Coated with a Thermosetting Polymer: Use of Peak Maximum and Conder and Young Methods", *Journal of Colloid and Interface Science*, 150( 2):507-516 (1992).
70. ETXEBERRIA, A., ALFAGEME, J., URIARTE, C., et IRUIN, J., " Inverse Gas Chromatography in the Characterization of Polymeric Materials", *Journal of Chromatography*, 607:227-237 (1992).
71. BOSSE, F., EISENBERG, A., XU, R., et SCHREIBER, H. P., "IGC Study of Surface Properties of Adsorbed Styrene/Methacrylic Acid Diblock Polymers", *Journal of Applied Polymer Science* 51:521-527 (1994).
72. DUTA, S., CHAKRABORTY, S. S., MANDAL, B.M., et BHATTACHARYYA, N. S., "Polymer-polymer Miscibility Prediction from Polymer (1) Analogue Probe-polymer (2) Exchange Interaction Parameter Using Inverse Gas Chromatography: the Miscibility of Poly(vinyl methyl ether) with Poly (vinyl ester)s", *Polymer*, 34 (16):3499-3503 (1993).
73. HEGEDUS, C., et KAMEL, I., "A Review of Inverse Gas Chromatography Theory Used in the Thermodynamic Analysis of Pigment and Polymer Surfaces", *Journal of Coatings Technology*, 65 (820):23-30 (1993).
74. FELIX, J., et GATENHOLM, P., "Characterization of Cellulose Fibers Using Inverse Gas Chromatography", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1:200-203 (1993).
75. VOELKEL, A., ANDRZEJEWSKA, R., et ANDRZEJEWSKI, M., "Characterization of Dispersive and Acid-Base Properties of Crosslinked Polymers by Inverse Gas Chromatography", *Polymer*, 34 (14):3109-3111 (1993).
76. GRAY, D. G., "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", *Prog. Polym. Sci.*, 5 ( 1):1-60 (1977).
77. ASPLER, J., "Theory and Applications of Inverse GC, Pyrolysis and GC in Polymer Analysis", Marcel Dekker Inc., New York (1985).
78. LEVENSPIEL, O., "Chemical Reaction Engineering", Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Ch. 3 (1972).
79. GILLEN, K.T., WISE, J., et Clough, R.L., "General Solution for the Basic Autoxidation Scheme", *Polymer Degradation and Stability*, 47:149-161 (1995).

80. SCOFIELD, F., "Gain in Weight of Clear films Prepared from Vehicles", Official Digest of the Federation of Paint & Varnish Production Clubs, 311:1012-1019 (1950).
81. CASTRO, C., DANEAULT, C., et DORRIS, G.M. "Analysis of the Accelerated Thermal aging of Oil Ink Vehicles Using Isothermal Thermogravimetry", JPPS, 22(10):J365-J371 (1996).
82. RAWLS, H.R., et VAN SANTEN, P.J., "A Possible Role for Singlet Oxygen in the Initiation of Fatty Acid Autoxidation", JAOCS, 47:121-125 (1970).
83. LABUZA, T.P., TSUYUKI, H., et KAREL, M., "Kinetics of Linoleate Oxidation in Model Systems", JAOCS, 46:409-416 (1969).
84. Dorris, G. M. et Gray, D. G., "Effect of Relative Humidity on the External Area of Paper ", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77:713-724 (1981).
85. MUELLER, E.R., "Mechanism of Drier Action", Ind. Eng. Chem., 46(3):562-569 (1954).
86. OLCOTT, H.S., et EINSET, E., "A Weighing Method for Measuring the Induction Period of Marine and Other Oils", JAOCS, 35:161-162 (1958).
87. VALLET, P., "Thermogravimétrie, Étude Critique et Théorique Utilisation, Principaux Usages ", Gauthier-Villards Éditeur, Paris (1972).
88. WENDLANDT, W. W., "Thermal Analysis", Third edition, John Wiley & Sons, New York (1986).
89. "TGA 7, Operation Manual", PERKIN ELMER (1994).
90. RANGARSSON, J. O., et LABUZA, T.P., "Accelerated Temperature Study of Antioxidants", J. Food Sci., 42:1536 (1977).
91. DEXTER, M., "Antioxidants", in Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. 3., J. Wiley and Sons, NY (1992).
92. INGOLD, K. U. "Inhibition of Oil Oxidation by 2,6-di-t-butyl-4-Substituted Phenols", J. of Organic Physical Chemistry, 64:1636-1642 (1960).
93. BURTON, G., W, et INGOLD, K. U. "Autoxidation of Biological molecules. 1. The Antioxidant Activity of Vitamin E and Related Chain-Breaking Phenolic Antioxidants in Vitro", J. Am. Chem. Soc., 103(21):6472-6477 (1981).
94. FARIA, J. A. F. "A Gas Chromatographic Reactor to Measure the Effectiveness of Antioxidants for Polyunsaturated Lipids", JAOCS, 59(12):533-535 (1982).

95. DOUGHTY, E., et KIEFER, K. "Monitoring Antioxidant Additives in Foods, Using HPLC or Capillary GC and a New Reference Standards Kit", *The Reporter*, 14(3):4-5 (1995).
96. INGOLD, K. U. "Inhibition of Autoxidation", *Advances in Chemistry Series*, 75:296-305 (1968).
97. RANGARSSON, J. O., et LABUZA, T.P., "Accelerated Shelf-Life Testing for Oxidative Rancidity in Foods - A Review", *J. Food Sci.*, 42:1536 (1977).
98. SWEENEY, K.M., "Solid-phase Extraction., Techniques in the Pulp and Paper Industry", *Tappi J.*, 71(1):137-140 (1988).
99. PYDA, M., SIDQI, M., KELLER, S., et LUNER, P., "An Inverse Gas Chromatographic Study of Calcium Carbonate Trated with Alkylketene Dimer", *Tappi J.*, 76 ( 4):79-85 (1993).
100. JAGIELLO, J., BANDOSZ, T., et SCHWARZ, A., " Application of Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution to Study the Effects of Oxidation of Activated Carbons", *Carbon*, 30(1): 63-69 (1992).
101. DIPOLA-BARANYI, G., HSIAO, C. K., SPES, M., ODELL, P.G., et BURT, R. A. "Inverse Gas Chromatography of Polycarbonates: I. Determination of Polymer-Solvent Interaction Parameters ", *JAPS: Applied Polymer Symposium* 51:195-208 (1992)
102. FAROOQUE, A. M., et DESPHANDE, D. D., "Characterization of Polyetherpolyurethane by Inverse Gas Chromatography", *Eur. Polym. J.* 28 (12):1597-1600 (1992).
103. MORALES, E., HERRERO, C. R., et ACOSTA, J. L., "Inmiscible Blend Compatibilization Through Sepiolite: An IGC Study", *Polym. Networks Blends*, 2(3):153-158 (1992).
104. REN, Y., et ZHU, P., "Application of Inverse Gas Chromatography to Solid Propellants", *Journal of Chromatography*, 457:354-361 (1988).
105. ZEKI, Y., et MUNK, P., "Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 17:803-809 (1984).
106. NECHIPORENKO, KARPILOVSKY P., et GUREVICH, E., "Use of Diffusion Effects in the Development of Quick Setting Tin Printing Inks", 14 th International Conference of Printing Research Institutes, Pentech Press, Spain (1979).

107. BOLVARI, A.E., WARD, T. C., KONING, P. A. et SHEEHY, D. P., "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", ACS Symposium Series 391, Inverse Gas Chromatography, Washington D. C., Ch. 1, 12-19 (1989).
108. COURVAL, G., "Surface effects in gas chromatographic investigation of polymeric stationary phases", Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, McGill University, Montreal (1976).
109. MUNK, P., "Polymer Characterization Using Inverse Gas Chromatography", Chemical Analysts, 113: 150 (1991).
110. PECKSOCK, R.; YLLANA, A.; ABDUL-KARIM, A., "Liquid Surface Effects in Gas Chromatography", Analytical Chemistry, 36(3):452-457 (1964).
111. BECERRA, M. R., FERNANDEZ-SANCHEZ, E., FERNANDEZ-TORRES, A., GARCIA-DOMINGUEZ, J. A., SANTIUSTE, J. M., "Thermodynamic Characterization by Inverse Gas Chromatography of a 50% Methyl, 50% Trifluoropropyl Polysiloxane", Macromolecules, 25:4665-4670 (1992).
112. LIPSON, J. E. G., et GUILLET, J. E., "Study of Polar and Nonpolar Probes in the Determination of Infinity Dilution Solubility Parameters", Journal of polymer Science, 19:1199-1209 (1981).
113. CONDER, J. R., et YOUNG, C. L., "Physicochemical Measurement by gas Chromatography", Chapter 11, John Wiley & Sons, New York, (1979).
114. LEE, H.; LUNER, P., "The Solubility Parameter of Cellulose and Alkylketener Dimer (AKD) Determined by Inverse Gas Chromatography", Journal of Wood Chemistry and Technology, 11(2):247-261 (1991).
115. HANSEN, C. M., "The Universality of the Solubility Parameter", I & EC Product Research and Development, 8(1):2-11 (1969).
116. PRICE, J. G., "Calculation of Solubility Parameters by Inverse Gas Chromatography", ACS Symposium Series 391, Inverse Gas Chromatography, Washington D. C., Ch. 2, 48-58 (1989).
117. PATTON, T., "A Simplified Review of Adhesion Theory Based on Surface Energetics", Tappi, 53 (3):421-428 (1970).
118. JENSEN, W. B. "The Relevance of Lewis Acid-Base Chemistry to Surface Interactions", Surface and Colloid Science in Computer Technology, Editors; Mittal, K. L, Plenum (1987).
119. CAIN, S., "Quantum-mechanical Approach to Understanding Acid-Base Interactions at Metal-Polymer Interfaces", Editors; Mittal, K.; Anderson, H., VSP (1991).

120. PAPIRER, E., "Characterization of Fibersand Fillers for Composite Materials Using Inverse Gas Chromatography", Composite Interfaces, Elsevier Science Publishing Co., (1986).
121. "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, (1974).
122. "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", BARTON, et ALLAN, F. M., First Edition (1983).
123. CASTELLS, R. C., ROMERO, L. M., et NARDILLO, A. M., "Concurrent Solution and Adsorption of Hydrocarbons in Gas Chromatography Columns Packed with Different Loadings of 3-Methylsydnone on Chromosob P", Journal of Colloid and Interface Science, 192:142-148 (1997).
124. ROBERT, R., et DREISBACH, A. M., "Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds", Third Edition, Handbook Publishers, Ohio, (1952).
125. LEE, H. L., etr LUNER, P., "Characterization of AKD Sized Papers by Inverse Gas chromatography", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2:164-172, (1989).
126. RIDDLE, F. L., et FOWKES, F. M., "Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry. 1. Van der Waals Contribution to Acceptor Numbers", Journal of the American Chemical Society, 112(9):3259-3264 (1990).
127. BONIFACI, L., et RAVANETTI, G. P., "Thermodynamic Study of Polystyrene-n-Alkane Systems by Inverse Gas Chromatography", Journal of Chromatography, 641:301-307 (1993).
128. APOSTOLOPOULOS, D., "Study of the Interaction Between Polyvinil Chloride and Vynil Chloride Monomer Using Inverse Gas Chromatography - Thermodynamic and structural Considerations", Food Science and Human Nutrition, 29:257-276 (1992).
129. BRADLEY, T., et TESS, R. W., "Thermal Polymerization of Esters of Drying Oil Acids", Ind. Eng. Chem., 41(2):310-319 (1949).
130. FAROOQUE, M.; DESHPANDE, D., "Estimation of Polymer Solubility Parameter by Inverse Gas Chromatography", Polym. Science, 2(58):598 (1991).

## ANNEXE A

Une régression de type par étape "Stepwise" et une analyse de variance ANOVA ont été réalisées sur les variables dépendantes de l'étude cinétique sur le vieillissement des huiles ( $t_{ind}$ ,  $V_{mox}$  et  $t_{ox}$ ). Les valeurs de ces variables ont été codées avant de réaliser l'analyse. Afin d'obtenir un modèle avec un seuil de confiance de 95%, nous avons d'abord estimé le degré de signification de chaque facteur sur les variables étudiées.

Le degré de signification des facteurs (température, concentration d'oxygène, etc.) pour chaque variable dépendante sont illustrées dans les figures de Pareto. La ligne pointillée représente un niveau de confiance de 95%. Les facteurs sur ou au-delà cette ligne sont donc considérés significatifs.

Par ailleurs, les facteurs non significatifs ont été enlevés du modèle en utilisant une régression par étape du type "Stepwise". Après l'élimination des facteurs non-significatifs, l'analyse de variance ANOVA et les coefficients de régression ont été déterminés. Les tableaux de cet appendice présentent l'analyse de variance du modèle final pour chaque variable dépendante.

Afin de simplifier l'analyse, le modèle a été analysé sous sa forme logarithmique:

$$\ln t_{ind}, \ln t_{ox} \text{ ou } \ln V_{mox} = b_0 + b_1[O_2] + b_2T + b_3[O_2]^2 + b_4T^2$$



## A.1 ANALYSE DU $t_{ind}$ DE L'HUILE DE SOYA PAR IGC

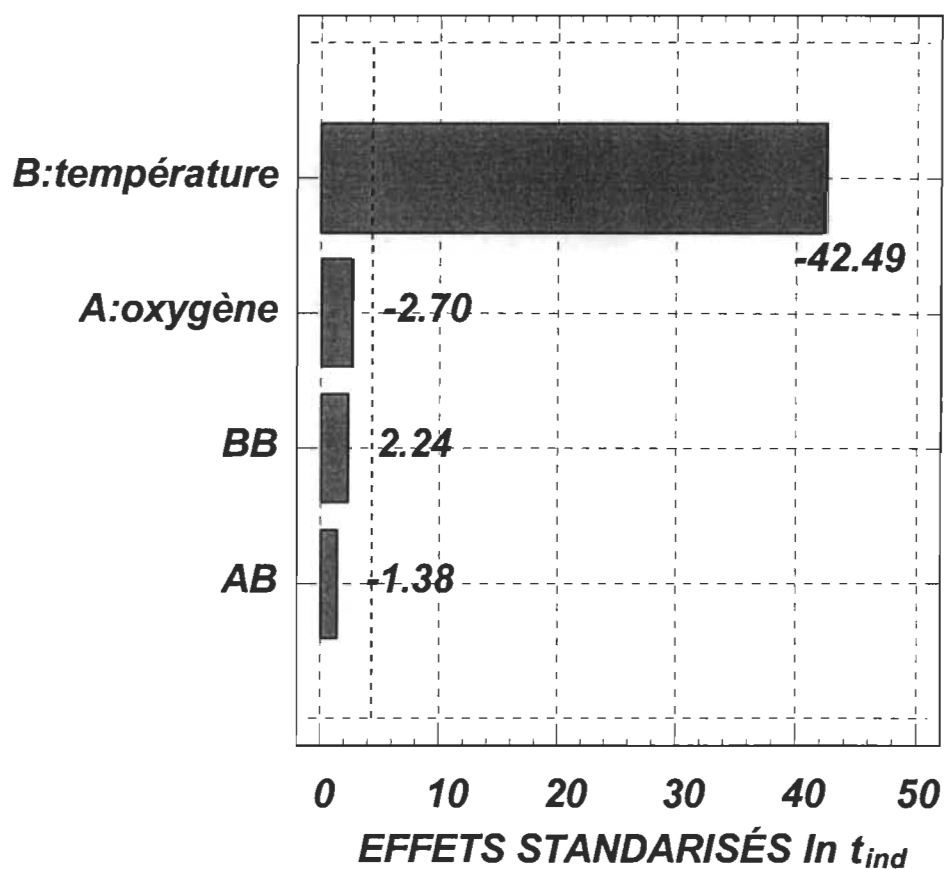


FIGURE A .1 Analyse de Pareto pour le  $t_{ind}$  de l'huile de soya par IGC.

TABLEAU A .1 Analyse de variance pour le  $t_{ind}$  de l'huile de soya par IGC.

ANOVA pour $\ln [t_{ind}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
B:température	42,5570950	1	42,557095	1680,51	0,0000
Erreur total	0,1266198	5	0,025324		
Total (corr.)	42,6837147	6			
$R^2 = 0,997034$		$R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,99644			

## A.2 ANALYSE DE LA $V_{max}$ DE L'HUILE DE SOYA PAR IGC

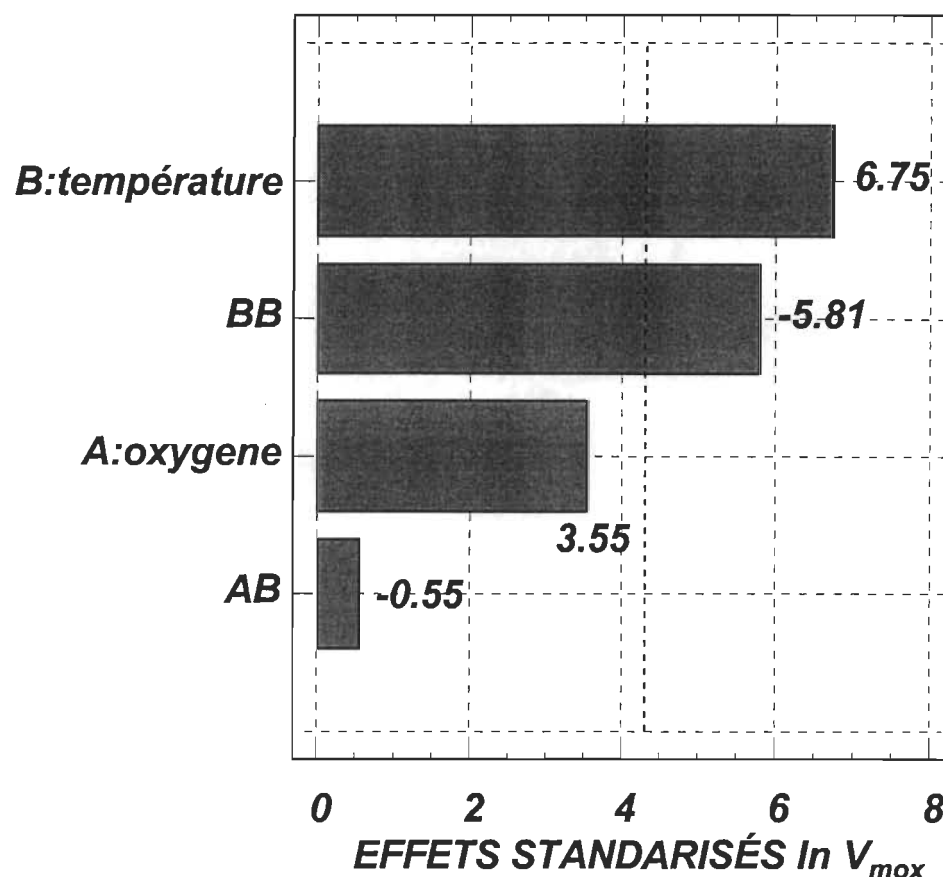


FIGURE A .2 Analyse de Pareto pour la  $V_{max}$  de l'huile de soya par IGC.

TABLEAU A .2 Analyse de variance pour la  $V_{max}$  de l'huile de soya par IGC.

ANOVA pour $\ln [V_{max}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
A:oxygène*	0,50856080	1	0,5085608	16,44	0,0270
B:température	1,82775140	1	1,8277514	59,09	0,0046
BB	2,01874968	1	2,0187497	65,26	0,0040
Erreur total	0,09279826	3	0,0309328		
Total (corr.)	26,3991076	6			
$R^2 = 0,996485$ $R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,99297					

\*après élimination du facteur croisé AB, la concentration d'oxygène, A, devient significative.

### A.3 ANALYSE DU $t_{ind}$ DE L'HUILE DE LIN PAR IGC

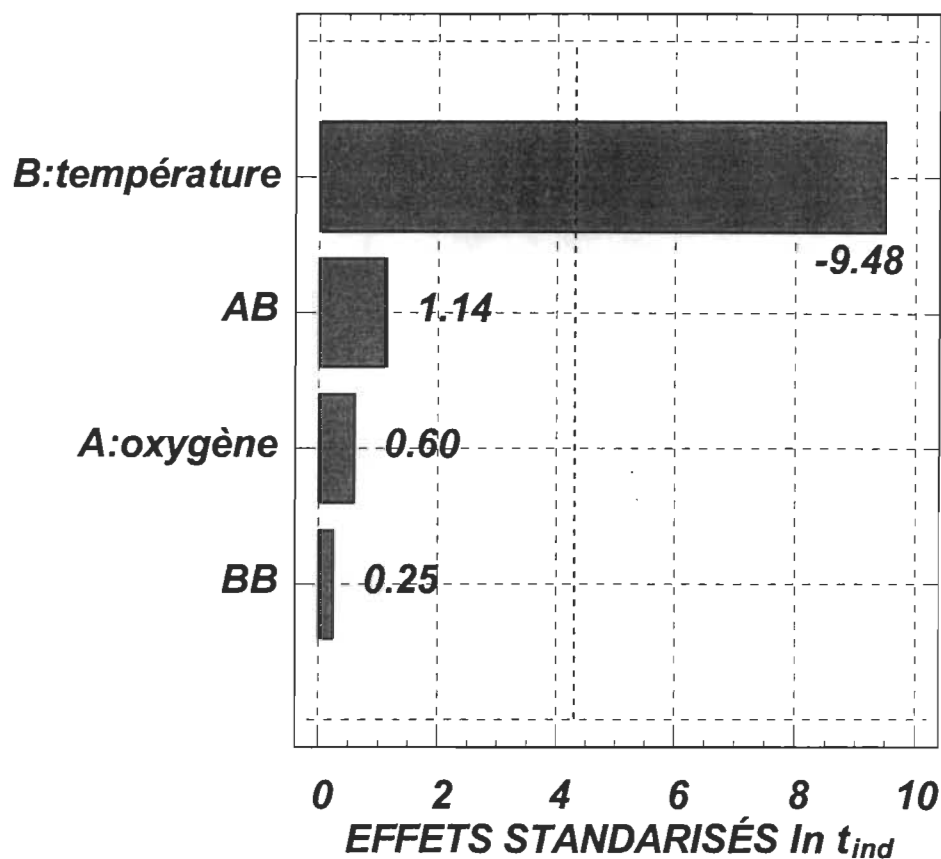


FIGURE A .3 Analyse de Pareto pour le  $t_{ind}$  de l'huile de lin par IGC.

TABLEAU A .3 Analyse de variance pour le  $t_{ind}$  de l'huile de lin par IGC.

ANOVA pour $\ln [t_{ind}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
B:température	42,6003223	1	42,600322	405,11	0,0000
Erreur total	0,5257846	5	0,105157		
Total (corr.)	43,1261069	6			
$R^2 = 0,987808$			$R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,98537		

#### A.4 ANALYSE DE LA $V_{\text{mox}}$ DE L'HUILE DE LIN PAR IGC

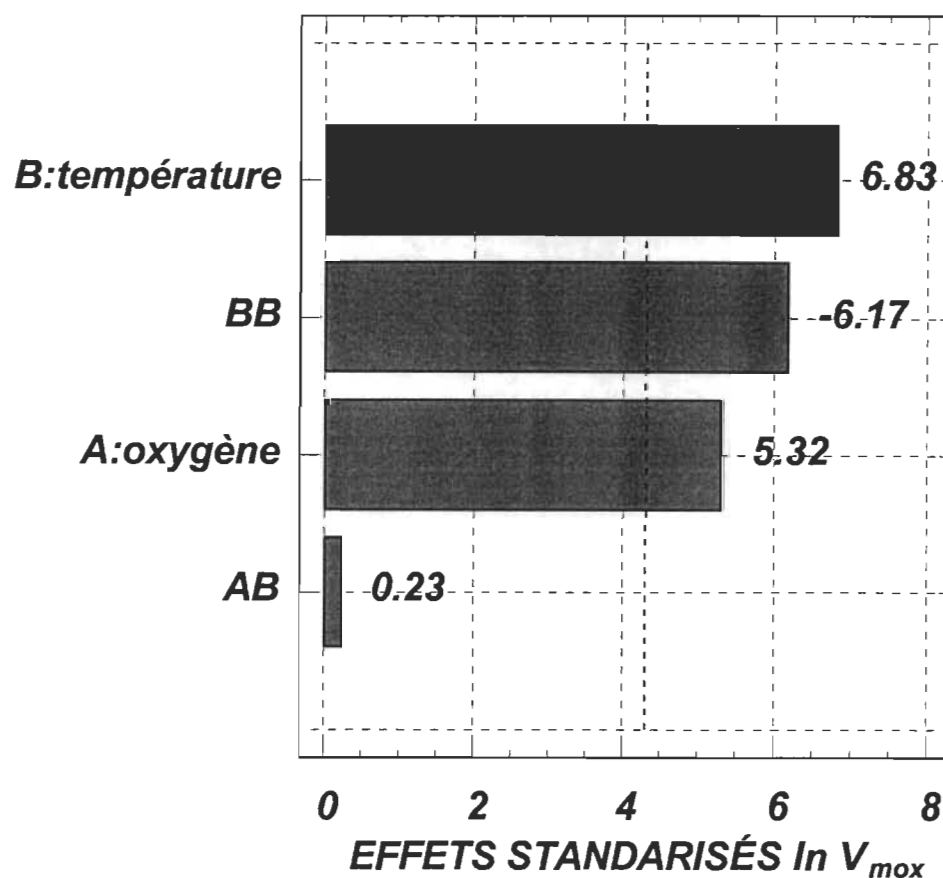


FIGURE A.4 Analyse de Pareto pour la  $V_{\text{mox}}$  de l'huile de lin par IGC.

TABLEAU A.4 Analyse de variance pour la  $V_{\text{mox}}$  de l'huile de lin par IGC.

ANOVA pour $\ln [V_{\text{mox}}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
A:oxygène	0,51649226	1	0,5164923	41,30	0,0076
B:température	0,85398705	1	0,8539870	68,28	0,0037
BB	1,22628798	1	1,2262880	98,05	0,0022
Erreur total	0,03751987	3	0,0125066		
Total (corr.)	13,8919116	6			
$R^2 = 0,997299$ $R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,994598					

## A.5 ANALYSE DU $t_{ind}$ DE L'HUILE DE SOYA PAR TG

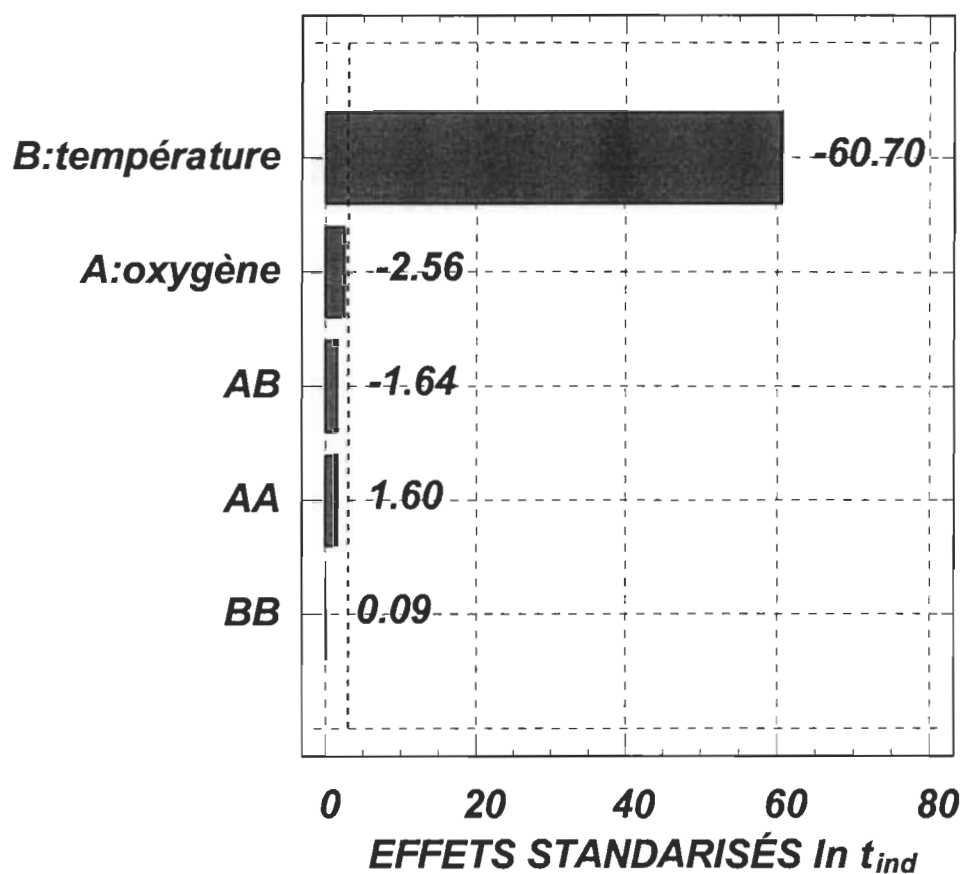


FIGURE A .5 Analyse de Pareto pour le  $t_{ind}$  de l'huile de soya par TG.

TABLEAU A .5 Analyse de variance pour le  $t_{ind}$  de l'huile de soya par TG.

ANOVA pour $\ln [t_{ind}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
B:température	50,4816583	1	50,481658	2736,43	0,0000
Erreur total	0,2398236	13	0,018448		
Total (corr.)	50,7214819	14			
$R^2 = 0,995272$ $R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,994908					

## A.6 ANALYSE DU $t_{ox}$ DE L'HUILE DE SOYA PAR TG

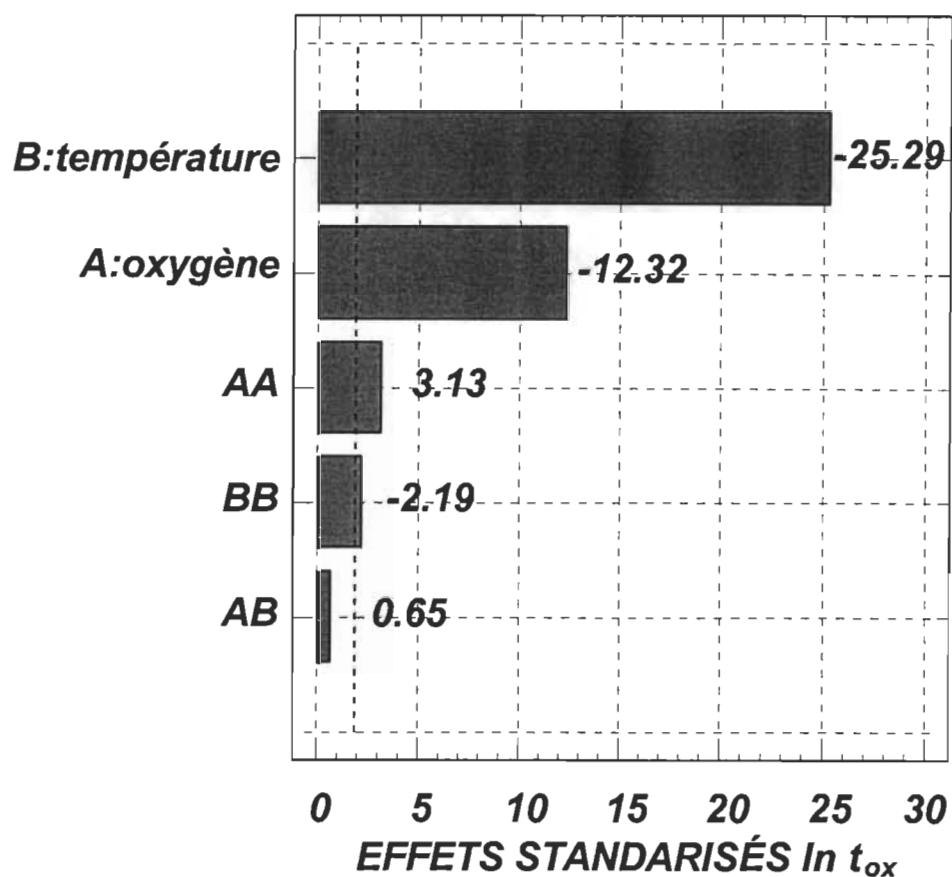


FIGURE A .6 Analyse de Pareto pour le  $t_{ox}$  de l'huile de soya par TG.

TABLEAU A .6 Analyse de variance pour le  $t_{ox}$  de l'huile de soya par TG.

ANOVA pour $\ln [t_{ox}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
A:oxygène	4,1655332	1	4,165533	160,94	0,0000
B:température	19,3074880	1	19,307488	745,98	0,0000
AA	0,2684514	1	0,268451	10,37	0,0092
BB	0,1307765	1	0,130777	5,05	0,0484
Erreur total	0,2588201	10	0,025882		
Total (corr.)	24,0034072	14			
$R^2 = 0,989217$		$R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,984904			

## A.7 ANALYSE DU $t_{ind}$ DE L'HUILE DE LIN PAR TG

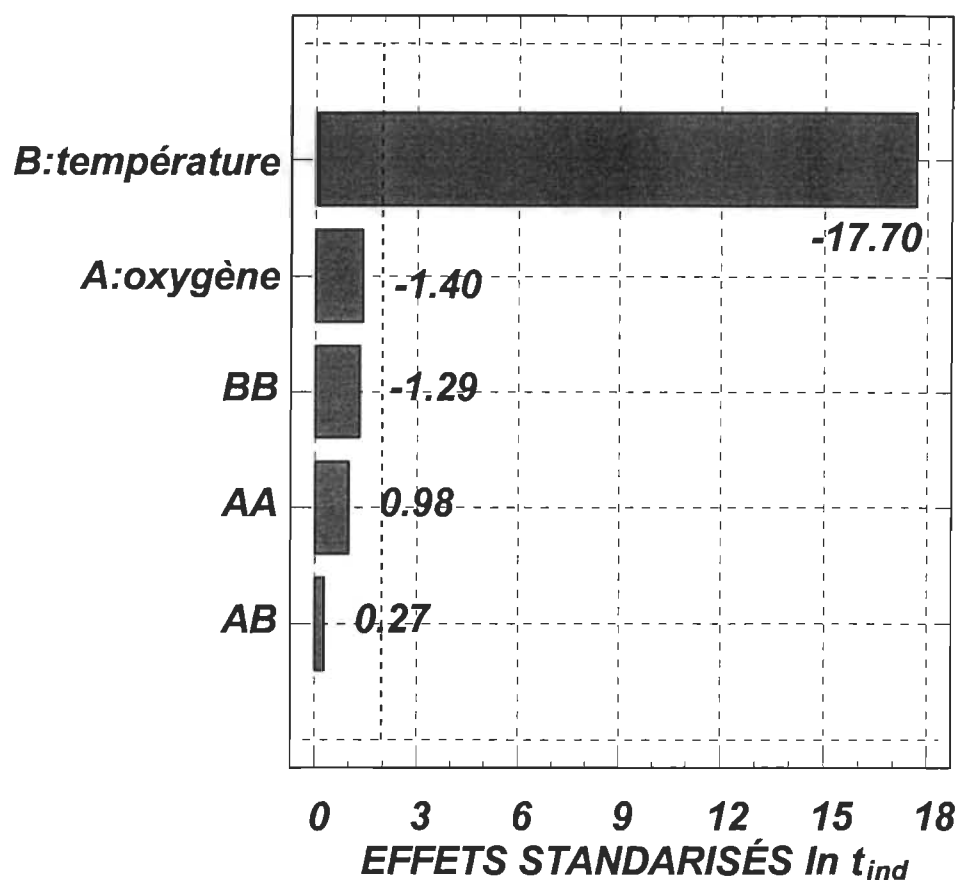


FIGURE A .7 Analyse de Pareto pour le  $t_{ind}$  de l'huile de lin par TG.

TABLEAU A .7 Analyse de variance pour le  $t_{ind}$  de l'huile de lin par TG.

### ANOVA pour $\ln [t_{ind}]$

Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
B:température	58,2200001	1	58,220000	344,96	0,0000
Erreur total	2,1940694	13	0,168775		
Total (corr.)	60,4140694	14			

$$R^2 = 0,963683$$

$$R^2 (\text{adj. pour d.f.}) = 0,960889$$

## A.8 ANALYSE DU $t_{ox}$ DE L'HUILE DE LIN PAR TG

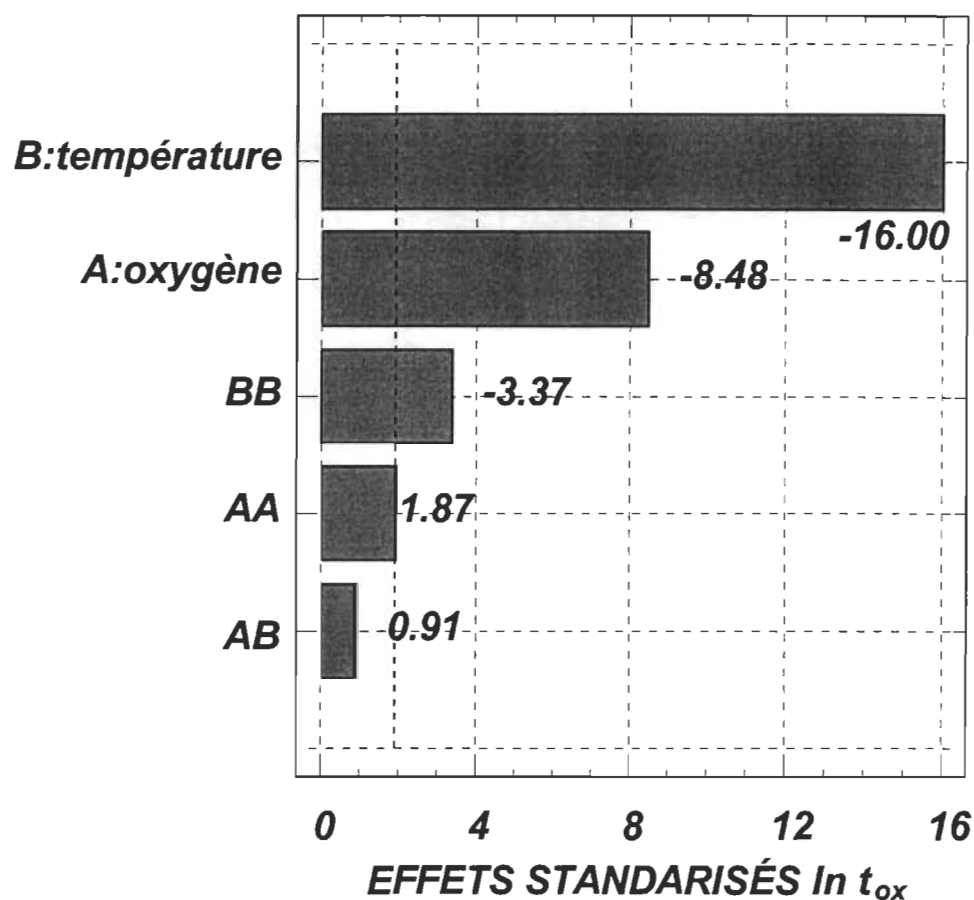


FIGURE A .8 Analyse de Pareto pour le  $t_{ox}$  de l'huile de lin par TG.

TABLEAU A .8 Analyse de variance pour le  $t_{ox}$  de l'huile de lin par TG.

ANOVA pour $\ln [t_{ox}]$					
Effet	Som. de carrés	DF	Moy. carrés	Rapport- F	Valeur-P
A:oxygène	4,8967564	1	4,896756	69,13	0.0000
B:température	19,6067339	1	19,606734	276,78	0.0000
AA	0,0595691	1	0,059569	4,97	0.0502
BB	0,7832248	1	0,783225	11,06	0.0077
Erreur total	0,7083846	10	0,070838		
Total (corr.)	26,2437256	14			
$R^2 = 0,973007$ $R^2$ (adj. pour d.f.) = 0,96221					



## **ANNEXE B**

**TABLEAU B.1 Coefficients de partition  $\beta$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\beta$ (mL/g) pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	134,08	255,64	69,22	113,16	38,02	55,25
Acétone	23,66	35,25	14,70	20,67	9,58	12,39
Éther diéthylique	18,75	12,07	11,68	7,69	7,74	4,60
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	39,69	37,72	24,02	23,09	15,27	13,76
Trichlorométhane	88,58	77,23	49,73	42,86	29,29	24,22
Tétrachlorométhane	93,13	54,80	53,78	31,33	32,54	18,40
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	76,00	31,91	44,78	19,82	27,83	12,33
Benzène	105,24	78,39	60,57	44,71	36,22	25,90
Toluène	251,30	170,76	132,91	90,23	74,17	49,00
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	16,02	5,82	10,16	3,71	6,96	2,60
n-hexane	37,84	13,63	22,74	8,28	14,37	5,28
n-heptane	86,72	30,73	48,66	17,55	28,53	10,48
n-octane	195,68	66,37	101,45	35,31	55,79	19,62

**TABLEAU B.2** Coefficients de partition  $\beta$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\beta$ (mL/g) pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	136,09	256,97	70,45	118,85	39,09	56,50
Acétone	23,90	33,57	14,93	19,60	9,68	12,26
Éther diéthylique	19,29	13,37	12,36	8,64	8,06	5,56
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	40,12	37,78	24,54	23,58	15,64	14,20
Trichlorométhane	90,50	79,24	51,12	45,22	30,73	25,71
Tétrachlorométhane	96,91	59,43	56,46	35,07	34,24	20,77
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	81,72	38,30	48,32	23,56	29,76	14,77
Benzène	109,19	81,08	62,99	48,01	37,91	27,55
Toluène	261,29	180,26	139,21	97,98	77,91	53,13
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	17,37	7,43	11,26	4,87	7,57	3,32
n-hexane	41,03	17,19	24,87	10,48	15,59	6,76
n-heptane	94,25	38,01	52,93	22,15	31,15	13,04
n-octane	213,82	82,17	111,46	44,46	61,25	24,67

**TABLEAU B.3 Volumes spécifique de rétention  $V_g$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$V_g$ (mL/g) pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	103,71	197,73	50,67	82,84	26,41	38,39
Acétone	18,30	27,27	10,76	15,13	6,66	8,61
Éther diéthylique	14,50	9,33	8,55	5,63	5,38	3,20
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	30,70	29,18	17,58	16,90	10,61	9,56
Trichlorométhane	68,51	59,74	36,41	31,37	20,35	16,83
Tétrachlorométhane	72,03	42,39	39,37	22,94	22,61	12,79
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	58,78	24,68	32,78	14,51	19,34	8,56
Benzène	81,40	60,63	44,34	32,73	25,16	18,00
Toluène	194,37	132,08	97,29	66,05	51,53	34,05
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	12,39	4,50	7,44	2,71	4,83	1,81
n-hexane	29,27	10,55	16,64	6,06	9,98	3,67
n-heptane	67,08	23,77	35,62	12,85	19,82	7,28
n-octane	151,35	51,34	74,26	25,85	38,76	13,63

**TABLEAU B.4 Volumes spécifique de rétention  $V_g$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$V_g$ (mL/g) pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	105,26	198,76	51,57	87,00	27,16	39,25
Acétone	18,49	25,97	10,93	14,35	6,73	8,52
Éther diéthylique	14,92	10,35	9,05	6,32	5,60	3,86
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	31,03	29,22	17,96	17,26	10,87	9,87
Trichlorométhane	70,00	61,29	37,42	33,10	21,35	17,86
Tétrachlorométhane	74,96	45,97	41,33	25,67	23,79	14,43
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	63,21	29,62	35,37	17,25	20,68	10,26
Benzène	84,45	62,71	46,11	35,14	26,34	19,14
Toluène	202,10	139,42	101,91	71,72	54,13	36,92
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	13,43	5,75	8,24	3,56	5,26	2,31
n-hexane	31,74	13,30	18,20	7,67	10,83	4,70
n-heptane	72,90	29,40	38,75	16,22	21,64	9,06
n-octane	165,39	63,56	81,59	32,54	42,56	17,14

**TABLEAU B.5 Coefficients d'activité  $\Omega$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Omega$ pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	13,74	7,21	11,94	7,30	10,99	7,56
Acétone	10,40	6,98	10,32	7,34	10,80	8,35
Éther diéthylique	5,96	9,25	6,43	9,77	6,92	11,64
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	2,66	2,72	2,89	3,00	3,17	3,52
Trichlorométhane	1,63	1,87	1,83	2,13	2,05	2,48
Tétrachlorométhane	1,91	3,25	2,06	3,54	2,26	3,99
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	4,83	11,49	4,99	11,28	5,25	11,86
Benzène	3,67	4,92	3,80	5,14	4,10	5,74
Toluène	3,34	4,92	3,54	5,21	3,78	5,73
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	7,74	21,32	8,35	22,89	8,83	23,64
n-hexane	6,74	18,71	7,06	19,39	7,52	20,46
n-heptane	6,15	17,36	6,35	17,60	6,77	18,41
n-octane	5,75	16,96	5,92	17,01	6,26	17,80

**TABLEAU B.6** Coefficients d'activité  $\Omega$ , pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Omega$ pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	13,54	7,17	11,73	6,95	10,69	7,40
Acétone	10,29	7,33	10,16	7,74	10,69	8,44
Éther diéthylique	5,79	8,35	6,08	8,70	6,65	9,63
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	2,63	2,79	2,83	2,94	3,10	3,41
Trichlorométhane	1,59	1,82	1,78	2,02	1,96	2,34
Tétrachlorométhane	1,84	2,99	1,96	3,16	2,15	3,54
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	4,49	9,58	4,63	9,49	4,91	9,90
Benzène	3,53	4,76	3,65	4,79	3,92	5,39
Toluène	3,21	4,66	3,38	4,80	3,60	5,28
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	7,14	16,69	7,54	17,44	8,12	18,50
n-hexane	6,22	14,84	6,46	15,32	6,93	15,98
n-heptane	5,66	14,04	5,84	13,95	6,20	14,80
n-octane	5,27	13,70	5,39	13,51	5,70	14,16

**TABLEAU B.7** Paramètre d'interaction  $\chi_{12}$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\chi_{12}$ pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	1,46	0,78	1,30	0,77	1,20	0,78
Acétone	1,13	0,69	1,09	0,72	1,11	0,81
Éther diéthylique	0,46	0,86	0,50	0,88	0,54	1,02
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	0,28	0,27	0,33	0,34	0,40	0,46
Trichlorométhane	-0,21	-0,11	-0,12	-0,01	-0,03	0,12
Tétrachlorométhane	0,15	0,65	0,22	0,72	0,30	0,83
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	0,36	1,19	0,37	1,15	0,40	1,18
Benzène	0,21	0,47	0,22	0,48	0,27	0,57
Toluène	0,11	0,46	0,15	0,50	0,19	0,57
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	0,58	1,56	0,62	1,59	0,62	1,57
n-hexane	0,52	1,50	0,53	1,50	0,56	1,52
n-heptane	0,47	1,47	0,48	1,46	0,51	1,47
n-octane	0,44	1,48	0,44	1,46	0,47	1,48



**TABLEAU B.8** Paramètre d'interaction  $\chi_{12}$ , pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\chi_{12}$ pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	1,47	0,80	1,31	0,75	1,19	0,79
Acétone	1,14	0,76	1,10	0,79	1,12	0,85
Éther diéthylique	0,45	0,78	0,46	0,79	0,52	0,86
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	0,29	0,32	0,33	0,34	0,40	0,46
Trichlorométhane	-0,21	-0,11	-0,12	-0,03	-0,06	0,09
Tétrachlorométhane	0,13	0,59	0,19	0,63	0,27	0,74
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	0,31	1,03	0,32	1,00	0,36	1,02
Benzène	0,19	0,45	0,20	0,44	0,25	0,53
Toluène	0,09	0,43	0,12	0,44	0,17	0,52
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	0,52	1,34	0,54	1,34	0,56	1,35
n-hexane	0,45	1,29	0,46	1,29	0,50	1,30
n-heptane	0,41	1,28	0,41	1,25	0,45	1,28
n-octane	0,37	1,29	0,37	1,26	0,40	1,28

**TABLEAU B.9 Changements d'énergie libre de solution pour différentes solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Delta G_s$ (KJ/mole) pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	13,63	15,52	12,18	13,70	10,70	11,92
Acétone	8,53	9,71	7,37	8,43	6,20	7,04
Éther diéthylique	7,85	6,56	6,66	5,36	5,50	3,80
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	10,05	9,99	8,89	8,77	7,72	7,38
Trichlorométhane	12,41	12,01	11,15	10,69	9,85	9,23
Tétrachlorométhane	12,56	11,00	11,40	9,72	10,19	8,33
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	11,96	9,41	10,83	8,30	9,68	7,02
Benzène	12,92	12,05	11,76	10,82	10,54	9,45
Toluène	15,47	14,34	14,20	13,00	12,89	11,53
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	7,39	4,42	6,23	3,10	5,15	1,93
n-hexane	9,91	6,92	8,72	5,59	7,52	4,25
n-heptane	12,35	9,30	11,09	7,92	9,76	6,49
n-octane	14,74	11,56	13,36	10,09	11,96	8,54

**TABLEAU B.10**      **Changements d'énergie libre de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.**

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Delta G_s$ (KJ/mole) pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	13,67	15,54	12,23	13,86	10,79	12,00
Acétone	8,57	9,56	7,42	8,26	6,23	7,00
Éther diéthylique	7,94	6,86	6,83	5,72	5,63	4,42
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	10,09	9,91	8,96	8,84	7,80	7,48
Trichlorométhane	12,47	12,08	11,24	10,86	10,01	9,42
Tétrachlorométhane	12,68	11,24	11,55	10,07	10,36	8,73
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	12,18	9,95	11,06	8,84	9,90	7,61
Benzène	13,03	12,15	11,89	11,04	10,69	9,65
Toluène	15,59	14,50	14,35	13,26	13,05	11,80
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	7,63	5,14	6,54	3,94	5,43	2,73
n-hexane	10,15	7,60	9,00	6,32	7,79	5,06
n-heptane	12,59	9,93	11,35	8,64	10,05	7,21
n-octane	15,00	12,19	13,66	10,80	12,26	9,29

**TABLEAU B.11** Changements d'entropie de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de lin, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Delta S_s$ (J/mole) pour l'huile de lin					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	73,17	90,00	73,14	90,06	73,17	90,00
Acétone	58,43	66,67	58,41	66,52	58,43	66,67
Éther diéthylique	58,86	68,81	58,91	68,33	58,86	68,83
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	58,37	65,13	58,35	64,90	58,37	65,14
Trichlorométhane	64,05	63,88	63,98	63,99	64,05	64,46
Tétrachlorométhane	59,13	72,31	59,07	71,87	59,13	71,75
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	56,99	59,76	56,98	59,55	56,99	59,77
Benzène	59,33	65,06	59,24	64,87	59,33	65,07
Toluène	64,66	70,11	64,60	69,94	64,67	70,12
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	56,06	62,19	56,18	62,39	56,06	62,18
n-hexane	59,85	66,72	59,83	66,70	59,85	66,72
n-heptane	64,65	70,30	64,57	70,23	64,65	70,30
n-octane	69,57	75,56	69,53	75,46	69,58	75,57

**TABLEAU B.12** Changements d'entropie de solution pour différents solutés, avant et après l'oxydation de l'huile de soya, à 80, 100 et 120 °C.

TEMPÉRATURE OXYDATION	$\Delta S_s$ (J/mole) pour l'huile de soya					
	80 °C		100 °C		120 °C	
	avant	après	avant	après	avant	après
<b>SOLUTÉS</b>						
<b>Oxygénés</b>						
n-butanol	72,00	88,49	72,00	88,26	72,00	88,50
Acétone	58,37	63,99	58,31	64,04	58,37	63,98
Éther diéthylique	57,55	60,99	57,42	60,78	57,56	61,00
<b>Halogénés</b>						
Dichlorométhane	57,18	60,54	57,13	60,17	57,18	60,55
Trichlorométhane	61,71	60,38	61,72	60,44	61,71	61,01
Tétrachlorométhane	57,86	68,84	57,79	68,28	57,87	68,23
<b>Cycliques</b>						
Cyclohexane	56,82	58,42	56,75	58,27	56,82	58,42
Benzène	58,31	62,43	58,24	62,06	58,32	62,45
Toluène	63,49	67,45	63,41	67,17	63,49	67,46
<b>Alcanes</b>						
n-pentane	55,02	60,01	54,98	60,00	55,03	60,02
n-hexane	59,06	63,55	58,98	63,56	59,06	63,55
n-heptane	63,56	67,97	63,49	67,76	63,56	67,97
n-octane	68,44	72,54	68,37	72,37	68,44	72,55