

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR
CARLOS GOMES

AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS PAPETIÈRES DES FIBRES
RECYCLÉES PAR OXYDATION AVEC TEMPO

AVRIL 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier mon directeur de recherche, Dr Bruno Chabot, qui par sa disponibilité, son expérience et son encouragement m'a permis de bien mener ce projet de maîtrise tant au niveau technique que linguistique.

Je remercie également mon co-directeur, Dr Claude Daneault, qui par sa sagesse et son expérience m'a aidé à comprendre que des problèmes apparemment complexes pourraient être résolus d'une façon simple.

J'aimerais aussi remercier le Dr Kwei Nam Law pour ses suggestions et commentaires précieux au cours du développement de ce projet.

Je tiens à remercier, d'une façon très spéciale tous mes amis du Centre intégré en pâtes et papiers, qui m'ont offert un précieux soutien moral au cours des deux dernières années. Je remercie particulièrement Ali, Lin, Tarik et Rudolph qui m'ont permis, à partir des heures de bon bavardage au tour d'une tasse de café, de connaître des cultures si différentes et d'apprendre à valoriser l'être humain tel qu'il est.

Je dédie ce mémoire à mes parents, José et Fátima, avec tout mon amour et admiration. Même de l'autre bout du continent, leur encouragement, leur soutien moral et leur amour ont été décisifs pour que je puisse vaincre mes limitations et atteindre mes objectifs.

En terminant, je voudrais remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et la chaire de recherche du Canada sur la fabrication de papier à valeur ajoutée pour l'appui financier.

Résumé

Pour faire face aux nombreux défis actuels imposés à l'industrie canadienne des pâtes et papiers, les solutions cherchées tant au milieu industriel qu'universitaire doivent tenir compte des besoins pour réduire les coûts d'opération et des restrictions à l'accès à la matière première originaire des forêts publiques. Une des solutions est l'accroissement de l'utilisation des fibres secondaires dans la fabrication des papiers à valeur ajoutée.

La grande demande pour les vieux papiers et cartons des compagnies situées notamment en Chine fait que le prix de cette matière première tend naturellement à augmenter, tout en influençant négativement sa qualité, causé principalement par la grande présence des contaminants et la réduction des propriétés papetières des fibres due au recyclage des fibres. Au niveau des propriétés physiques, il est bien connu que la modification chimique des surfaces des fibres par la conversion des groupements hydroxyles primaires en groupements carboxyles permet l'augmentation du potentiel de liaison chimique interfibres, essentiel pour améliorer la force du papier recyclé.

Ce projet de recherche consiste à améliorer les propriétés papetières des fibres de pâte chimique recyclées, selon une méthode d'oxydation développée pour la conversion sélective des groupements hydroxyles primaires en groupements carboxyliques. Cette méthode utilise de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) en présence de bromure de sodium (NaBr) et du radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) qui sont ajoutés à une suspension fibreuse. Le TEMPO est régénéré à la fin de la réaction et l'hypochlorite consommé est converti à la fin de l'oxydation en chlorure de sodium (NaCl).

Pour bien évaluer l'efficacité du système TEMPO-NaBr-NaOCl, nous avons utilisé une pâte chimique blanchie vierge, libre des contaminants afin d'évaluer de façon plus précise l'action des agents oxydants sur les fibres. Nous avons, ensuite, recyclé la pâte 3 fois en laboratoire. Des échantillons des pâtes des 3 cycles de recyclage furent ensuite oxydés d'après une méthode initialement développée pour une pâte désencrée. Les

propriétés papetières des échantillons traités chimiquement ont été comparées avec celles des pâtes recyclées non traitées et avec celles de la pâte de départ.

Dans une deuxième étape de nos travaux, nous avons modifié la stratégie de traitement chimique, en oxydant la pâte de départ avant d'entreprendre les cycles de recyclage. L'objectif a été d'évaluer les effets de l'oxydation par le TEMPO sur l'aptitude au recyclage des fibres vierges. Les propriétés papetières de la pâte oxydée et celles des échantillons recyclés furent analysées et comparées avec les données obtenues à la première partie de nos études.

À la suite des résultats obtenus dans les deux étapes précédentes, nous avons vérifié que les fibres chimiques recyclées sont significativement sensibles à des teneurs élevées en NaOCl. Nous avons entamé alors une troisième étude, cette fois-ci sur les effets de la variation de l'intensité de l'oxydation TEMPO (par la variation du contenu en hypochlorite) sur les propriétés papetières des fibres recyclées. L'objectif fut d'optimiser les conditions d'oxydation pour les fibres chimiques recyclées, en cherchant le meilleur compromis entre l'intensité d'oxydation et les gains des propriétés papetières. Il en ressort qu'aux faibles dosages d'hypochlorite, des améliorations importantes peuvent être obtenues pour les propriétés liées au potentiel de liaison interfibres, et principalement pour les propriétés qui dépendent de la force intrinsèque des fibres.

Mots Clés

Recyclage, fibres secondaires, hornification, modification chimique, oxydation, TEMPO, propriétés papetières, pâte chimique, groupe carboxylique, potentiel de liaison chimique.

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	x
Liste des Équations	xi
Liste des Abréviations.....	xii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 La situation actuelle.....	1
1.2 La Chine et les vieux papiers.....	3
1.3 Les fibres recyclées.....	5
1.3.1 Réduction des propriétés de résistance mécanique.....	6
1.3.1.1 Modifications intra fibres.....	6
1.3.1.2 Dimension des fibres.....	8
1.3.1.3 Propriétés de résistance interfibres.....	9
Chapitre 2 - Technologies existantes pour améliorer les propriétés papetières des fibres recyclées.....	12
2.1 Le mélange des pâtes	12
2.2 Le fractionnement de la pâte.....	13
2.3 Le raffinage	14
2.4 Les traitements chimiques.....	15
2.4.1 Le greffage.....	16
2.4.2 Les traitements enzymatiques.....	17

2.4.3	L'oxydation.....	18
2.4.4	L'oxydation au TEMPO	21
2.4.4.1	Le mécanisme de réaction	23
2.4.5	Le TEMPO et les pâtes commerciales.....	25
2.4.6	Les propriétés papetières	28
2.5	Objectif du projet	31
Chapitre 3 - Matériels et méthodes		32
3.1	La pâte.....	32
3.2	Méthode de raffinage	32
3.3	Simulation du cycle de recyclage.....	32
3.3.1	Formation des feuilles sur la formette dynamique.....	33
3.3.2	Pressage des feuilles	33
3.3.3	Séchage des feuilles.....	34
3.4	Méthode d'oxydation	34
3.5	Détermination du degré de polymérisation de la cellulose	35
3.6	Teneur en groupements carboxyliques totale.....	36
3.7	Propriétés papetières	37
3.7.1	Volume spécifique	37
3.7.2	Longueur de rupture et TEA	38
3.7.3	Déchirure	39
3.7.4	Éclatement	40
3.7.5	Longueur de rupture zero span	40
3.7.6	Propriétés optiques.....	41
3.8	Valeur de rétention d'eau (WRV) des pâtes	42
Chapitre 4 - Résultats et discussions.....		43
4.1	Effet de l'oxydation et du recyclage sur les propriétés papetières– Série 1	44
4.1.1	La teneur en groupements carboxyliques.....	46
4.1.2	L'indice d'éclatement	47
4.1.3	La longueur de rupture.....	48
4.1.4	L'indice de déchirure	49

4.2	Effet de l'oxydation avant le recyclage – Série 2.....	52
4.2.1	Impacts de l'oxydation de la pâte vierge sur les propriétés papetières	53
4.2.2	Analyse des fibres par microscopie électronique à balayage.....	55
4.2.3	Effet du recyclage sur les propriétés des fibres oxydées.....	57
4.2.3.1	Impacts sur la force intrinsèque des fibres et l'indice de déchirure.....	57
4.2.3.2	Impacts sur l'indice d'éclatement et la longueur de rupture	59
4.2.3.3	Distribution des longueurs de fibres.....	64
4.3	L'effet du NaOCl – Série 3	65
4.3.1	L'indice d'éclatement	67
4.3.2	La longueur de rupture.....	69
4.3.3	L'indice de déchirure	70
4.4	Les propriétés optiques	73
Chapitre 5 - Conclusions.....		77
Bibliographie.....		83

Liste des Figures

Figure 1.1	Tendance générale des propriétés papetières selon le nombre de cycles de recyclage.....	9
Figure 1.2	Courbe typique de la variation de la déchirure en fonction du raffinage.	10
Figure 2.1	Mécanisme réactionnel du TEMPO.....	24
Figure 2.2	Effet du NaOCl ajouté sur le contenu en COOH.....	26
Figure 2.3	Réduction du degré de polymérisation due à l'oxydation.	27
Figure 3.1	Étapes d'un cycle de recyclage.....	33
Figure 4.1	Impact des cycles de recyclage sur les propriétés mécaniques de la pâte utilisée.	44
Figure 4.2	Impact du recyclage et de l'oxydation sur la teneur totale en COOH des pâtes oxydées et non oxydées.....	46
Figure 4.3	Impact du recyclage et de l'oxydation sur l'indice d'éclatement des pâtes.....	48
Figure 4.4	Impact du recyclage et de l'oxydation sur la longueur de rupture.	49
Figure 4.5	Impact du recyclage et de l'oxydation sur l'indice de déchirure.	50
Figure 4.6	Impact du recyclage et de l'oxydation sur la force intrinsèque des fibres déterminé par l'analyse de l'indice de rupture zero-span.	51
Figure 4.7	Impact de l'oxydation sur la teneur en groupements COOH pour les divers échantillons.....	53
Figure 4.8	Microscopie électronique à balayage de la pâte originale.....	55
Figure 4.9	Microscopie électronique à balayage de la pâte chimique vierge oxydée.....	56
Figure 4.10	Microscopie électronique à balayage de la pâte oxydée et recyclée une fois.....	56
Figure 4.11	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur la longueur de rupture Zero-span.....	58
Figure 4.12	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur l'indice de déchirure.	59
Figure 4.13	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur la longueur de rupture.....	60
Figure 4.14	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur les valeurs de WRV.....	62

Figure 4.15	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur l'indice d'éclatement.	63
Figure 4.16	Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur le volume spécifique.	64
Figure 4.17	Longueur moyenne des fibres.	65
Figure 4.18	Courbe d'étalonnage du contenu en COOH en fonction du NaOCl additionné.....	67
Figure 4.19	Effet de la variation de NaOCl sur l'indice d'éclatement.	68
Figure 4.20	Effet de la variation de NaOCl sur la longueur de rupture.	69
Figure 4.21	Effet de la variation en NaOCl sur l'indice de déchirure.	70
Figure 4.22	Effet de la variation en NaOCl sur la longueur Zero-span.....	71
Figure 4.23	Impacts de l'oxydation et du recyclage sur la blancheur des feuilles.....	74
Figure 4.24	Effet de l'oxydation sur la blancheur des pâtes pour la série 3.....	74
Figure 4.25	Impacts du recyclage et de l'oxydation sur le coefficient de diffusion de la lumière.	76
Figure 4.26	Effet de l'oxydation sur le coefficient de diffusion de la lumière pour la série 3.....	76

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Optimisation des concentrations des réactifs pour une pâte DIP.....	30
Tableau 3.1	Concentrations des réactifs.	35
Tableau 4.1	Degré de polymérisation des échantillons analysés	52
Tableau 4.2	Dosage de NaOCl utilisés et la teneur respective en COOH.	66
Tableau 4.3	Degré de polymérisation en fonction du dosage de NaOCl.....	72

Liste des Équations

$\eta_{rel} = h.t_n$	Équation 3.1	36
$[\eta] = k'.DP^\alpha$	Équation 3.2	36
$V_s = \frac{E}{G}$	Équation 3.3	38
$L = \frac{T.1000}{15.G}$	Équation 3.4	38
$I_D = \frac{E.g_n}{G}$	Équation 3.5	39
$F = (P - P_0).K$	Équation 3.6	40
$L = \frac{F * 66,67}{G}$	Équation 3.7	41
$WRV = \frac{W_H - W_S}{W_S} \times 100\%$	Équation 3.8	42

Liste des Abréviations

ATPPC	Association technique des pâtes et papiers du Canada
CHO	Groupement carbonyle
¹³ C-NMR	Spectroscopie par résonance magnétique du carbone
COOH	Groupement carboxyle
CRPP	Centre de recherche en pâtes et papiers
CSF	Indice d'égouttage standard canadien
CuEn	Cupriéthylènediamine
DIP	Pâte désencrée
DP	Degré de polymérisation
ECF	Pâte libre de chlore élémentaire
FQA	Équipement d'analyse sur la qualité de la fibre
FSP	Point de saturation de la fibre
HCl	Acide chlorhydrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
OH	Hydroxyle
SCAN	Comité d'évaluation des pâtes, papier et carton (Scandinavie)
TAPPI	Association technique de l'industrie des pâtes et papiers (États-Unis)
TCF	Pâte libre de tout réactif à base de chlore
TEA	Adsorption de l'énergie de tension
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TGC _t	Teneur totale en groupements carboxyliques
PTM	Pâte thermomécanique
WRV	Valeur de rétention d'eau (Water Retention value)

Chapitre 1 - Introduction

1.1 La situation actuelle

L'industrie des produits forestiers est un des piliers de l'économie canadienne et représente près de 800 000 emplois directs et indirects [1]. Ce secteur passe actuellement par une des pires crises de son histoire où la restructuration de toutes ses sphères d'activité est nécessaire à sa survie. L'industrie des pâtes et papiers doit cependant faire face à de nombreux défis, tant au niveau mondial que local.

La forte spéculation sur le marché mondial a eu des retombées importantes sur l'économie, une des plus marquantes sans doute étant la variation démesurée du prix du pétrole. L'instabilité de la valeur du baril (en 2008, nous avons observé une hausse jusqu'aux environs de \$US 140,00 au mois de juillet [2]), a ainsi affecté de façon démesurée les coûts de production des usines.

Les usines canadiennes fabriquent majoritairement du papier journal, un produit à basse valeur ajoutée, et ont produit environ 19 % de tout le papier journal dans le monde, en 2005 [3]. Les usines québécoises sont responsables elles mêmes de 9% de la production mondiale de papier journal. La faible population du Québec fait en sorte que 85 % de la production québécoise de papier journal est exportée, dont 58% aux États-Unis [3]. Ces chiffres nous indiquent la grande dépendance des usines québécoises par rapport au marché américain de papier journal. De plus, ce marché a atteint, de façon générale, sa maturation et la diminution de la demande montre une tendance réelle depuis plusieurs années. En 2008, par exemple, la consommation de papier journal par les quotidiens américains a été réduite de 22,6% [4]. La tendance à la stabilisation des marchés peut être rencontrée également dans la majorité des pays développés.

Le papier journal étant un produit à basse valeur ajoutée, sa production, comme celle de tous les produits ainsi nommés « commodités » n'est rentable aujourd'hui que par les compagnies qui arrivent à faire des économies d'échelle, où des profits intéressants ne

sont possibles qu'à des niveaux de production élevés. Alors, même si les usines québécoises sont responsables de 9 % de la production mondiale en papier journal, cette production est faite par des usines relativement désuètes. Sauf quelques exceptions, les investissements pour de nouvelles machines à papier s'effectuent plutôt dans les pays de l'Asie et de l'Amérique Latine. Ces nouvelles usines utilisent une technologie beaucoup plus performante, et ont accès à des ressources naturelles abondantes ainsi qu'à une main d'œuvre compétente et moins chère. Celles-ci leur permettent de produire du papier journal, de la même qualité, mais à des coûts bien moins élevés. Ainsi, l'approvisionnement du marché américain déjà stable, devient plus difficile à cause de la compétition internationale.

Les usines québécoises sont également assujetties à certaines restrictions gouvernementales concernant l'approvisionnement en bois. Ainsi, le rapport Coulombe [5] force les usines à réduire leur approvisionnement en fibres vierges de 15 % à 20 %. Ces changements représentent la récente préoccupation du gouvernement envers la protection des forêts publiques, en situant le taux de récolte dans les limites des possibilités de reboisement.

Comme nous pouvons le constater, tous les défis auxquels les usines doivent faire face peuvent être regroupés sous deux problématiques majeures : premièrement, abaisser leurs coûts de production et, deuxièmement, combler leur carence en matières premières causée par des lois environnementales plus rigides. En résumé, une restructuration importante doit être appliquée à l'industrie papetière de manière générale, du point de vue des installations, de la main d'œuvre, comme du point de vue de l'orientation vers le marché des produits à haute valeur ajoutée [1].

L'utilisation accrue des fibres recyclées dans l'industrie est une des solutions que le développement de nouveaux équipements, allié aux derniers acquis scientifiques apporte pour aider les compagnies dans la réduction du coût général de production. C'est une tendance qui a déjà été observée en Europe il y a quelques décennies, quand une vague de législations visant à stimuler le recyclage, pour des raisons environnementales et économiques, a favorisé l'installation des nouvelles usines à proximité des centres

urbains, grands producteurs des vieux papiers [6]. Dans la réalité canadienne, et plus spécifiquement dans celle du Québec, les usines doivent aller chercher cette matière première non seulement dans les centres urbains à proximité des installations industrielles, mais aussi et principalement, dans les grands centres urbains du nord-est américain. Cette situation découle de la vocation exportatrice de ces compagnies, comme mentionné précédemment et du fait que le marché interne québécois des vieux papiers ne peut fournir le volume requis par nos usines. Ainsi, elles doivent récupérer les vieux papiers dans les grandes centres urbains américains [7].

1.2 La Chine et les vieux papiers

Pendant que certaines régions du globe vivent une croissance de la disponibilité en bois, comme dans le cas de l'Amérique Latine avec l'expérience de l'eucalyptus et de la Russie avec ses énormes réserves naturelles, d'autres pays doivent subir une diminution graduelle de l'accès à cette matière première fondamentale pour l'industrie papetière. C'est le cas de la Chine, un pays où la forte demande de la population pour l'agriculture et le récent essor industriel, ont systématiquement exterminé les réserves naturelles de bois. La demande des industries papetières, liée surtout à la demande d'autres secteurs de l'industrie chinoise pour des emballages, est actuellement beaucoup plus grande que la capacité d'approvisionnement interne. Certaines solutions furent rapidement mises en place, notamment l'importation de bois à partir des pays voisins du sud-est asiatique et la mise au point des technologies de recyclage. La première option rencontre des contraintes politiques, économiques et environnementales comme des restrictions existantes dans les pays exportateurs de bois et l'action des organismes de défense des ressources naturelles. La deuxième option, le recyclage, est toujours considéré avec unanimité comme la solution la plus intelligente du point de vue environnemental, et surtout, la plus intéressante du point de vue de la réduction des coûts de production. C'est donc cette dernière qui a été privilégiée.

Cependant, la Chine, même avec 20 % de la population mondiale (1,3 milliards de personnes), ne requiert que 12 % de la consommation totale. L'Amérique du Nord avec

330 millions d'habitants (É.-U. et Canada) représente près de 25 % de la consommation. Le potentiel de croissance chinois est énorme, mais la capacité de génération de matière recyclable ne suffit pas encore à combler les grands besoins de l'industrie papetière locale à ce sujet. Le faible taux de récupération des systèmes de collecte publique (31 %) et les exportations chinoises de papier journal (300 000 tonnes en 2007) contribuent à affaiblir cette capacité [8].

La forte demande pour les fibres secondaires a poussé les Chinois à regarder le marché international de matières recyclables avec un intérêt accru dans la dernière décennie, naturellement se tournant vers le marché américain – le plus important au monde. Les achats chinois de vieux papiers ont vite monté de 291 000 tonnes en 1994 à 7,7 millions de tonnes en 2005, les achats aux États-Unis représentant 60 % du total acquis par les Chinois [9].

Les nouveaux investissements faits en Chine depuis les dernières années ont apporté une toute nouvelle technologie de traitement des fibres secondaires. Des développements ont été faits du point de vue des équipements de nettoyage, classage et fractionnement des fibres capables de traiter des quantités plus importantes de matériel, avec une efficacité de nettoyage et séparation de contaminants accrue. Enfin, la fine pointe de la technologie des principaux manufacturiers mondiaux a été mise en scène pour permettre aux chinois de travailler avec un matériel recyclable de moindre qualité, sans perdre la qualité finale de leurs produits.

La forte capacité chinoise d'enlèvement de contaminants alliée à la forte demande commence à pousser les exportateurs américains vers une nouvelle tendance de collecte de matériels recyclables – la collecte à courant unique, ou «single stream». Dans ce système, il n'y a pas de séparation des différents types de déchets recyclables. Du papier, du carton, du métal, de la vitre et du plastique sont collectés ensembles et aussi vendus ensembles comme un seul type de matériel recyclable. Cela vient de créer un nouveau grade de papiers, «les papiers mélangés». Selon les estimations [10], à peu près la moitié de tout le volume de papier mélangé vient des collectes municipales. C'est un système beaucoup plus simple et moins coûteux que les systèmes de collecte avec ségrégation,

plus intéressant du point de vue des budgets municipaux. D'après le Recycle America Alliance [10], la collecte «single stream» est une réalité et seules les nouvelles technologies dans les usines de recyclage sont adaptées pour y faire face. Le grand désavantage est que plus on a de contaminants dans le volume de matériel collecté, plus faible sera la quantité de fibres disponible. Ceci est excellent pour les exportateurs américains, mais c'est très néfaste pour les acheteurs mondiaux.

Les usines québécoises sont ainsi coincées dans les nouvelles tendances du marché des vieux papiers américain et doivent faire face non seulement à une compétition avec les acheteurs chinois pour le prix, mais aussi à une matière première de moindre qualité.

1.3 Les fibres recyclées

Les fibres recyclées diffèrent des fibres vierges dans le sens où les premières ont subi au moins un cycle papetier [11]. C'est une matière très hétérogène du point de vue de la composition, laquelle peut être divisée en fibres post-consommation et fibres pré consommation. Nous entendons par source de fibres post-consommation tous les papiers, cartons et déchets fibreux ayant rempli la fonction à laquelle ils étaient destinés à l'origine. Nous parlons ainsi des caisses en carton ondulés usagées, des vieux journaux, des vieux magazines, des vieux papiers mélangés, ainsi que de tous les papiers, cartons et fibres recueillis parmi les ordures ménagères [12]. Pour les fibres pré consommation, nous considérons tous les papiers et cartons recueillis des usines de manufacture et conversion (usines d'emballages, par exemple), ainsi que du papier fini originaire des surplus d'inventaires [13]. Cette grande variété de sources de matière première signifie une grande diversité de traitements subis par les fibres en question, ce qui affecte le potentiel de recyclage des fibres.

Le type de pâte (mécanique, chimique), le degré de raffinage, le blanchiment, l'intensité de pressage et le séchage sont des paramètres qui influencent la performance des fibres pour les prochains cycles d'utilisation et par le fait même les propriétés papetières. Cependant, c'est sans doute le séchage qui joue le rôle le plus déterminant dans la modification de la structure des fibres [11].

Malgré tout, peu importe le type de fibre utilisé, le matériel récupéré renferme toujours une forte quantité de contaminants.

Les contaminants dont nous parlons sont constitués de l'ensemble des matériaux ajoutés au papier dès sa fabrication en usine, jusqu'à son impression et sa conversion en produits finis tel que nous connaissons. Nous parlons des divers grades d'adhésifs (étiquettes, autocollants, bandes), des agrafes, des pellicules en plastiques, de l'encre, des cires, juste pour ne citer que quelques exemples, et qui doivent être séparés des fibres récupérées par divers processus industriels [14].

D'après ce que nous venons de voir, la qualité des vieux papiers est donc influencée tant par le type et la quantité de contaminants que par les effets néfastes du cycle papetier sur les fibres. L'amélioration de la qualité des fibres recyclées passe, de cette façon, par la résolution d'une grande variété de problèmes. Notre étude a été axée sur l'analyse des propriétés papetières des fibres recyclées; l'analyse de leur comportement lors des cycles papetiers et l'évaluation de leur comportement face au traitement chimique avec le système TEMPO.

1.3.1 Réduction des propriétés de résistance mécanique

Il y a un consensus général quant au fait que le recyclage est responsable d'une importante diminution des propriétés papetières comme la longueur de rupture, l'éclatement, la densité apparente et l'élasticité, et de l'augmentation de la rigidité [15]. De plus, plusieurs travaux comme ceux de Mckee [11] nous montrent que le premier cycle de recyclage est responsable des plus grands changements dans les propriétés papetières, avec une tendance à la stabilisation après le troisième cycle. La cause derrière le changement des propriétés papetières est la réduction du potentiel de liaison chimique des fibres, causé par des modifications majeures dans leur structure.

1.3.1.1 Modifications intra fibres

Les modifications intra fibres se produisent dans la paroi cellulaire des fibres. L'influence négative d'un cycle papetier dans les liaisons chimiques inter fibres est

nommé « hornification ». Ce terme, fut proposé par Georg Jayme en 1944, après avoir développé le concept de la « Valeur de Rétention d'Eau » (ou WRV pour son acronyme en anglais – Water Retention Value), une procédure empirique pour déterminer la quantité d'eau retenue par une masse de pâte après avoir été centrifugée 10 min à 2300 rpm [16]. Le résultat, en pourcentage, fournit une valeur de la capacité d'absorption d'eau par les fibres. L'absorption d'eau est en relation directe avec leur capacité de faire des liaisons chimiques entre elles, une fois que le principe est le même dans les deux cas : la disponibilité de groupements hydroxyles. Jayme remarqua la réduction du WRV après le séchage, et le fait que cette propriété ne pouvait pas être rétablie après la remise en pâte.

L'hornification est donc un concept qui caractérise la perte de la capacité d'absorption de la paroi cellulaire. Le mécanisme expliquant ce phénomène fut suggéré par plusieurs auteurs dans la littérature, dont la revue de Garg et al. [17], qui nous sert de base. La paroi cellulaire de la fibre possède plusieurs lamelles de fibrilles de cellulose, ainsi que des microfibrilles libérées par l'action du raffinage. Pendant le séchage, les molécules d'eau accrochées dans les lamelles sont enlevées par la chaleur, et les forces de tension de surface finissent par les rapprocher, jusqu'à ce que les liaisons hydrogène s'établissent et les lamelles adhèrent les une aux autres. Les microfibrilles se réorganisent et le résultat est une nouvelle structure cohérente. Si les parties adhérees sont suffisamment similaires en termes de topographie de surface, les liaisons seront très solides et une structure cristalline peut se former, ce qui restreint la réabsorption d'eau lors de la remise en pâte. Le résultat est alors une paroi « blindée », avec peu de groupes hydroxyles disponibles. Hubbe et al. [18] suggèrent le concept de la topographie des surfaces comme une alternative plausible pour expliquer la réouverture difficile des pores dans la paroi cellulaire. Une fois qu'ils sont nés d'une rupture des lamelles adjacentes, la topographie des surfaces est similaire, et donc quand le séchage amène ces deux surfaces « identiques » ensemble, la localisation des groupes hydroxyles fait en sorte que les liaisons soient plus intenses. Comme l'auteur le rapporte, cet argument doit encore être prouvé, car les traitements mécaniques des fibres avant la fabrication des feuilles (comme à l'étape du raffinage) peuvent changer la topologie des surfaces.

Scallan et Tigerström [19] attribuent l'intensité de l'hornification à la présence de lignine et des hémicelluloses et à la formation d'un gel dans les interstices des parois cellulaires. Dans leur étude, des pâtes à plusieurs taux de rendement furent séchées et re-dispersées et leur capacité d'absorption d'eau fut ensuite analysée par la méthode du « point de saturation de la fibre » (FSP pour l'acronyme en anglais). Cao et al. [20] ont étudié l'influence spécifique des hémicelluloses dans le comportement du papier recyclé. Les auteurs ont trouvé que, pour une pâte mécanique de pruche, la quantité de pentosanes a joué un rôle essentiel dans le potentiel de recyclage de la pâte, les propriétés papetières étant plus touchées à mesure que le contenu en pentosanes fut diminué. Une tendance similaire n'a pas pu être trouvée pour la lignine seule.

Les procédés de cuisson chimiques (à plus bas rendement) enlèvent la lignine et les hémicelluloses des parois cellulaires et ces espaces sont ainsi occupés par les molécules d'eau une fois les fibres en suspension. Lors du séchage, l'eau est enlevée à son tour et le mécanisme d'hornification prend place. Dans les procédés mécaniques (à plus haut rendement), tout le matériel ligno-hémicellulosique reste en place et empêche un plus grand contact et la liaison des groupements hydroxyles des lamelles adjacentes pendant le séchage. Les pâtes kraft blanchies subissent donc plus intensément les effets de l'hornification.

La fermeture des pores et des interstices inter-lamellaires dans les fibres secondaires affecte non seulement la disponibilité des groupes hydroxyles dans les parois, mais aussi la flexibilité de la fibre, car après l'enlèvement de l'eau les interstices se ferment et les lamelles une fois liées ne peuvent plus glisser les unes sur les autres.

1.3.1.2 Dimension des fibres

Le processus de séchage et de redispersion dans l'eau n'influence pas la longueur de fibres, laquelle est plutôt réduite lors du traitement mécanique subit à l'usine comme stratégie pour la récupération des propriétés physiques. Les fibres étant plus rigides et cassantes, elles libèrent plus de fines lors du raffinage.

1.3.1.3 Propriétés de résistance interfibres

La rigidité de la fibre et le faible nombre de liaisons chimiques disponibles sont les deux facteurs qui influencent directement les propriétés de résistance interfibres et ainsi une grande partie des propriétés physiques du papier. Moins flexibles sont les fibres, moins elles seront conformées à la forme des fibres adjacentes et ainsi moindre sera la proportion de surface liée [13]. La rigidité empêche une meilleure conformation lorsque la suspension de pâte est transférée vers la machine à papier pour la formation du matelas fibreux.

La Figure 1.1, montre la tendance générale des propriétés papetières d'une pâte chimique recyclée où nous observons les variations de la densité apparente, la rigidité, la longueur de rupture, l'éclatement et la déchirure, entre autres [15].

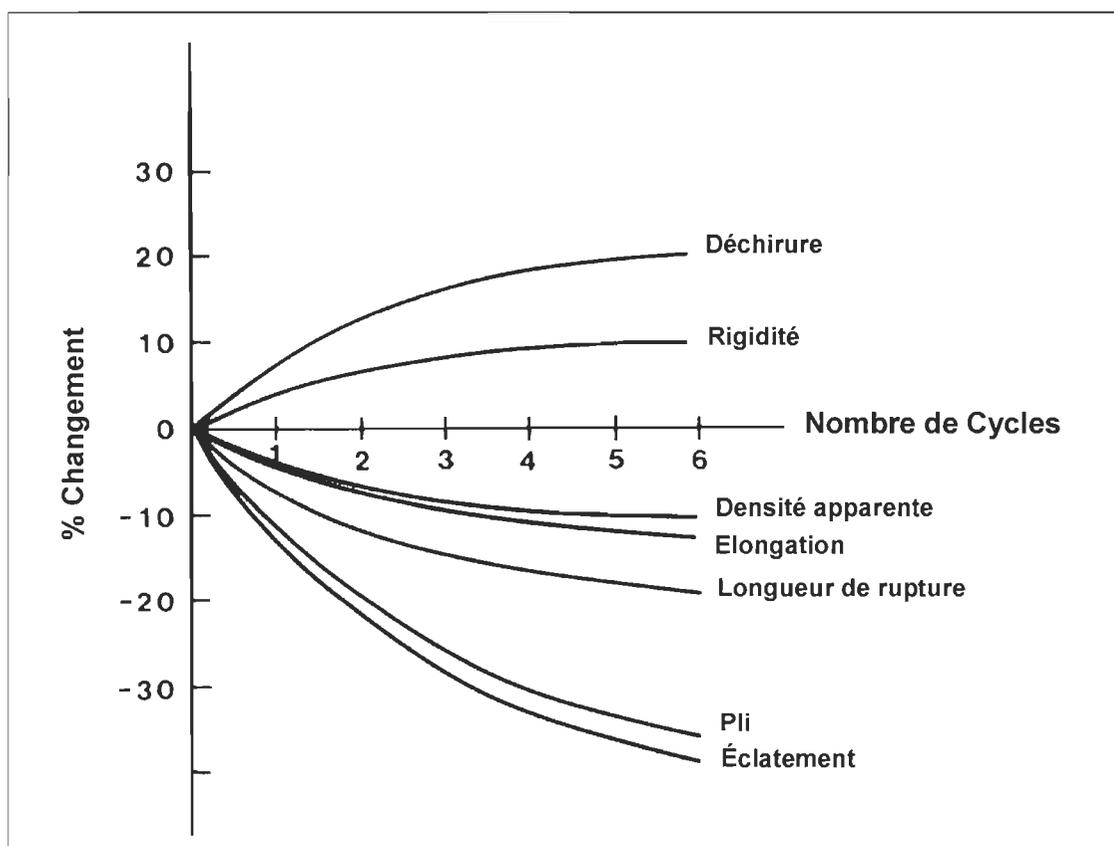


Figure 1.1 Tendance générale des propriétés papetières selon le nombre de cycles de recyclage.

L'augmentation du volume spécifique des feuilles représente la diminution de leur densité apparente et cela est dû à la faible conformation des fibres recyclées, plus rigides et donc moins flexibles. La faible disponibilité pour les liaisons chimiques fait aussi en sorte que les fibres restent moins attachées les unes aux autres et le matelas fibreux est donc moins uni. La réduction de la longueur de rupture, du TEA et de l'éclatement nous indique directement cette perte en force des liaisons interfibres.

Le comportement de l'indice de déchirure est influencé par le degré de raffinage initial de la pâte [21]. La Figure 1.2 montre une courbe typique de l'indice de déchirure en fonction du degré de raffinage initial (en rapport avec le potentiel de liaisons chimiques) d'une pâte kraft.

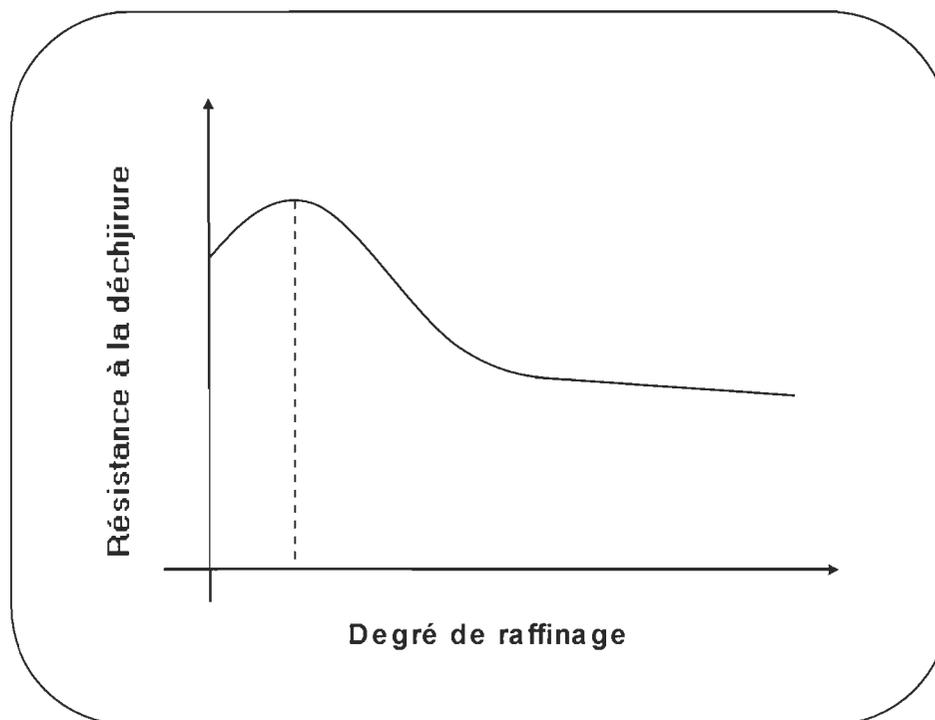


Figure 1.2 Courbe typique de la variation de la déchirure en fonction du raffinage.

Les variations de la déchirure dépendront alors de la localisation initiale de la pâte dans cette courbe. Considérant que les fibres perdent leur capacité à faire des liaisons chimiques à mesure que les cycles de recyclage se succèdent, nous nous déplaçons de la

droite vers la gauche sur le graphique. Ainsi, une pâte dont les fibres vierges possèdent un degré de raffinage élevé se situera à la droite du point de résistance à la déchirure maximale et la tendance, avec les cycles papetiers, est à l'augmentation de cette résistance. Pour une pâte moins raffinée, et donc placée initialement à gauche de la résistance maximale, nous observerons une baisse de cet indice [21]. Quant à la localisation de ce point de résistance maximale par rapport à l'axe du potentiel de liaison, celui-ci sera beaucoup plus élevé pour les pâtes de feuillus en comparaison avec les pâtes de résineux [22].

L'indice de déchirure, contrairement aux autres propriétés papetières des fibres, ne dépend pas totalement du potentiel de liaison interfibres, mais aussi de leur résistance intrinsèque. L'énergie totale nécessaire pour déchirer une feuille de papier dépend de l'énergie utilisée pour rompre des fibres en tension individuellement et de celle utilisée pour déplacer des fibres dans le réseau fibreux [11]. Plus le potentiel de liaison des fibres est important, moindre sera le déplacement fibreux, et à ce moment l'énergie pour le déchirement sera due à la résistance imposée par la propre structure de la fibre.

Chapitre 2 - Technologies existantes pour améliorer les propriétés papetières des fibres recyclées

Plusieurs stratégies sont présentement utilisées par les papetières pour augmenter l'emploi des fibres secondaires dans la fabrication de papiers à valeur ajoutée supérieure par rapport au papier journal, grade actuellement dominant dans les usines québécoises. Dans la catégorie des papiers à valeur ajoutée, nous pouvons inclure, par exemple, des grades de papiers destinés à des utilisations spécifiques comme du papier fin non couché (impression commerciale, magazines), et du papier fin couché (livres, magazines spéciaux, catalogues, livres illustrés, brochures, etc.) où la qualité de la fibre est très importante [23].

La voie du mélange avec d'autres types de pâtes, ainsi que des traitements mécaniques ou chimiques des fibres sont envisagées pour l'amélioration des propriétés papetières des fibres secondaires. Cependant, dans la majorité des cas, celle-ci dépend d'une combinaison de deux ou plusieurs méthodes, comme un traitement mécanique par raffinage, suivi d'un traitement chimique par oxydation des fibres.

2.1 Le mélange des pâtes

Sans doute la stratégie la plus ancienne pour accroître l'utilisation des fibres recyclées, le mélange avec des fibres vierges, est très utilisé dans toutes les usines, par la remise en circuit des casses de machine et tout papier non conforme ne pouvant pas être vendu. Même si dans ce cas le papier à être recyclé ne possède pas de contaminants, il a déjà subi un cycle papetier et ces fibres ont déjà subi l'effet de l'hornification.

Le mélange avec des fibres non séchées réduit l'influence négative des fibres hornifiées sur les propriétés papetières de la pâte en générale. Cependant, les fibres recyclées ne subissent aucun traitement visant la modification de ces propriétés, alors les usines seulement diluent le problème.

2.2 Le fractionnement de la pâte

Le fractionnement consiste dans la séparation mécanique d'une pâte en deux courants principaux, une avec une plus grande concentration en fibres longues, et une autre avec une teneur plus importante en fibres courtes. C'est une opération unitaire très utilisée dans le milieu de l'industrie du recyclage, surtout dans la fabrication de papiers et cartons à plusieurs couches, en raison de sa grande versatilité et à la facilité de contrôle de l'opération, en modifiant les paramètres d'opération des équipements. La séparation est obtenue à l'aide d'équipements de tamisage, dont les paramètres de contrôle (utilisation de tamis à trous ou à fentes, taille des ouvertures, débit d'alimentation, vitesse du rotor, entre autres) influencent la distribution de la taille des fibres à la sortie de la machine.

Ce type de traitement apporte comme avantage la possibilité à l'opérateur de choisir la meilleure façon d'utiliser les fractions de fibres obtenues, en les utilisant dans une proportion déterminée par rapport aux propriétés papetières qui doivent être privilégiées pour une application spécifique. En général, dans l'industrie des cartons, la fraction de fibres plus courtes est utilisée dans les couches intermédiaires, ce qui peut garantir une bonne épaisseur, tandis que la fraction des fibres plus longues est utilisée dans les couches externes pour maintenir des caractéristiques de force du produit et réduire ainsi les besoins en fibres vierges [24].

Un autre avantage de cette stratégie réside dans l'économie en énergie qu'elle peut apporter au procédé. Il est bien connu que l'étape du raffinage est une des opérations les plus énergétivores de l'industrie papetière. Ainsi, en séparant les fibres longues des fibres courtes, nous évitons le raffinage non nécessaire des fractions courtes, ce qui peut influencer négativement l'indice d'égouttage. Ainsi, nous concentrons les efforts dans la récupération des propriétés papetières des fibres longues.

Si le fractionnement a une importante application dans le domaine des cartons, le même phénomène ne se passe pas dans l'utilisation des fibres recyclées pour la fabrication des papiers. Dans ce cas, l'utilisation de la fraction des fibres longues est bien encadrée,

cependant celle de la fraction plus courte comporte des limitations en raison de la grande présence des contaminants collants, concentrés dans cette fraction suite au processus de tamisage. En plus d'influencer l'apparence du produit final, ce type de contaminants peut nuire à la performance de la machine à papier à long terme, puisque ces contaminants peuvent s'incruster dans les systèmes de rouleaux et de tuyauterie. Ce problème demeure sans une solution industrielle satisfaisante pour l'instant [18].

2.3 Le raffinage

Le raffinage est une méthode très utilisée pour l'augmentation du potentiel de liaison chimique des fibres recyclées, avant l'arrivée aux machines à papiers. Par la création de forces de cisaillement et des contraintes de pression, les fibres subissent divers types de laminage, torsions, flexions et écrasements, ces forces étant appliquées par les plaques des raffineurs, ainsi que par les fibres elles mêmes [25]. Cependant, les fibres déjà raffinée devront subir un traitement moins intense pour « réactiver » la capacité de créer des liaisons chimiques [26]. Les effets positifs du procédé de raffinage pour les fibres recyclées sont la fibrillation de la paroi (un effet moins intense que dans les fibres vierges), ainsi que l'augmentation de la souplesse des fibres, avec une plus grande capacité d'absorption d'eau. Ces effets permettent l'augmentation du potentiel de liaison chimique entre les fibres.

Par contre, il existe un certain compromis à faire entre le gain en potentiel de liaison et l'indice d'égouttage. Les fibres qui ont déjà subi un cycle papetier, surtout celles d'origine chimique, sont normalement plus fragiles et moins résistantes au raffinage, qui fini par les couper, générant une grande concentration de fines dans la pâte et réduisant la longueur moyenne des fibres. La conséquence immédiate est la diminution de la valeur de l'indice d'égouttage, ce qui rend plus difficile le drainage de l'eau lors de la formation du papier et ralentit d'une façon générale le taux de production de la machine.

La capacité d'améliorer le potentiel de liaison entre les fibres va dépendre aussi de la façon dont les fibres furent raffinées lors de leur premier cycle papetier. Les fibres qui ont subi une étape de raffinage à une intensité contrôlée de manière que seulement les

surfaces externes soient fibrillées, possèdent une capacité de récupération des propriétés après un deuxième raffinage significativement plus importante que les fibres fibrillées aussi à l'intérieur [18]. De plus, la proportion de pâte chimique dans les fibres recyclées affecte la capacité de raffinage. Ainsi, une teneur moindre en fibres chimiques nécessitera moins d'intensité de raffinage pour le développement des propriétés de force [26].

Le raffinage à haute consistance constitue une stratégie pour essayer de réduire les effets de coupage des fibres et la génération de fines et d'améliorer le potentiel de liaison entre les fibres. L'efficacité de cette technique dépend de la friction interne imposée aux fibres par les fibres de l'entourage plutôt que par les disques de l'équipement. D'après les analyses de Rangamannar et al. [27], le raffinage moins intense causé par la haute consistance fait en sorte que les propriétés papetières peuvent être améliorées, avec une réduction des effets néfastes du raffinage traditionnel, tout en contribuant à la dispersion des contaminants présents dans une pâte désencrée. Cependant, l'utilisation du raffinage comme seule méthode d'amélioration des propriétés des fibres recyclées, même à haute consistance, impose toujours des limitations dus à la faible capacité de réactivation des fibres provenant des pâtes chimiques par rapport aux fibres de pâte mécanique.

2.4 Les traitements chimiques

Les divers traitements chimiques appliqués aux fibres recyclées visent la modification de la composition chimique de leur surface comme moyen d'accroître les interactions entre fibres, et par conséquent, les propriétés papetières. Les techniques actuellement développées pour les fibres secondaires proviennent des travaux sur la modification des polymères naturels, ou biopolymères, effectués depuis les dernières décennies. Ces matériaux, dont les fibres de ligno-cellulose natives font partie, ont été remplacés dans le passé par des polymères synthétiques de haute performance, mais les préoccupations environnementales et économiques poussent les industries à revenir à l'utilisation des biopolymères comme étant des fibres biodégradables, renouvelables et relativement peu coûteuses [28]. Les fibres lignocellulosiques ont comme avantage une forte teneur en

groupements hydroxyles, facile d'accès, qui peuvent être utilisés pour l'attachement d'une grande variété d'autres groupes fonctionnels, comme certains polymères. La modification contrôlée des fibres de cellulose est une technique qui, dans l'avenir, rendra possible le remplacement des polymères actuels provenant des sources de combustibles fossiles par des produits renouvelables [29].

Dans le cas spécifique des fibres secondaires, l'hornification a réduit la disponibilité de groupements hydroxyles à leur surface en raison de la fermeture des pores et lamelles des parois fibreuses, comme expliqué à la section 1.3.1. Les groupes hydroxyles restants peuvent alors être substitués par des groupements plus réactifs (notamment des groupements carboxyles). Cette modification peut être réalisée par l'estérification, l'éthérification, le greffage, ou par un processus d'oxydation [30,48]. Le greffage et l'oxydation sont les méthodes les plus utilisées pour la modification des fibres de celluloses industrielles (pâtes chimiques et mécaniques) et seront donc les seules à être décrites dans cette étude.

2.4.1 Le greffage

Le greffage est une méthode utilisée couramment pour l'addition de monomères à la surface des fibres. La charge ionique des constituants d'une suspension fibreuse (fibres chimiques et/ou mécaniques, matières minérales et matières extractibles) est très importante et détermine les rapports d'attraction / répulsion entre eux. Le greffage visant le contrôle de la charge des polysaccharides a déjà été très utilisé dans la production d'amidon cationique, ainsi que pour améliorer la vitesse de coloration des fibres de coton [31]. Dans le domaine des pâtes et papiers, le greffage a été utilisé pour rendre la cellulose cationique par l'addition d'amines quaternaires à la surface des fibres [32]. Cette modification de la charge de la cellulose permet d'atteindre des propriétés particulières comme un plus grand pouvoir de rétention des additifs chimiques ajoutés à la suspension de pâte lors du processus de fabrication, ainsi qu'une amélioration de l'indice d'égouttage, des propriétés mécaniques et une meilleure biodégradabilité [33].

La polymérisation par greffage est une méthode très en vogue actuellement pour introduire divers groupements fonctionnels à la surface des fibres, où chaque type de groupement peut garantir une propriété spécifique à la cellulose modifiée [57].

2.4.2 Les traitements enzymatiques

La biotechnologie est une approche de plus en plus en vogue et possède un potentiel intéressant pour l'amélioration des propriétés papetières des fibres recyclées. L'emploi efficace des enzymes dans l'industrie papetière a commencé par le domaine du blanchiment, où une technologie à base de xylanases microbiales a été mise au point pour réduire la teneur en lignine résiduelle des pâtes, diminuant ou éventuellement éliminant les besoins en chlore, ce que a facilité la production des pâtes ECF (*elemental chlorine free* – acronyme en anglais pour les pâtes blanchies sans Cl₂) et TCF (*total chlorine free* – acronyme en anglais pour les pâtes blanchies sans aucun réactif à base de chlore) [34]. Des enzymes ont été utilisés pour atténuer plusieurs problèmes environnementaux et sont arrivés dans le domaine des pâtes recyclées plus spécifiquement comme des agents pour faciliter le désencrage des fibres. Les contaminants comme des adhésifs et des résidus de poix, tout comme l'encre, peuvent être plus facilement enlevés à l'aide de traitements enzymatiques, qui travaillent sur la séparation des fibres hors des processus de lavage et flottation.

La revue de littérature fait par Kenealy et Jeffries [34] montre que les enzymes peuvent être aussi utilisés dans les ateliers de recyclage pour améliorer l'indice d'égouttage des fibres, ce qui améliore la performance de la machine à papier. Les propriétés de force peuvent être améliorées en conjuguant un traitement enzymatique avec le raffinage de la pâte.

La modification des fibres à l'aide des traitements enzymatiques intéresse actuellement beaucoup les scientifiques. Des enzymes comme des peroxydases et des laccases ont été utilisées dans la co-polymérisation des matériaux ligno-cellulosiques [35]. Ces dernières ont aussi été utilisées dans la modification de certaines pâtes à l'aide de l'acide 4-hydroxyphénylacétique. Cette modification a augmenté la teneur en groupements

carboxyliques, ce qui a influencé positivement le potentiel de liaison entre les fibres. L'augmentation de l'absorption d'eau et des propriétés de force a aussi été remarquée.

Les cellulases peuvent améliorer la flexibilité des fibres et par conséquent les propriétés papetières de la pâte. Cet effet positif résulte de l'augmentation de la surface disponible pour les liaisons entre fibres, due au rapprochement des parois des fibres traitées par l'action des enzymes [36].

Le traitement enzymatique des fibres peut cependant contribuer à la dégradation des fibres si l'application n'est pas faite de la bonne façon. Des quantités excessives de cellulase peuvent causer de l'érosion à la surface des fibres, réduisant le potentiel de liaison chimique. Cette dégradation a plus de chance de se produire sur des fibres plus courtes et minces [34]. Les usines se montrent aussi un peu hésitantes par rapport à l'implémentation des nouvelles technologies qui peuvent demander non seulement des investissements en nouveaux équipements et technologies (celles des enzymes sont encore coûteuses), mais aussi des altérations dans les procédés en termes de pH et de la température, par exemple [36].

2.4.3 L'oxydation

L'oxydation est une méthode chimique permettant l'amélioration des propriétés papetières des fibres. La modification du degré d'oxydation du carbone relié au groupement hydroxyle via le remplacement de ceux-ci par des groupements plus actifs peut être faite à l'aide de plusieurs réactifs chimiques. Les différentes options existantes nous offrent différents degrés de rendement d'opération et de réactions secondaires, des paramètres inversement proportionnels au prix des réactifs.

Les techniques utilisant des réactifs alcalins sont les plus utilisées pour améliorer le potentiel de liaison des pâtes [37]. Leur efficacité pour l'accroissement de la capacité des fibres à absorber l'eau a été démontrée lors des opérations de blanchiment et de désencrage. L'hydroxyde de sodium est normalement utilisé dans les ateliers de désencrage pour améliorer la séparation des fibres et l'enlèvement des particules d'encre [38]. Les pigments d'encre sont détachés par la décomposition de ses agents de liaison

durant la saponification et ensuite enlevés de la suspension par des opérations de lavage et flottation. Gurnagul [38] a étudié les effets du traitement des pâtes mécaniques et chimiques avec le NaOH et a montré que l'utilisation de ce réactif a un effet positif sur la capacité d'absorption d'eau. Cette propriété est un facteur très important par rapport au potentiel de liaison entre les fibres, comme il a été démontré par Katz et al [39], qui ont étudié le comportement d'une pâte mécanique par rapport à la variation du contenu en soude caustique. Dans ce travail, les auteurs ont observé que l'ajout de quantités plus importantes de l'agent oxydant contribuait à l'amélioration des propriétés papetières comme l'éclatement, la longueur de rupture et la déchirure, mais était néfaste pour les propriétés optiques tel que la blancheur et l'opacité. De plus, la récupération partielle des propriétés par le traitement alcalin ne dure que jusqu'au prochain cycle papetier, quand l'hornification annule les acquis du cycle passé [18].

Quelques agents de blanchiment comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène peuvent aussi accroître la capacité d'absorption d'eau des fibres par l'augmentation de leur flexibilité, due à l'addition de groupements carboxyliques dans les fibres [40,43,45]. L'utilisation de l'ozone comme agent de blanchiment est devenue très acceptée dans le milieu industriel pour les systèmes TCF ou ECF. Chirat et al [41] ont remarqué que, en parallèle à la dissolution de la lignine, l'ozone oxyde les fibres cellulosiques car la teneur en groupements carbonyles et carboxyles a été augmentée. Il a aussi été suggéré par Wistara et Young [37] que les propriétés mécaniques sont accrues, d'une manière générale, par l'affaiblissement des parois fibreuses après l'ozonisation, ce qui rend les fibres plus élastiques et conformables. Il est probable, d'après les auteurs, que l'élimination des liaisons internes soit la cause de ce comportement. Par contre, cette oxydation s'accompagne d'une importante réduction dans le degré de polymérisation de la pâte, indiquant que le processus n'est pas sélectif et la concentration en ozone devrait être limitée de façon à réduire les effets néfastes sur les fibres.

Le peroxyde est un agent couramment utilisé dans le désencrage pour atteindre les niveaux requis de blancheur [42]. C'est un réactif qui préserve, d'une façon générale, la lignine des fibres, éliminant seulement ses agents chromophores. L'influence de son

utilisation sur les propriétés papetières d'une pâte mécanique a été étudiée par Moldenius [43]. Dans son travail, l'indice de tension, la force de délamination Scott Bond et l'indice de déchirure ont été analysés par rapport à la variation de la charge de peroxyde et l'alcalinité de la suspension. Les résultats montrent que l'alcalinité est le paramètre qui a influencé le plus les propriétés de force des pâtes, les variations les plus significatives étant observées pour des valeurs de pH au dessus de 11. L'hypothèse suggérée par l'auteur est qu'aux valeurs de pH élevées, il y aurait une décomposition plus importante du peroxyde, dont certains produits sont des radicaux réactifs, comme l'ion superoxyde et le radical hydroxyle. La réactivité de ces produits finit par dégrader une partie de la lignine, augmentant ainsi la flexibilité des fibres. Cette flexibilité accrue serait la principale cause expliquant l'amélioration des propriétés de force. L'augmentation de la concentration en groupes carboxyliques a aussi été remarquée [43].

L'oxygène est également un élément essentiel pour le blanchiment des pâtes kraft dans un procédé ECF ou TCF. Le processus de délignification est assez sélectif. De plus, cet agent contribue à l'enlèvement des contaminants en général ainsi qu'à la séparation des résines de force attachées aux fibres [44]. Du point de vue de la surface des fibres, la délignification par l'oxygène contribue à des modifications substantielles dans le rapport entre les indices de déchirure et d'éclatement comparativement aux pâtes non traitées [45]. Les raisons de ce comportement reposent sur le fait que le traitement avec de l'oxygène rend les fibres recyclées plus flexibles, suite à la diminution du contenu en lignine, comme dans le cas du traitement au peroxyde. Les fibres traitées à l'oxygène montrent aussi une plus grande résistance à la rupture, ce qui améliore les propriétés d'éclatement et, d'une façon moins sévères, de tension. Les pâtes recyclées avec un contenu important de fibres de pâtes à haut rendement, riches en lignine, sont plus sensibles, naturellement, à ces améliorations [45].

Loin d'être exhaustive, cette brève révision vise à énumérer les procédés les plus couramment utilisés par l'industrie. D'autres méthodologies pour la modification de la surface des fibres existent, mais ne seront pas discutées dans cette étude.

2.4.4 L'oxydation au TEMPO

Plusieurs méthodes d'oxydation existent en milieu industriel. Cependant, peu visent l'oxydation précise de l'alcool primaire en groupement carboxylique. Les divers agents oxydants utilisés, comme ceux décrits à la section précédente, attaquent tant le carbone C6 que les carbones secondaires C2 et C3. Si l'oxydation de l'alcool primaire mène à l'obtention des groupements carbonyles ou carboxyles sans dommage pour la structure des chaînes, l'oxydation des alcools secondaires peut amener à un clivage entre les deux carbones pour la formation de structures dialdéhydes et carboxyliques [48]. Cela peut être accompagné d'une dépolymérisation et une suroxydation [57].

Les scientifiques développent de nouvelles méthodes et technologies pour l'oxydation sélective du carbone C6 depuis plusieurs années. Cependant, les limitations à l'application industrielle sont encore nombreuses soit pour des raisons techniques (dégradation des fibres), économiques (prix de certains réactifs, besoin d'importantes modifications des installations industrielles), ou environnementales (génération de sous-produits toxiques, difficultés dans la récupération de certains produits). En 1942, Yackel et Kenon [46] ont publié une étude sur une méthode d'oxydation de la cellulose à partir du dioxyde d'azote (NO_2), un réactif qui oxyde préférentiellement les hydroxyles primaires en acide uronique [47]. La réaction pouvait être contrôlée pour l'obtention d'un matériel avec différentes concentrations de groupes carboxyles. Cette méthode fut la première à fournir un produit d'oxydation moins dégradé que par les méthodes précédentes [46]. Cependant, la dépolymérisation d'une partie des chaînes celluloses a toujours été présente comme effet secondaire. Des améliorations ont été apportées à cette méthode, par des études qui ont montré que la dissolution du polysaccharide dans de l'acide phosphorique à 85 % et l'oxydation avec du nitrite de sodium pouvait réduire l'intensité de la dépolymérisation des chaînes. Ce procédé a encore été amélioré par le remplacement du nitrite par le nitrate. Le rendement de l'oxydation n'a pas été changé ainsi que l'intensité de dépolymérisation, mais a apporté l'avantage d'une consommation de réactifs trois fois moindre par rapport à l'ancienne méthode [48].

D'autres méthodes d'oxydation de l'alcool primaire existent, comme l'oxydation par le tétroxyde de ruthénium combiné au périodate de sodium, au ferrate de potassium, de l'acide chromique et du permanganate de potassium dans de l'acide acétique. L'oxydation catalytique par des catalyseurs hétérogènes de métaux nobles comme le platine est aussi une autre avenue. Cette stratégie est utilisée depuis des années pour la modification des monosaccharides mais son fonctionnement pour des molécules à haut poids moléculaires est restreint dû à la difficulté d'accès aux sites réactionnels et au phénomène d'adsorption [48].

Depuis la dernière décennie, l'oxydation des hydrates de carbone à partir du radical stable 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) est apparu comme une méthode avantageuse, en raison de sa haute efficacité et sélectivité dans la conversion des polysaccharides en acides polyuroniques [48]. De plus, par son taux de rendement d'oxydation important et le fait que le procédé soit catalytique (le TEMPO se régénérant à la fin), cette méthode est intéressante pour l'industrie. Le grand avantage de cette méthode est sa sélectivité accrue pour l'oxydation des alcools primaires et une dégradation restreinte des polysaccharides [49].

La publication par De Nooy et al. [47] d'une étude sur l'oxydation de l'amidon de pomme de terre est une référence importante sur l'utilisation du TEMPO comme médiateur de l'oxydation des polysaccharides solubles dans l'eau. Pour cela, il a utilisé l'hypobromite de sodium (NaOBr) comme agent oxydant, lequel était régénéré par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) et le bromure de sodium (NaBr).

Isogai et Kaito [50] ont utilisé le système TEMPO-NaOCl-NaBr, quelques années plus tard, pour l'oxydation d'une série d'échantillons de cellulose avec pour objectif l'obtention d'acides polyuroniques. Ils ont également analysé le rapport entre les conditions d'oxydation et la sélectivité de la réaction. Les auteurs ont démontré que, pour les celluloses régénérées et mercerisées, presque tous les groupements hydroxyles des carbones C6 ont été convertis en groupements carboxyles et que les produits résultants étaient très solubles dans l'eau. Par contre, l'oxydation des celluloses natives (dont des pâtes kraft de résineux et de feuillus) s'est montrée moins efficace. Les

résultats des analyses de spectroscopie ^{13}C -NMR ont démontré que seule une petite partie des hydroxyles primaires a été oxydée par le système TEMPO-NaOCl-NaBr. La résistance à l'oxydation est due à la haute cristallinité des celluloses natives et à la difficulté d'accès aux sites réactionnels par les réactifs [51].

En ce qui concerne les paramètres de réaction en général, il a été démontré que la charge de TEMPO, le temps de réaction, le pH et la température étaient importants pour l'optimisation de la réaction. De Nooy et al [52] ont remarqué que l'augmentation de la température peut être liée à une dépolymérisation accentuée des chaînes cellulosiques, mais que la variation du pH est le facteur le plus déterminant de la dégradation cellulosique. Selon les auteurs, les plus hauts taux de réactions sont obtenus à un pH compris entre 10 et 11 mais que les pertes dues à la dégradation sont moindres à des pH compris entre 9,2 et 9,7. Durant l'oxydation, l'hydroxyde occasionne la dégradation de la chaîne polymérique, probablement par une β -élimination. Dans des solutions très alcalines, la β -élimination augmente plus rapidement que le taux de réaction, ce qui est inacceptable dans le cas où le matériel oxydé est de la pâte industrielle où les propriétés papetières dépendent aussi de la structure des fibres. Pour un pH inférieur à 9, le taux de réaction diminue significativement et le clivage entre les carbones C2 et C3 peut se produire et former des structures dialdéhydes [52].

2.4.4.1 Le mécanisme de réaction

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation de la cellulose par le système TEMPO-NaOCl-NaBr est illustré à la Figure 2.1 [79]. L'oxydation commence avec l'addition de l'hypochlorite de sodium à une suspension aqueuse de cellulose, en présence de quantités catalytiques de TEMPO et de bromure de sodium. Le pH est maintenu entre 10 et 11 et la réaction a lieu à la température de la pièce [79]. L'hypochlorite réagit avec le NaBr pour le transformer en hypobromite de sodium (NaOBr), lequel active le TEMPO qui passe de sa forme radicalaire à l'ion nitrosonium. Cet ion convertit les hydroxyles primaires dans une première étape, en aldéhydes intermédiaires, puis l'oxydation postérieure des aldéhydes par le même agent oxydant génère les groupements carboxyliques. À la fin de la conversion des hydroxyles en groupes COOH, l'ion

nitrosonium est converti en une structure appelée hydroxylamine, c'est-à-dire, la forme réduite du TEMPO. La forme protonée des groupements carboxyliques est ensuite convertie en sel de sodium par la présence de NaOH et l'ion nitrosonium est régénéré par la réaction de l'hydroxylamine avec le NaOBr. Ce dernier est ensuite régénéré par la réaction avec l'hypochlorite [54,57].

Dans ce mécanisme réactionnel, seul le NaOCl et le NaOH sont consommés puisque le TEMPO et le NaBr se régénèrent à la fin du processus. Les réactifs consommés sont peu coûteux, ce qui constitue un avantage considérable par rapport aux autres méthodes existantes, où le compromis entre sélectivité et prix des réactifs existe toujours.

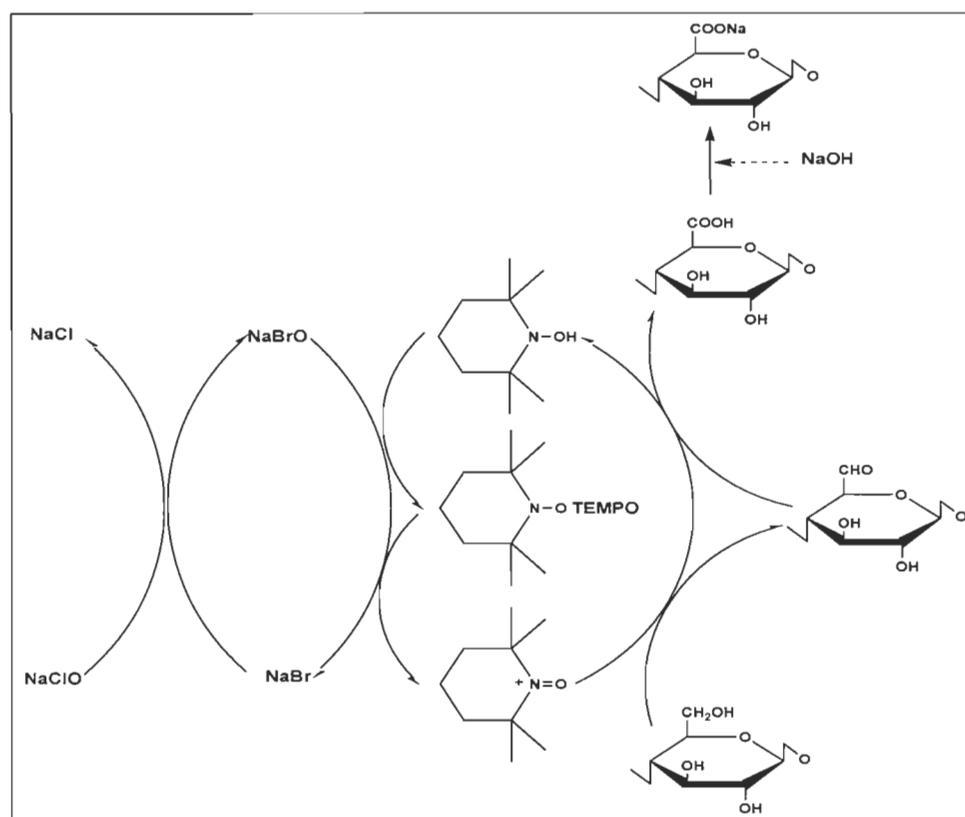


Figure 2.1 Mécanisme réactionnel du TEMPO.

Du point de vue environnemental, cette méthode présente un autre avantage important. Tout l'hypochlorite utilisé est converti en NaCl, inoffensif à l'environnement. Des

utilisateurs industriels n'auraient pas à craindre alors pour l'utilisation de l'hypochlorite dans un point additionnel du processus de traitement d'une pâte recyclée.

2.4.5 Le TEMPO et les pâtes commerciales

Kitaoka et al [82] ont été les premiers à évaluer l'application du système TEMPO-NaOCl-NaBr pour l'oxydation d'une pâte kraft blanchie de feuillus afin d'améliorer les propriétés de force d'une pâte industrielle. Même si seulement de petites quantités de groupements carboxyliques ont pu être introduits dans les celluloses natives, comme observé par De Nooy et al [52], une augmentation significative de la teneur en COOH des pâtes peut avoir des effets importants sur les propriétés papetières, ce qui justifie l'application de la méthode à des pâtes commerciales.

Les auteurs ont étudié la relation entre la teneur totale en groupements carboxyliques et l'intensité d'oxydation. Cette intensité a été contrôlée par la quantité de NaOCl ajoutée et les résultats ont montré que la teneur en groupements carboxyliques était toujours proportionnelle à la quantité d'hypochlorite ajoutée, jusqu'à l'atteinte d'un plateau à 0,47 mmol COOH/g de pâte base sèche. La Figure 2.2 illustre cette relation [82].

Le rendement au cours des expériences étant maintenu autour de 95 %, il a été démontré que les groupements carboxyliques pouvaient être introduits dans une pâte chimique blanchie à partir d'une oxydation avec le TEMPO.

Cependant, une importante réduction du degré de polymérisation (DP) a aussi été remarquée (probablement due à la β -élimination), les valeurs étant réduites de 900 (pâte originale) à 200 (pâte oxydée), pour des quantités de NaOCl ajoutées aussi faibles que 5% par rapport au poids sec de pâte [82].

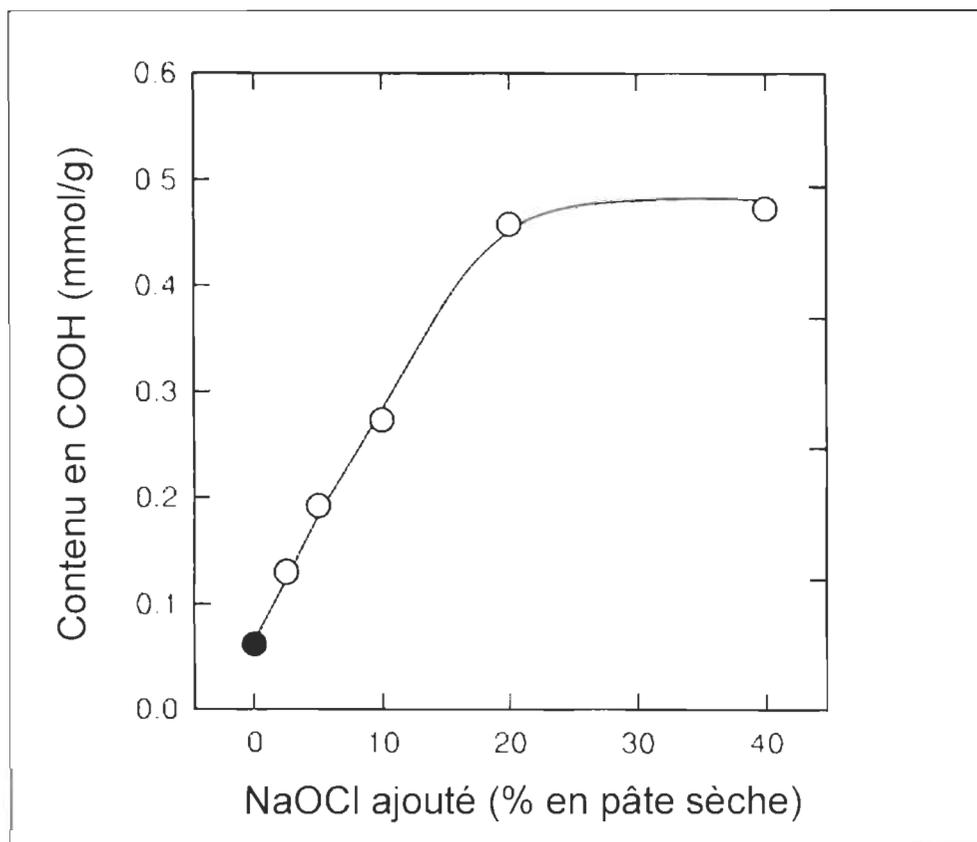


Figure 2.2 Effet du NaOCl ajouté sur le contenu en COOH.

La Figure 2.3 illustre le comportement du degré de polymérisation, d'après l'analyse de la viscosité intrinsèque de la pâte en question, en utilisant deux solvants distincts – le cupriéthylènediamine (CuEn), et le SO₂-diéthylamine-diméthylsulfoxyde (SO₂-DEA-DMSO) [82]. Nous avons privilégié la méthode avec le CuEn dans nos analyses, comme décrite à la section 3.5.

La valeur de rétention d'eau (ou WRV pour son acronyme en anglais) des pâtes chimiques oxydées par le système TEMPO-NaOCl-NaBr semble être différente de ce qu'on pouvait s'attendre. L'ajout des groupements carboxyliques ne semble pas altérer les valeurs de WRV des pâtes chimiques, alors que l'on devrait s'attendre à une augmentation de la capacité d'adsorption d'eau due à l'augmentation des groupements fonctionnels plus actifs.

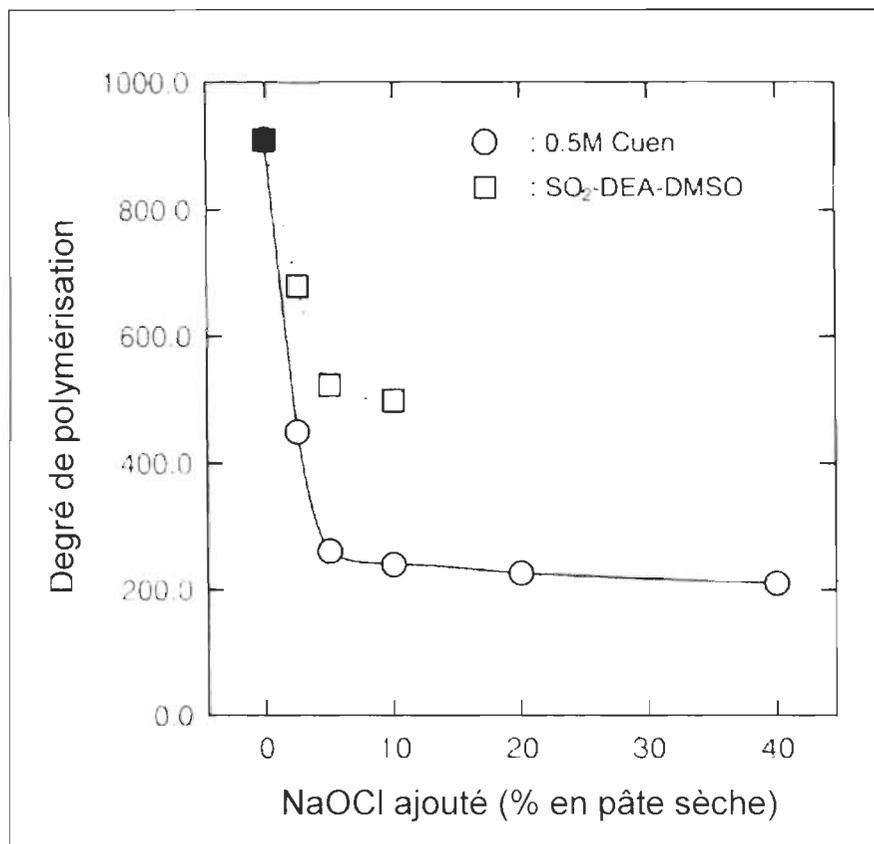


Figure 2.3 Réduction du degré de polymérisation due à l'oxydation.

Les raisons de ce comportement sont le fait que les pâtes chimiques commerciales possèdent une concentration élevée en hémicelluloses hydrophiles et que ces pâtes sont souvent déjà très raffinés, ce qui augmente le niveau initial du WRV [51,82].

L'oxydation par le TEMPO sur les pâtes chimiques blanchies a apporté des améliorations significatives à la force humide des feuilles faites à partir des fibres modifiées [79]. La force humide est une propriété papetière importante pour des applications cibles comme des papiers filtres, des papiers tissus et papiers à haute absorbance. Normalement, des résines sont utilisées pour augmenter la résistance humide du papier découlant des interactions entre les fibres cellulosiques et les molécules de résines. L'oxydation par le TEMPO offre cependant une alternative à l'utilisation de ce type de produit (généralement dispendieux pour les usines) par la formation de groupements aldéhydes, existants comme structures intermédiaires pendant

le processus d'oxydation des hydroxyles (une description du mécanisme de réaction de l'oxydation est présentée à la section 2.4.4.1). Ces groupements forment des liaisons covalentes avec les hydroxyles des chaînes cellulosiques voisines, ces liaisons étant résistantes à l'eau, ce qui résulte en l'accroissement de la résistance humide. Saito et Isogai [79] ont démontré l'influence des structures intermédiaires aldéhydes sur la force humide des feuilles, par la variation du contenu en NaOCl lors de l'oxydation. Aux faibles concentrations d'hypochlorite, le taux de conversion des hydroxyles en groupements COOH est plus bas et les structures aldéhydes prédominent.

2.4.6 Les propriétés papetières

Pour ce que concerne les autres propriétés papetières, l'impact de l'oxydation catalysée par le TEMPO varie en fonction de la pâte étudiée. Saito et Isogai [86] ont démontré que l'indice de rupture à sec d'une pâte chimique vierge blanchie varie de façon proportionnelle à la teneur en NaOCl pour de faibles concentrations de ce réactif. Une amélioration de 38 % a été remarquée par rapport à la pâte non traitée, jusqu'à ce qu'on atteigne 0,3 mmol NaOCl /g de pâte, à partir de laquelle l'indice de rupture atteint un plateau. Ce comportement est différent de ceux remarqué pour la résistance humide, car une fois le matelas fibreux séché, les groupements carboxyliques peuvent créer des liaisons ioniques avec les sites réactifs de l'entourage.

Duarte et al [53] ont aussi étudié les effets du système TEMPO sur une pâte kraft de feuillus. Ils ont remarqué une augmentation de l'indice de rupture de 33 %, une amélioration de 48 % de l'indice de déchirure et de 60 % des propriétés de cohésion interne de la feuille. Dang et al [54] ont également effectué des études sur l'oxydation TEMPO d'une pâte kraft de résineux. Ils ont obtenu une augmentation de l'indice de rupture de 14 % et une réduction de l'indice de rupture zero-span (lié à la force intrinsèque de la fibre) de 17 %. Ces résultats ont été attribués à la réduction significative de la viscosité intrinsèque due à l'oxydation.

Mao et al ont également étudié l'effet de l'oxydation au TEMPO pour une pâte TMP [55]. Ils ont démontré que l'ondulation des fibres a été réduite avec l'augmentation des groupements carboxyliques après l'oxydation, réduisant les tensions dans les parois des fibres et contribuant à l'augmentation de la densité de la feuille. Cette amélioration fut plus importante pour les concentrations plus élevées d'hypochlorite.

Les indices de rupture et d'éclatement ont été améliorés selon l'augmentation du contenu en COOH jusqu'à une concentration de 400 mmol COOH /kg pâte, ce que correspondait à une utilisation de 2,4 mmol NaOCl /g pâte. Au delà de cette valeur, l'indice de rupture a atteint un plateau tandis que l'éclatement fut réduit. L'indice de déchirure a été inversement proportionnel à l'augmentation de l'intensité d'oxydation, étant réduit à 46 % de sa valeur initiale pour un contenu en groupement COOH de 782 mmol /kg de pâte. D'après les auteurs, une intensité d'oxydation élevée peut nuire à la capacité de liaison entre la lignine et la cellulose, réduisant la force de la fibre d'une manière générale. Pour ces raisons, il est recommandé de maintenir le contenu en groupements carboxyliques total à moins de 400 mmol COOH /kg de pâte [55].

Leroux [57] a étudié l'oxydation d'une pâte désencrée commerciale (DIP) par le système TEMPO-NaBr-NaOCl. Elle a démontrée que, pour les mêmes conditions d'oxydation, la pâte DIP avait un taux de groupements carboxyliques supérieur à la pâte TMP. Les pâtes DIP contiennent normalement environ 70 % de vieux journaux et cartons (fibres recyclées provenant de pâtes thermomécaniques) et 30 % de vieux magazines (fibres provenant surtout des pâtes chimiques).

La fraction de pâte chimique est probablement responsable de la présence accrue de groupes COOH après le traitement. La fraction de pâte mécanique est riche en matériel ligno-cellulosique, lequel possède des groupements chimiques pouvant réagir avec les réactifs utilisés, augmentant ainsi leur consommation. Selon ces résultats, il a été possible d'optimiser les conditions d'oxydation pour les pâtes désencrées, diminuant la charge des réactifs utilisés. Le Tableau 2.1 illustre les concentrations optimales obtenues pour la pâte DIP [57].

Tableau 2.1 Optimisation des concentrations des réactifs pour une pâte DIP.

	100 %	50 %	25 %	12,5 %
TEMPO (mg)	100	50	25	12,5
NaBr (g)	19	9.5	4.75	2,38
NaOCl (mL) (6 % chlore actif)	300	150	75	37,5

Les analyses ont démontré que le meilleur compromis entre les propriétés physiques était obtenu pour l'ensemble de concentrations de réactifs dénommés « 25 % », c'est-à-dire des quantités de réactifs quatre fois moindre que celles indiquées dans la littérature pour une pâte TMP [58]. Les améliorations par rapport à la pâte d'origine, obtenues après le traitement, ont été de 28 % pour la longueur de rupture, 33 % pour l'indice d'éclatement, tandis que l'indice de déchirure a été maintenu par rapport à la pâte non traitée.

Par la suite, Leroux [57] a poursuivi l'optimisation afin de réduire les concentrations en hypochlorite et en bromure. La concentration du TEMPO a été maintenue constante. Comme observé dans plusieurs études précédentes [47,52,54,79,82], la concentration en groupements carboxyliques peut être directement liée à la teneur en NaOCl, tandis que la vitesse de la réaction est influencée par la concentration en NaBr. Les analyses des propriétés papetières indiquent que pour les propriétés dépendant du potentiel de liaison entre les fibres, comme la longueur de rupture et l'indice d'éclatement, la réduction de la teneur en NaOCl réduit les valeur de ces propriétés, due à la diminution du contenu en groupements COOH. Pour les propriétés dépendant de la force intrinsèque de la fibre, une oxydation moins intense a été bénéfique pour maintenir les valeurs près de celles de la pâte non traitée. Le volume de NaOCl optimal pour l'indice de déchirure a été de 12 mL, tandis qu'un volume de 75 mL a produit les meilleurs résultats pour les propriétés dépendants du potentiel de liaison entre fibres [57]. Dans l'interprétation des

résultats publiés par l'auteur, nous tenons compte de la plage d'erreur statistique indiquée.

2.5 Objectif du projet

La revue de littérature nous a montré que divers résultats sont obtenus pour améliorer les propriétés papetières des fibres recyclées et que ces résultats dépendent des diverses méthodes et stratégies utilisées. Nous pouvons compter sur des méthodes mécaniques comme le fractionnement, le raffinage aussi bien que des méthodes chimiques, comme le greffage, le traitement enzymatique et l'oxydation. Chacune de ces options possède ses avantages et ses inconvénients, comme nous avons décrit dans les sections précédentes.

En analysant ce qui a déjà été publié dans la littérature, nous avons décidé de privilégier la voie chimique dans le traitement des fibres recyclées. Nous jugeons que la stratégie de la modification des surfaces des fibres par l'augmentation du contenu en groupements carboxyliques représente une bonne façon d'accroître le potentiel de liaison entre fibres et d'améliorer la flexibilité des fibres par l'affaiblissement de leurs parois. L'utilisation du système TEMPO-NaBr-NaOCl est efficace pour accroître la rétention d'eau et les propriétés papetières des fibres vierges chimiques et mécaniques. Les études effectuées pour une pâte recyclée désencrée ont aussi montré des résultats très positifs, compte tenu du mélange de fibres mécaniques et chimiques d'une pâte DIP.

La revue de littérature a aussi montré que les pâtes chimiques sont plus vulnérables au phénomène d'hornification, après un cycle papetier. De plus, lors de l'oxydation, les fibres chimiques se comportent de façon différente des fibres mécaniques, due à l'absence des matériaux ligno-cellulosiques dans les parois fibreuses des pâtes à bas rendement. Nous avons donc décidé de concentrer nos études sur la fraction chimique des pâtes recyclées. L'objectif de nos travaux porte sur l'oxydation d'une pâte chimique blanchie, recyclée en laboratoire, afin d'évaluer l'efficacité du système d'oxydation au TEMPO sur l'amélioration des propriétés papetières, en absence des contaminants normalement présents dans une pâte DIP.

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux, des méthodes expérimentales ainsi que des techniques d'analyses utilisées dans nos études.

3.1 La pâte

La pâte utilisée fut un mélange de plusieurs essences de feuillus de l'est canadien, notamment de l'érable, du tremble et du bouleau. Les échantillons de pâte blanchie ont été obtenus de l'usine Domtar Windsor en Estrie. La pâte avait une siccité moyenne de 35,2 %, un indice d'égouttage moyen de 550 mL et un taux de cendres moyen de 0,79 %. Il était important d'obtenir une pâte avec un taux de siccité inférieur à 50 %, pour éviter les effets néfastes de l'hornification sur nos expériences. La pâte a d'abord été désintégrée avant de l'utiliser dans nos essais.

3.2 Méthode de raffinage

Le raffinage en laboratoire de la pâte a été effectué pour ajuster l'indice d'égouttage au niveau désiré. La pâte a été raffinée à l'aide de la pile de raffinage de laboratoire PFI selon la norme C.7 de l'association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC) [56]. Dans notre cas, un nombre total de 6000 révolutions a été employé afin d'abaisser l'indice d'égouttage initial à la valeur ciblée de 350 mL. Cette valeur a été définie en ayant pour base les valeurs habituellement pratiquées dans l'industrie.

3.3 Simulation du cycle de recyclage

La Figure 3.1 illustre les différentes étapes utilisées au laboratoire pour simuler un cycle de recyclage correspondant aux différents procédés industriels.

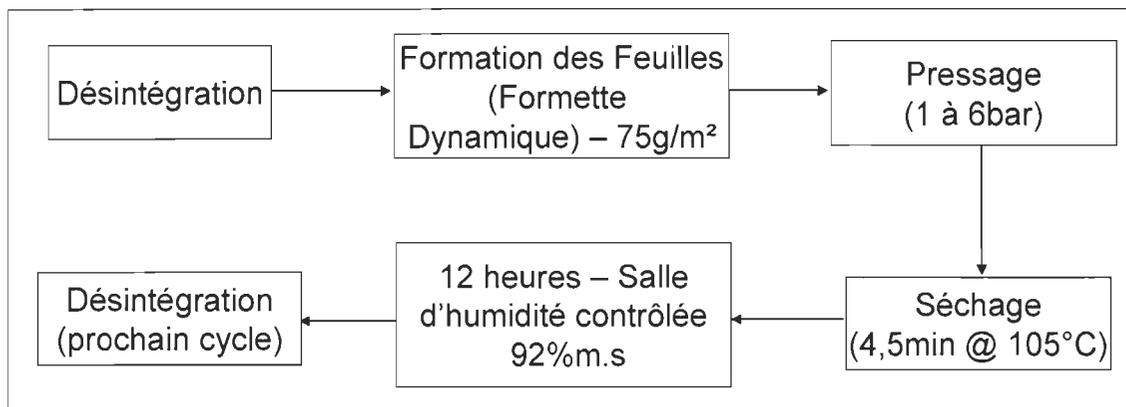


Figure 3.1 Étapes d'un cycle de recyclage.

Comme on peut le constater, notre étude comporte seulement des étapes qui peuvent avoir un impact sur les propriétés structurales de la fibre. Le rôle des contaminants, de l'encre etc. n'a pas été évalué afin de ne pas alourdir l'interprétation des résultats.

3.3.1 Formation des feuilles sur la formette dynamique

Après la désintégration de la pâte, une suspension à 0,2 % de consistance est préparée et envoyée au réservoir de mélange de la formette dynamique. Cet équipement (Ateliers de Construction Allimand – Appareil n°35) possède un tambour rotatif perforé sur lequel sont déposés un feutre et une toile. L'ensemble tournant à 1000 m/min, la suspension de pâte y est déposée à l'aide d'une buse balayant en sens perpendiculaire à celui de la rotation du tambour, sous une pression moyenne de 1 bar. Ainsi, la formation de nos feuilles de papier s'approche des conditions normalement obtenues sur des machines à papiers classiques.

3.3.2 Pressage des feuilles

Dès que le réservoir de suspension est vide, l'équipement s'arrête. Nous enlevons la toile avec la feuille formée dessus et déposons l'ensemble sur un nouveau feutre pour ensuite enlever la toile. Une plaque de téflon est mise au-dessus de la feuille pour éviter le contact direct de la feuille avec le rouleau. L'ensemble feutre – feuille – téflon est introduit dans le système de pressage, lequel consiste en deux cylindres mis en contact.

Le passage à travers les cylindres a été répété 2 fois à chaque niveau de pression, laquelle a été variée de 0,5 bar jusqu'à 6 bars.

3.3.3 Séchage des feuilles

Le séchage de la feuille est fait à l'aide d'un cylindre sécheur, réglé à la température de 105°C. Nous déposons l'ensemble feuille – téflon sur le cylindre (coté téflon en contact avec la surface chauffante) et un papier buvard au dessus de la feuille. Ensuite, la toile du système de séchage est déposée sur l'ensemble et mise en tension pour assurer un bon contact de la feuille sur le cylindre et l'uniformité de séchage à travers la feuille. Le temps de séchage a été de 4,5 min.

La feuille est ensuite séparée de la plaque de téflon et gardée dans le laboratoire à température et humidité contrôlée pendant 12 h afin que le taux final de siccité soit toujours autour de 92 % (humidité absolue).

3.4 Méthode d'oxydation

La procédure d'oxydation utilisée a été développée par Leroux [57]. Nous avons considéré que les concentrations optimales trouvées par l'auteur, dans le cas de l'oxydation d'une pâte recyclée commerciale seraient aussi adéquates à nos études. Des échantillons de 60 g (base sèche) de pâte sont désintégrés dans 2,8 L d'eau déminéralisée et la suspension résultante est placée dans un réservoir d'une capacité de 4 L. Un système de 3 agitateurs en téflon assure l'homogénéité du mélange de la pâte. Le pH est ensuite réglé à 10,5 à l'aide d'un contrôleur de pH et de solutions de NaOH 1 M et HCl 1 M. Les réactifs sont ensuite ajoutés à la suspension. Pour ce qui concerne la quantité de chaque réactif utilisé, nous avons étudié les résultats disponibles de la littérature pour l'oxydation d'une pâte DIP par le système TEMPO-NaBr-NaOCl [57]. Le Tableau 3.1 présente les concentrations des différents réactifs.

Le premier réactif à être ajouté à la suspension est le TEMPO ou le 4-acétamido-TEMPO (Sigma-Aldrich, grade laboratoire). Ce dernier est d'abord dissout dans l'eau déminéralisée avant son ajout dans la pâte. Le bromure de sodium (NaBr – Sigma-

Aldrich, grade laboratoire) est également dilué et est mélangé à l'hypochlorite de sodium (NaOCl – Hero Canada, grade commercial, à une concentration molaire de 675 mmol/L). La solution résultante est ensuite ajoutée au réacteur à bas débit pour éviter une variation soudaine du pH dans la suspension. La suspension à 2 % de concentration est ensuite maintenue sous agitation pendant 2 h. Par la suite, la réaction d'oxydation est interrompue par l'addition de 20 mL d'éthanol [58]. La pâte est ensuite filtrée sur un papier filtre et dispersée dans 3 L d'une solution de HCl 1N, afin de protoner les acides carboxyliques. La pâte est encore lavée 2 fois avec de l'eau déminéralisée pour finalement être entreposée à basse température.

Tableau 3.1 Concentrations des réactifs.

TEMPO		NaBr		NaOCl	
Masse (g)	Conc. (mmol/g pâte)	Masse (g)	Conc. (mmol/g pâte)	Volume (mL)	Conc. (mmol/g pâte)
0,025	0,0019	4,75	0,77	92,2	1,038

3.5 Détermination du degré de polymérisation de la cellulose

Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose est une propriété importante pour évaluer l'intensité de l'attaque des réactifs chimiques sur les chaînes de cellulose lors de l'oxydation (et ainsi le degré d'abîmement des fibres). Cette action est évaluée à l'aide de la mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de la cellulose.

Dans notre projet, la viscosité intrinsèque est obtenue par la méthode capillaire, où la cellulose est dissoute dans une solution 1 M de cupriéthylènediamine, CuEn (grade laboratoire, Anachemia). La préparation des échantillons, le choix du diamètre du capillaire et l'exécution des essais furent effectuées selon la norme SCAN-CM 15 du « *Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee* » [59].

On obtient comme résultat des essais, la valeur du temps d'écoulement de la solution de cellulose à travers le capillaire, t_n , en secondes. La viscosité est ensuite calculée par l'équation suivante :

$$\eta_{rel} = h.t_n \quad \text{Équation 3.1}$$

Où

h : Constante du viscosimètre obtenue par étalonnage

t_n : Temps d'écoulement (s)

Il est possible, ensuite, d'obtenir une relation entre le rapport de viscosité η_{rel} et le produit $[\eta]*c$ (où c est la concentration de la solution en grammes par millilitre), à l'aide du tableau existant dans la méthode SCAN-CM 15.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est ainsi obtenue en divisant la valeur trouvée dans le tableau de la méthode par la concentration de la solution. Ce paramètre d'évaluation nous permet ensuite d'obtenir une relation avec le degré de polymérisation, DP, à l'aide de plusieurs équations empiriques disponibles dans la littérature. Levlin et al. [60] adoptent la formule de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k'.DP^\alpha \quad \text{Équation 3.2}$$

où les valeurs du coefficient k' et de α dépendent des caractéristiques d'interaction particulières aux molécules et au solvant utilisé. Dans le cas du binôme cellulose – CuEn, nous considérons les valeurs originales des travaux de Evans et Wallis [61] de $\alpha = 0,90$ et $k' = 1,65$.

3.6 Teneur en groupements carboxyliques totale

La teneur en groupements carboxyliques totale, TGC_i, fut obtenue en utilisant la méthode de titrage conductimétrique [62]. Un échantillon de 3 g (base sèche) est mis en suspension dans 200 mL d'une solution 0,1 M de HCl pendant 45 minutes pour la

protonation des groupements acides [57]. Par la suite, la suspension est filtrée et la pâte lavée deux fois avec 750 mL d'eau déminéralisée. La protonation ainsi que le lavage sont répétés une deuxième fois, avant que l'échantillon soit prêt pour l'analyse. Ensuite, la pâte est dispersée dans 500 mL d'une solution de NaCl 0,001 N et la suspension est placée dans un bécher sous agitation magnétique. Par la suite, 5 mL d'une solution HCl 0,1 M sont ajoutés et ainsi la conductivité initiale de la suspension demeure autour de 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Puis, 0,5 mL d'une solution NaOH 0,1 M sont ajoutés à chaque 40 secondes (temps de stabilisation) et la variation de la conductivité est mesurée à l'aide d'une cellule à conductivité et enregistrée par un logiciel non commercial développé au Centre de Recherche en Pâtes et Papiers (CRPP). Le titrage conductimétrique est effectué sous atmosphère d'azote. Un logiciel permet de calculer la valeur de TGC_t , en mmol / g de pâte à partir des données enregistrées. La pâte est ensuite filtrée et séchée pour déterminer la quantité de masse sèche initiale. Cette donnée est fournie au logiciel pour le calcul de la TGC_t .

3.7 Propriétés papetières

Toutes les propriétés physiques et optiques des papiers furent mesurées selon les normes de l'Association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC). Les feuilles de papiers pour les essais furent préparées selon les normes de l'ATPPC C.4 [63] (essais physiques) et C.5 [64] (essais optiques). Les échantillons pour les essais physiques des feuilles furent préparés selon la norme ATPPC D.12 [65]. Les essais ont été réalisés dans une salle à température de 23°C et humidité relative de 50 % d'après la norme ATPPC A.4 [66].

3.7.1 Volume spécifique

Le volume spécifique V_s est une propriété du papier qui nous permet d'évaluer l'intensité des liaisons entre les fibres ainsi que leur flexibilité et conformabilité dans le réseau fibreux. Il est mesuré indirectement via l'épaisseur E des feuilles à l'aide d'un micromètre, selon la méthode ATPPC D.4 [67]. Trois mesures par feuille analysée sont

effectuées et la moyenne des analyses est déterminée en μm . Cette valeur est ensuite convertie en volume spécifique par l'équation suivante :

$$V_s = \frac{E}{G} \quad \text{Équation 3.3}$$

Où

E : Épaisseur de la feuille (μm)

G : Grammage (g/m^2)

Le volume spécifique, en cm^3/g est la valeur utilisée pour comparaison dans le projet.

3.7.2 Longueur de rupture et TEA

La longueur de rupture fut mesurée selon la norme D.6H [68] de l'ATPPC, où la résistance à la traction des échantillons de papiers est déterminée à l'aide d'un équipement à accroissement de force continue. Cette propriété du papier est très importante pour maintenir une bonne performance dans les imprimantes à bobines, par exemple, et est très représentative des propriétés mécaniques du papier en général. Dans notre projet, un équipement du type Instron fut utilisé. Dix bandes de papiers de 25 mm de largeur sur 150 mm de longueur sont coupées à partir des feuilles préparées pour chaque type de pâte selon la norme ATPPC C.4 [63]. Une bande à la fois est mise entre les deux mâchoires de l'appareil, lesquels s'écartent à vitesse constante lors du lancement de l'appareil. La charge au point maximal (T , en kg) imprimé à l'échantillon au moment de sa rupture est enregistrée. La longueur de rupture est souvent exprimée en km, soit la longueur maximale à laquelle l'échantillon de papier se romprait sous son propre poids, quand suspendu verticalement. La conversion des unités est obtenue selon l'équation suivante :

$$L = \frac{T.1000}{15.G} \quad \text{Équation 3.4}$$

Où

T : Charge au point maximal (kg)

G : Grammage (g/m^2)

L'équipement utilisé fournit aussi les valeurs pour l'absorption de l'énergie de rupture (TEA, pour «*tensile energy absorption*»). Cette propriété nous permet d'évaluer la quantité d'énergie que l'échantillon absorbe pendant la traction et est un indice de la durabilité du papier face à des efforts continus [69]. Les unités utilisées sont les g/cm.

3.7.3 Déchirure

La déchirure est une propriété qui reflète l'énergie consommée pour déplacer ou briser les fibres de l'échantillon, à travers une longueur pré-établie, quand celui-ci est soumis à des forces perpendiculaires au plan de la feuille [70]. Nous avons utilisé un équipement de test du type Elmendorf, selon la norme de l'ATPPC D.9 [71]. Une série avec 5 échantillons est mise sur l'appareil, correctement positionné à l'aide des pinces. Le pendule est libéré et l'équipement enregistre la force nécessaire pour le déchirement complet des échantillons. Les valeurs enregistrées sont en gramme-force (g_f) et doivent être converties en $\text{mN.m}^2/\text{g}$, soit les unités de l'indice de déchirure. Il s'agit du paramètre le plus utilisé dans les analyses, lequel prend compte de l'influence du grammage. La conversion est obtenue par l'équation suivante :

$$I_D = \frac{E \cdot g_n}{G} \quad \text{Équation 3.5}$$

Où

E : Force pour une feuille (g_f)

g_n : Constante de conversion ($9,8067 \text{ mN}/g_f$)

G : Grammage (g/m^2)

3.7.4 Éclatement

La résistance à l'éclatement, un paramètre souvent utilisé pour analyser l'intensité des liaisons entre les fibres, fut mesurée selon la norme ATPPC D.8 [72] à l'aide d'un équipement du type Mullen. Un échantillon est placé dans l'appareil et, une fois lancé, celui-ci enregistre la pression requise pour qu'une membrane à volume croissant puisse rompre la surface du papier. La valeur de la pression, en kPa, est ensuite divisée par le grammage de la feuille afin d'obtenir l'indice d'éclatement en $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

3.7.5 Longueur de rupture zero span

La longueur de rupture zero span est un indice de la force intrinsèque des fibres. Le principe de la méthodologie est basé sur la traction d'une bande de papier où les pinces sont placées à 0 mm d'écart. Cela élimine l'effet des liaisons entre les fibres et ainsi la résistance à la traction est le résultat de la structure de la fibre elle-même. La longueur « zero-span » fut mesurée selon la méthode utile ATPPC D.27u [73] à l'aide d'un équipement de mesure Pulmac Troubleshooter. Les bandes de papiers furent obtenues à partir des feuilles préparées selon la méthode ATPPC C.4 [65]. La quantité de bandes utilisées par type de pâte fut de 10 bandes de 2,54 cm de largeur sur 10,16 cm de longueur. Une bande à la fois est mise entre les pinces, lesquelles se ferment sous une pression préalablement définie par calibration. Les pinces s'écartent et l'appareil enregistre la charge exercée sur la bande au moment de sa rupture, en kPa. Ensuite nous calculons la force de rupture « F » à partir de l'équation suivante :

$$F = (P - P_0) \cdot K \quad \text{Équation 3.6}$$

Où :

F : Force de rupture (kg/15mm)

P : Charge à la rupture (kPa)

P_0 : Charge requise pour écarter les pinces sans la bande de papier (kPa)

K : Constante pour la conversion de P en F (inhérente à l'appareil utilisé; dans le cas du Pulmac Troubleshooter, $K = 0,379$)

Ensuite la force de rupture peut être convertie en longueur de rupture « zero-span » à l'aide de l'équation :

$$L = \frac{F * 66,67}{G} \quad \text{Équation 3.7}$$

Où :

L : Longueur de rupture zero-span (km)

G : Grammage (g/m^2)

Les valeurs de la longueur de rupture zero-span en km sont celles utilisées pour comparer la force intrinsèque des fibres à chaque étape du projet.

3.7.6 Propriétés optiques

Le coefficient de diffusion de la lumière et la blancheur représentent les propriétés optiques évaluées dans le cadre de notre projet. Le coefficient de diffusion peut indiquer les conditions des liaisons entre les fibres, si on suppose que cette mesure est basée sur la quantité de discontinuités optiques faisant modifier la direction de la lumière [74]. La blancheur est un paramètre utilisé pour l'évaluation du niveau de blanchiment auquel une pâte a été soumise. La valeur du facteur de réflectance d'un échantillon par rapport à une lumière bleue du spectre et une géométrie spéciale est enregistrée à l'aide d'un réflectomètre selon la norme TAPPI T452 om-08 [75]. Une pile de 5 feuilles représentant un type de pâte est mise dans la plateforme de lecture de l'équipement. La mesure est effectuée deux fois par feuille à des points aléatoires, nous donnant donc 10 mesures. Ensuite, un bouchon est placé sous la pile et les mesures sont reprises. Le

logiciel intégré regroupe les mesures et nous fournit le résultat de blancheur en % ISO, selon une échelle de calibration qui varie de 0 % à 100 %. L'appareil fournit également le coefficient de diffusion de la lumière en m^2/kg .

3.8 Valeur de rétention d'eau (WRV) des pâtes

La valeur de rétention d'eau (WRV) est une propriété qui permet de quantifier la capacité d'absorption d'eau par les fibres. Il s'agit d'un indice de la disponibilité de groupements OH et de l'état d'abîmement des fibres causé par l'hornification. Le WRV fut mesuré selon la méthode TAPPI UM256 [76]. Une suspension de pâte dans un contenant muni d'un tamis au fond fut centrifugée à 900 g pendant 30 min de façon à former un bloc de pâte. Ce dernier fut ensuite pesé immédiatement pour éviter l'évaporation. Par la suite, le bloc fut séché à 105 °C et repesé. Le WRV est calculé en tenant compte de la quantité d'eau retenue par les fibres après la centrifugation, selon l'équation :

$$WRV = \frac{W_H - W_S}{W_S} \times 100\% \quad \text{Équation 3.8}$$

Où :

W_H : Poids de l'échantillon humide (après centrifugation) (g)

W_S : Poids de l'échantillon sec (g)

Chapitre 4 - Résultats et discussions

Dans un premier temps, nous avons procédé avec le recyclage de la pâte kraft de feuillus blanchie, comme décrit à la section précédente. La pâte vierge et raffinée, ici nommée « R0 », fut ensuite recyclée 3 fois, et les échantillons séparés à chaque étape de recyclage furent par la suite nommés « R1 », « R2 » et « R3 », respectivement. L'efficacité de la méthode d'oxydation TEMPO pour l'amélioration des propriétés papetières des fibres recyclées fut d'abord analysée en traitant des échantillons des pâtes R1, R2 et R3 avec une étape d'oxydation basée sur les travaux développés par Leroux [57]. Cette méthode, initialement optimisée pour une pâte désencrée, est aussi décrite à la section précédente, et a généré les pâtes oxydées « R1_{ox} », « R2_{ox} » et « R3_{ox} », respectivement. Cette première partie de nos travaux a été intitulée « série 1 ».

Dans la deuxième partie de cette étude, ici dénommée « série 2 », nous avons vérifié l'efficacité de l'oxydation des fibres vierges de pâte chimique, c'est-à-dire, avant l'exécution des cycles papetiers, en analysant les conséquences pour les propriétés papetières de la pâte résultante.

Dans une troisième étape de notre étude, intitulée ici « série 3 », basée sur les résultats obtenus dans les séries antérieures et notre recherche bibliographique, nous avons étudié l'impact de la variation du contenu en hypochlorite de sodium, lequel est responsable de façon générale de l'intensité du processus d'oxydation sur les propriétés papetières des fibres. Une optimisation de la quantité en NaOCl a été proposée, en accord avec les résultats obtenus. Nous avons maintenu les concentrations des autres réactifs constantes et tous les résultats présentés dans cette section furent indexés au contenu en NaOCl. La méthodologie initiale d'oxydation indique un contenu de 10 % de NaOCl en terme de pâte sur une base sèche. Cette concentration a été appliquée dans les séries 1 et 2 de cette étude.

4.1 Effet de l'oxydation et du recyclage sur les propriétés papetières– Série 1

Étant donné que l'objectif de notre étude était de vérifier la réponse des propriétés papetières des fibres recyclées au traitement chimique du système TEMPO-NaBr-NaOCl, nous avons opté pour l'utilisation d'une pâte vierge comme point de départ au lieu d'étudier directement une pâte désencrée. L'utilisation d'une pâte vierge nous a permis de travailler dans un environnement libre de contaminants et ainsi pouvoir vérifier avec plus de précision l'impact des paramètres du traitement chimique employé.

La première préoccupation dans notre étude fut d'établir un processus de recyclage permettant de bien simuler les conditions et les effets néfastes d'un cycle papetier sur la pâte vierge utilisée. Pour s'assurer que les étapes de recyclage au laboratoire simulaient adéquatement les impacts du recyclage industriel, nous avons déterminé l'impact de ces opérations sur les propriétés physiques en fonction du nombre de cycles de recyclage. La Figure 4.1 présente les résultats obtenus.

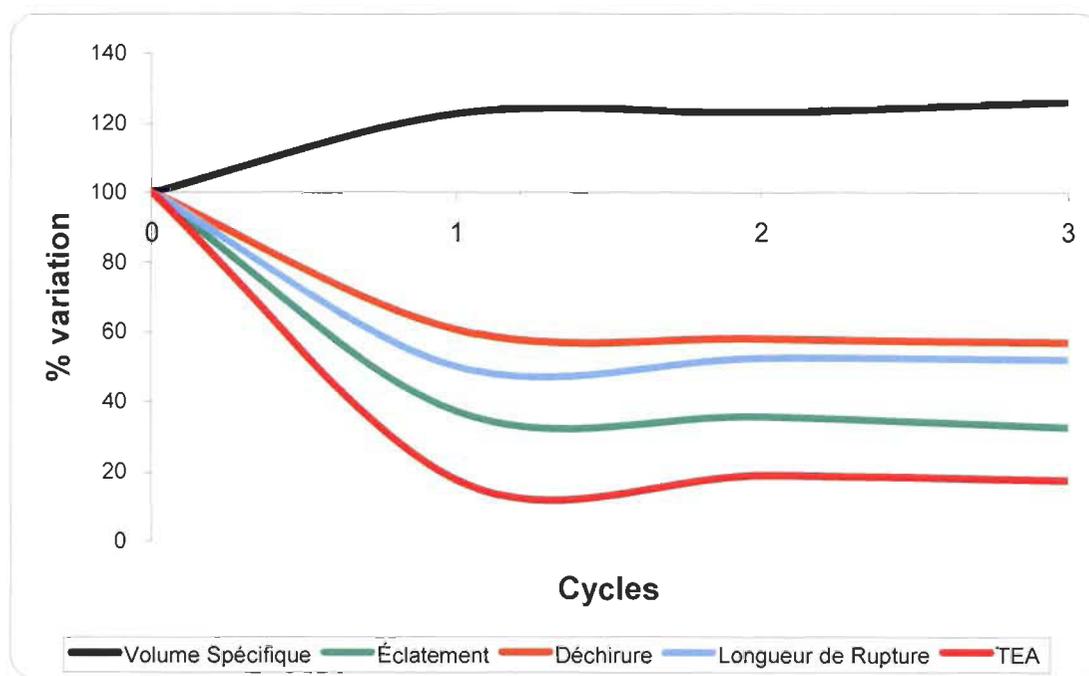


Figure 4.1 Impact des cycles de recyclage sur les propriétés mécaniques de la pâte utilisée.

Le comportement général de la majorité des propriétés papetières analysées correspond à ce qu'on peut trouver dans la littérature. Globalement, l'impact majeur se produit au premier cycle, où l'effet de l'hornification est plus prononcé sur la structure des parois des fibres. Après le troisième cycle, nous pouvons observer une tendance nette à la stabilisation des propriétés mécaniques. Les propriétés liées au potentiel de liaison entre les fibres, comme l'éclatement, la longueur de rupture et le TEA (abréviation en anglais pour absorption de l'énergie de tension) subissent une importante réduction, tel que démontré par d'autres chercheurs [15,77]. Le volume spécifique, inversement proportionnel à la densité de la feuille, subit une légère augmentation due à la diminution du potentiel de liaison entre les fibres et de leur flexibilité. L'indice de déchirure a subi une réduction significative après le premier cycle papetier et tend à se stabiliser après le troisième cycle. Ce comportement semble à l'opposé des données normalement trouvées dans la littérature [15], lesquelles indiquent une augmentation de la résistance à la déchirure avec la perte du potentiel de liaison chimique pour les pâtes du type kraft. Cependant, le comportement observé lors de nos essais de recyclage peut être expliqué par l'hypothèse développée par Chatterjee et al. [21] où le comportement de l'indice de déchirure doit être lié à l'intensité de raffinage de la pâte vierge. Les pâtes vierges très raffinées seront placées à la droite du point de résistance à la déchirure maximale (voir Figure 1.2). Au fur et à mesure que les cycles papetiers se poursuivent, le potentiel de liaison est réduit et la déchirure a tendance à augmenter. Selon la même logique, les pâtes moins raffinées devront être placées immédiatement à la gauche du point maximal de résistance à la déchirure, et le recyclage apportera, par conséquent, une réduction de cette propriété.

Dans le cas de la pâte utilisée dans nos essais préliminaires le degré de raffinage imposé, 350 mL CSF après 6000 révolutions sur un équipement du type PFI, ne fut probablement pas suffisant pour placer notre point de départ à la droite de la résistance maximale à la déchirure. Ce qui explique la réduction de cette propriété lors du recyclage effectué. Cependant, comme l'objectif du recyclage en laboratoire a été de bien simuler les conditions normalement rencontrées dans l'industrie, le niveau de raffinage fut maintenu

à 350 ml CSF pour les étapes suivantes de notre étude. L'indice de déchirure sera analysé plus en détail à la section 4.1.4.

4.1.1 La teneur en groupements carboxyliques

L'oxydation des pâtes R1, R2 et R3, réalisée d'après la méthodologie décrite à la section 3.4, utilise la TGC_i comme principal paramètre de contrôle. La Figure 4.2 illustre le contenu en COOH de la pâte non recyclée, et des pâtes recyclées avant et après le traitement chimique.

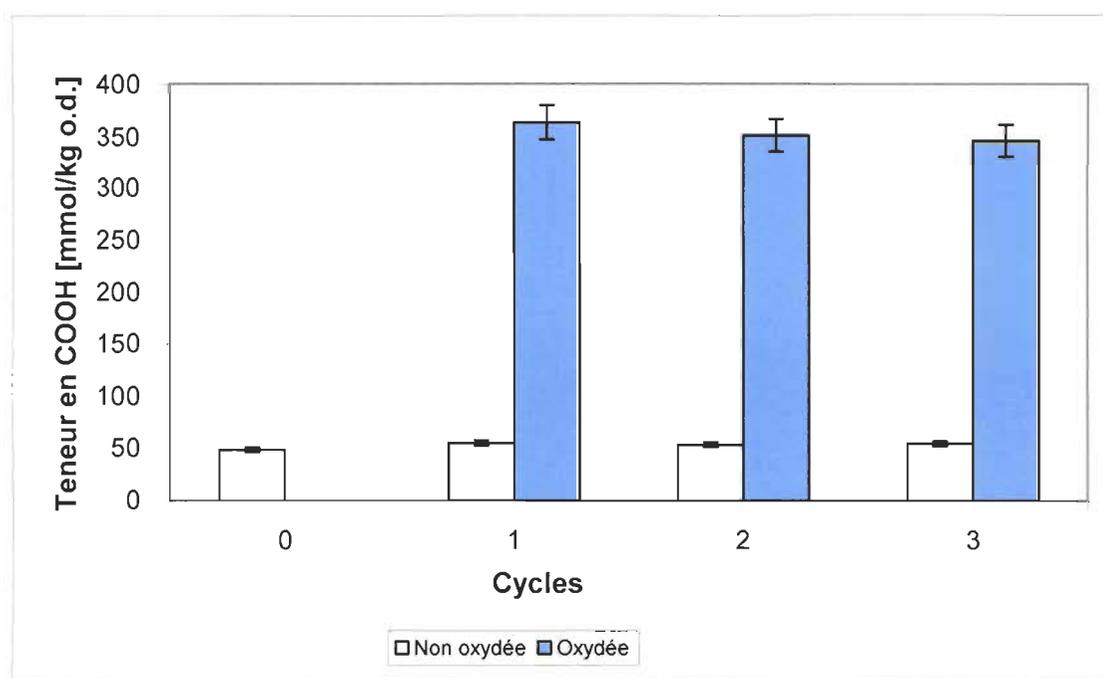


Figure 4.2 Impact du recyclage et de l'oxydation sur la teneur totale en COOH des pâtes oxydées et non oxydées.

Le recyclage n'a pas modifié la teneur totale en groupes carboxyliques par rapport à la pâte vierge raffinée, peu importe le cycle papetier considéré. Les variations ont été incluses dans la marge d'erreur statistique des mesures effectuées et la valeur moyenne obtenue fut de 52,8 mmol/kg. Le phénomène de l'hornification réduit la présence des groupes carboxyliques à la surface des parois fibreuses lors du séchage de la feuille de papier, mais cet effet fut compensé par l'oxydation naturelle des groupements

hydroxyles associés au séchage de la cellulose à haute température, comme il fut remarqué par Lee et Joo [78].

En ce qui concerne les pâtes traitées R1_{ox}, R2_{ox} et R3_{ox}, nous avons observé un important accroissement dans la teneur totale en groupes COOH, comme montré à la Figure 4.2. L'oxydation avec un contenu en NaOCl de 10 % nous a fourni une valeur moyenne de TGC totale de 354,35 mmol/kg. Comme observé pour les pâtes recyclées, il n'y a pas eu de variations importantes entre les échantillons traités, en termes de TGC_t. Les travaux de Saito et Isogai [79] avec une pâte kraft vierge de feuillus nous montrent que les fibres oxydées par le système TEMPO-NaBr-NaOCl possèdent une distribution homogène de groupements COOH à la surface comme à l'intérieur des fibres, dans un ratio intérieur/extérieur que compris entre 40 % et 56 %. Ce ratio, lequel n'est pas modifié peu importe la quantité de NaOCl additionnée lors du traitement, serait reflété dans le comportement des propriétés papetières dépendantes du potentiel de liaison entre les fibres.

Dans le cadre de notre étude, l'analyse des propriétés comme l'indice d'éclatement et la longueur de rupture, confirme que cette hypothèse est aussi valable pour l'oxydation des fibres recyclées. Les améliorations observées pour ces propriétés et décrites dans les sections suivantes, se montrent plus discrètes par rapport au TGC_t.

Ceci confirme que seul les groupements présents à la surface sont capables de former des liaisons chimiques avec les groupements hydroxyles des chaînes cellulosiques adjacentes.

4.1.2 L'indice d'éclatement

Le comportement des fibres recyclées et oxydées par rapport à l'indice d'éclatement est illustré à la Figure 4.3. Comme indiqué dans la littérature, l'indice d'éclatement a subi une forte réduction après le premier cycle papetier, avec une tendance à la stabilisation vers le troisième cycle. L'hornification des parois fibreuses lors de l'étape de séchage de la feuille est le phénomène qui gère ce comportement, en générant des fibres moins aptes aux liaisons hydrogène. Les différences observées entre les pâtes R1, R2 et R3 ne sont

pas significatives, comme indiqué par les mesures de TGC_t . Le même comportement fut suivi par les échantillons oxydés.

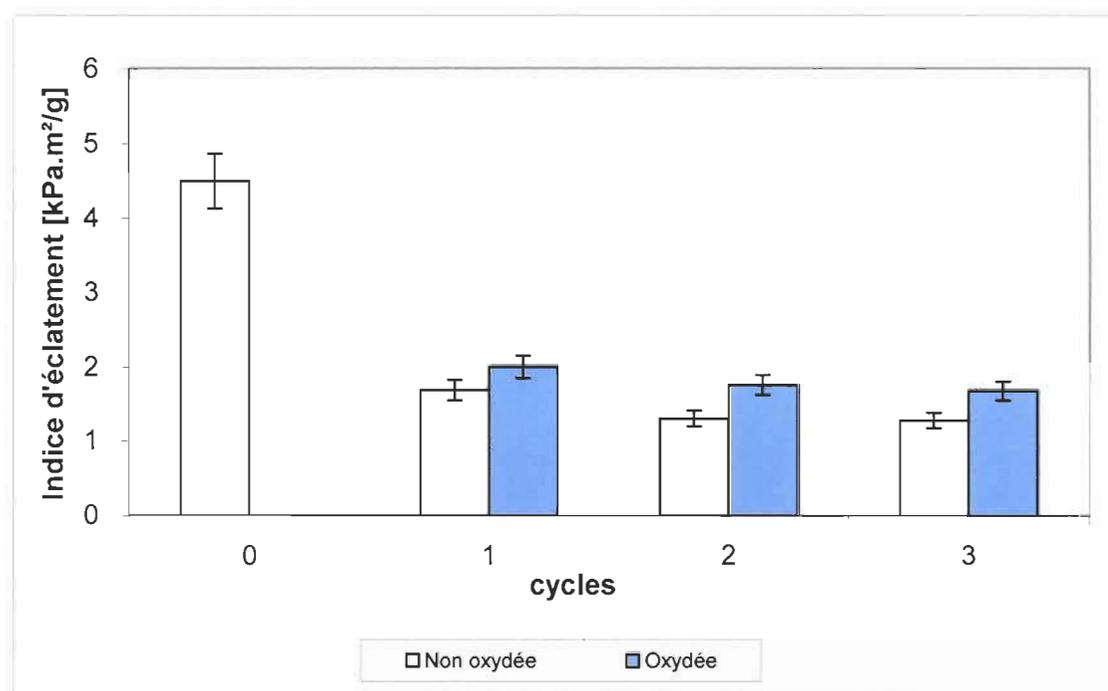


Figure 4.3 Impact du recyclage et de l'oxydation sur l'indice d'éclatement des pâtes.

Nous avons observé une amélioration plus discrète de cette propriété, de l'ordre de 28,2 % par rapport aux échantillons non oxydés. Cela est une conséquence de deux facteurs : (1) le mécanisme décrit dans la section 4.1.1, au sujet du ratio de formation des groupements COOH, (2) c'est la structure des fibres hornifiées, dont les parois possèdent les pores et les lamelles fermés qui rendent l'exposition des groupements hydroxyles primaires à l'oxydation plus difficile.

4.1.3 La longueur de rupture

L'impact du recyclage et de l'oxydation sur la longueur de rupture est illustré à la Figure 4.4. La tendance suit une relation linéaire précise avec l'indice d'éclatement, car elle dépend aussi des interactions chimiques entre les fibres [80]. Les échantillons de pâtes recyclées ont montré une importante réduction due à la baisse de disponibilité des

groupements hydroxyles pour les liaisons d'hydrogène et à la baisse de flexibilité des fibres recyclées.

Le traitement chimique a permis de récupérer partiellement les pertes antérieures, où les échantillons traités ont montré un gain de 25,6 % par rapport aux échantillons recyclés non traités.

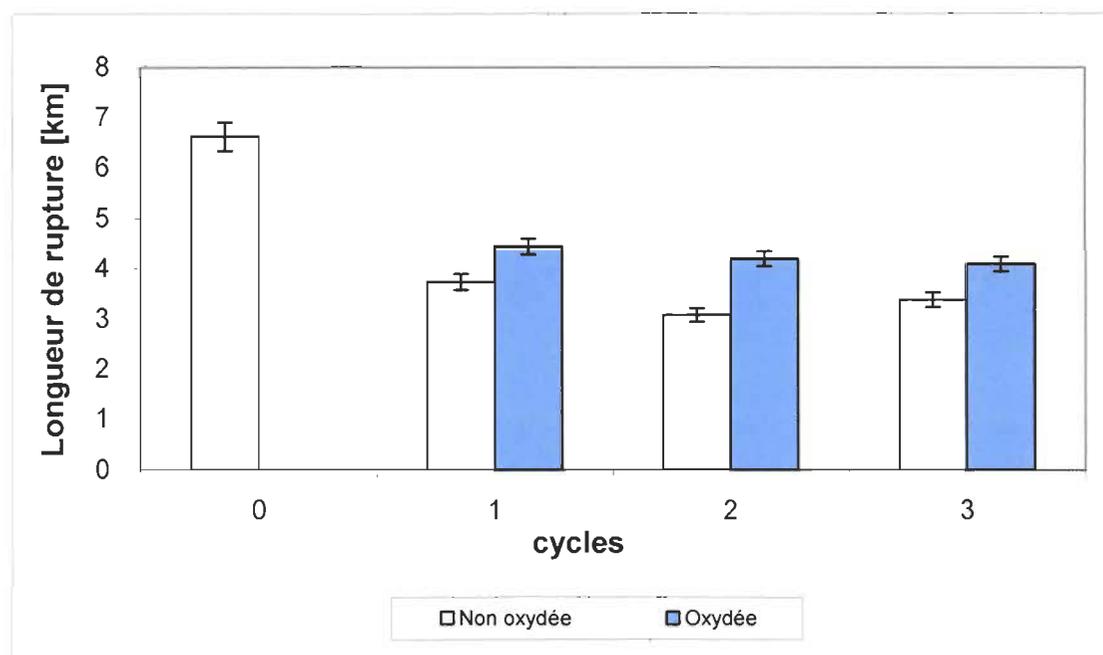


Figure 4.4 Impact du recyclage et de l'oxydation sur la longueur de rupture.

4.1.4 L'indice de déchirure

Comme mentionné à la section 4.1, le recyclage effectué a réduit considérablement l'indice de déchirure tel que le montre la Figure 4.5. Le degré de raffinage initial de la pâte joue un rôle considérable dans le comportement de cet indice et cette hypothèse fait partie d'un mécanisme plus complexe suggéré par Page [81]. D'après ses travaux, la résistance à la déchirure dépend de deux variables : (1) la résistance due à la fibre elle-même jusqu'à sa rupture et (2) la résistance que le réseau fibreux impose via les liaisons chimiques entre les fibres. Bien que les discussions soient encore nombreuses autour du

modèle sur le comportement de la déchirure, nous le jugeons valable pour expliquer le comportement de la pâte étudiée.

Le recyclage de la pâte a modifié la structure des parois des fibres, mais n'a pas influencé de façon significative leur force intrinsèque, ce qui peut être observé par les analyses de force de tension zero-span, ici illustrées à la Figure 4.6. Conséquemment, le mécanisme de résistance à la déchirure reposera plutôt sur la réduction du potentiel de liaison chimique, lequel influencera négativement cette propriété papetière.

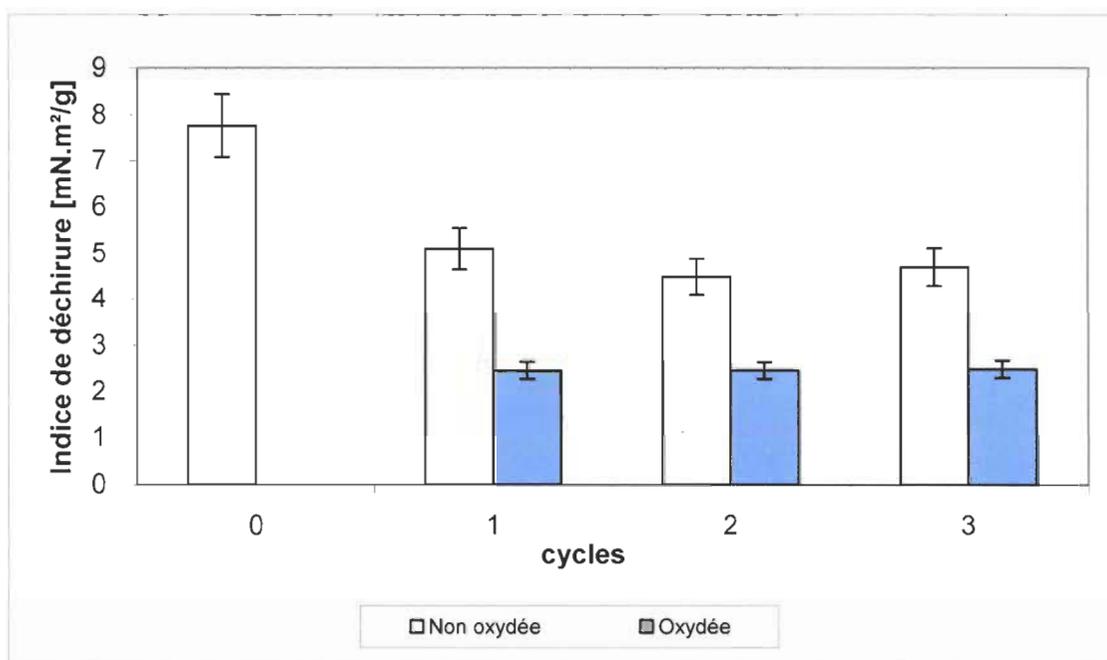


Figure 4.5 Impact du recyclage et de l'oxydation sur l'indice de déchirure.

En ce qui concerne les échantillons oxydés, nous pouvons constater une réduction encore plus significative de l'indice de déchirure, de l'ordre de 50 % par rapport aux fibres recyclées non oxydées. Le traitement chimique subi par les fibres a augmenté considérablement la teneur en groupements acides comme prévu, et par conséquent, le potentiel de liaison fut accru. Une fois le matelas fibreux bien lié, le mécanisme de déchirure tend à reposer sur la résistance de la fibre à la rupture, c'est-à-dire, sa force intrinsèque. L'analyse de zero-span (Figure 4.6) confirme cette hypothèse, bien que la

baisse de cet indice a été aussi du même ordre de grandeur, soit 50 % pour les fibres non traitées.

Nous croyons que la perte de force intrinsèque des fibres est liée à l'intensité du processus d'oxydation, laquelle pourrait compromettre la structure des chaînes cellulosiques. Kitaoka [82] a analysé la relation entre le contenu en NaOCl (réactif qui détermine l'intensité de l'oxydation) et le degré de polymérisation (DP) de la pâte. Ses résultats montrent qu'une forte réduction du DP a été signalée lorsque les échantillons furent traités avec un contenu en NaOCl de 5% (sur base sèche de pâte).

Lorsque l'oxydation des alcools primaires a lieu en conditions alcalines (pH de 10,5), la dépolymérisation des chaînes cellulosiques contenant des résidus d'acide gluconique peut survenir via une élimination β , pendant le traitement chimique.

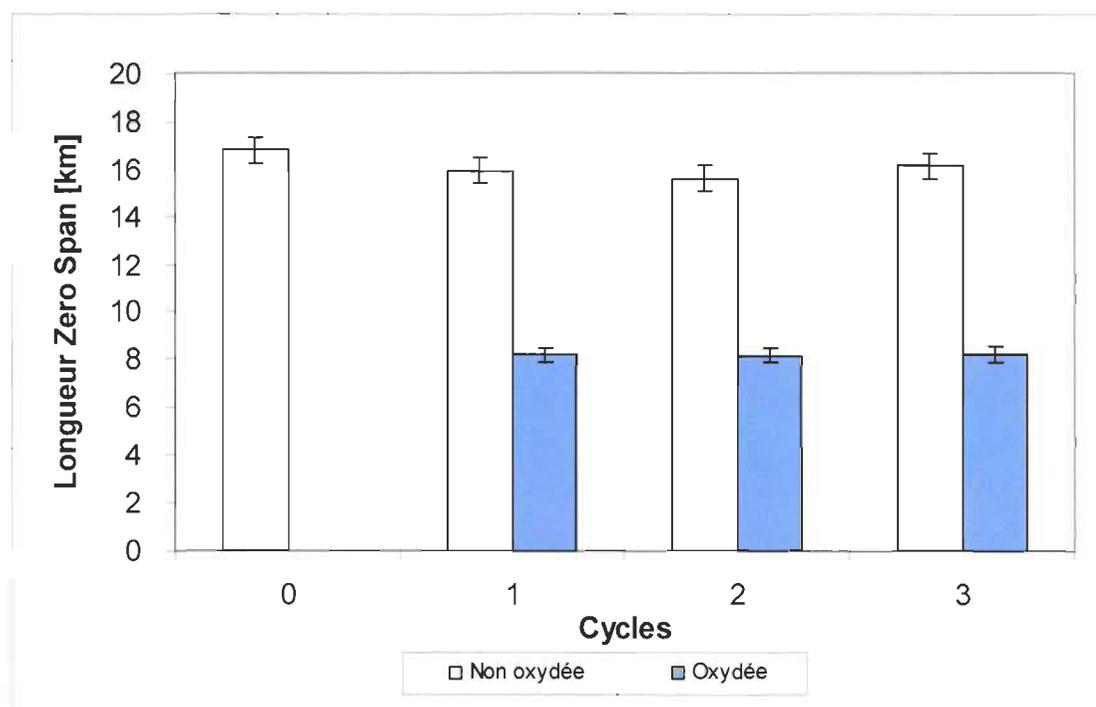


Figure 4.6 Impact du recyclage et de l'oxydation sur la force intrinsèque des fibres déterminé par l'analyse de l'indice de rupture zero-span.

Le degré de polymérisation de toutes les pâtes étudiées fut mesuré par la méthode de la viscosité intrinsèque. Des échantillons ont été dissous dans une solution de cupryéthylènediamine, comme décrit à la section 3.5, et les résultats sont présentés au Tableau 4.1. Nous constatons des changements substantiels entre les pâtes non oxydées et oxydées, où la réduction moyenne s'est située aux environs de 85,9 %

Tableau 4.1 Degré de polymérisation des échantillons analysés

	R0	R1	R2	R3	R1_{ox}	R2_{ox}	R3_{ox}
DP	4161	4187	4199	4212	615	601	549

Ces résultats confirment que l'intensité du processus d'oxydation était trop sévère et les gains en potentiel de liaisons chimiques dues au remplacement des hydroxyles des carbones primaires par des groupements acides étaient associés à des dommages significatifs des chaînes de cellulose. Ce phénomène a aussi été remarqué dans quelques travaux dans la littérature concernant les pâtes chimiques et mécaniques [82,83]. En accord avec ces résultats, nous avons pris la décision d'étudier, dans la prochaine série d'expérimentations, la réponse des propriétés papetières de la pâte recyclée en laboratoire, à la variation du contenu en NaOCl lors de l'oxydation par le système TEMPO-NaBr-NaOCl.

4.2 Effet de l'oxydation avant le recyclage – Série 2

Avant de s'attaquer à l'étude de la variation du contenu en NaOCl, nous avons évalué les effets d'une oxydation sévère conduite sur la pâte chimique vierge, avant l'exécution des cycles de recyclage, dans le but de mieux comprendre l'impact de cette stratégie sur les propriétés papetières des fibres.

Pour ce bloc d'essais, nous avons utilisé la même pâte de départ, raffinée à 350 mL CSF, et la même méthode d'oxydation telle que présentée dans la littérature pour la pâte désencrée [57]. Par contre, nous avons d'abord oxydé la pâte avant d'initier la simulation

du premier cycle papetier, ce qui nous a permis d'évaluer l'impact de l'oxydation sur l'aptitude au recyclage des fibres.

4.2.1 Impacts de l'oxydation de la pâte vierge sur les propriétés papetières

L'oxydation effectuée sur la pâte vierge raffinée a eu des effets variables selon les propriétés papetières, mais ces effets ont été négatifs dans tous les cas. Les résultats des analyses sont présentés aux Figure 4.11 à Figure 4.17. Nous espérons que l'oxydation à 10 % en NaOCl (% en pâte base sèche) apporte une amélioration des propriétés liées au potentiel de liaison entre les fibres, au moins du même ordre de grandeur que les résultats obtenus pour les fibres recyclées (voir la section 4.1). Cependant, nos résultats furent à l'inverse, où le traitement chimique a réduit l'indice d'éclatement de 4,5 à 3,4 kPa.m²/g et la longueur de rupture de 6,6 à 6,1 km, même si la teneur en groupes carboxyliques fut augmentée de 50,0 à 422,6 mmol/kg, comme nous pouvons l'observer à la figure 4.7.

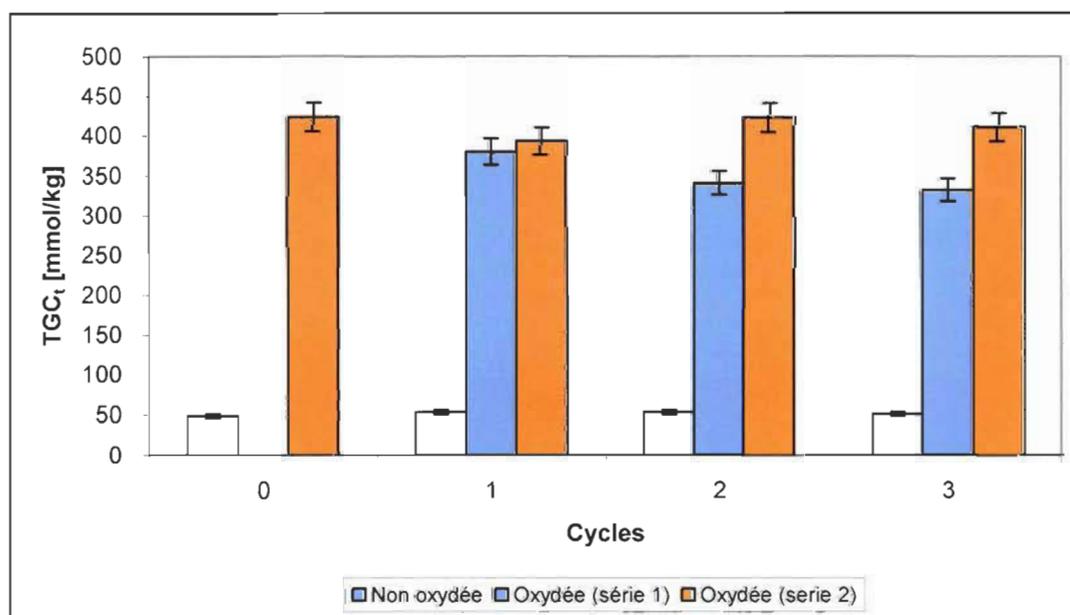


Figure 4.7 Impact de l'oxydation sur la teneur en groupements COOH pour les divers échantillons.

Les différences de comportement lors de l'oxydation remarquées entre la pâte vierge et la pâte recyclée peuvent être expliquées par l'hypothèse de la modification topo-chimique de la cellulose. D'après les études de Barzyk et al. [84] et Laine et al. [85], des fibres avec différents degrés d'ouverture des parois présentent différents degrés de réactivité à l'oxydation pour la conversion des groupements hydroxyles primaires en groupements carboxyliques. Le degré d'ouverture des parois est, tel que décrit dans la section 1.3.1.1, fonction du degré d'hornification des fibres. Ainsi, dans le cas des fibres vierges, les groupements hydroxyles primaires à la surface des fibres sont accessibles, tout comme ceux à l'intérieur de la fibre. Le système TEMPO-NaBr-NaOCl réagira préférentiellement avec ces dernières, lesquelles ne contribuent pas au potentiel de liaison entre les fibres. Les hydroxyles à la surface subissent aussi l'attaque des réactifs chimiques, bien que ce soit en moindre proportion [85]. Le résultat est une fibre, qui même avec une teneur élevée en groupements COOH, ne présente pas une augmentation de son potentiel de liaison chimique. Cela, allié au fait que l'oxydation a provoqué la dégradation des fibres vierges (tel qu'illustré par la Figure 4.11), peut être la raison pour laquelle on observe une diminution de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture. Pour les fibres recyclées, la surface des parois est plutôt scellée, due à l'hornification. Ainsi, l'action du système TEMPO-NaBr-NaOCl se concentrera plutôt à la surface externe et au lumen et ainsi le potentiel de liaison peut être accru. Les travaux existants dans la littérature [51,79,82,86] relativement au traitement des fibres chimiques vierges par l'oxydation avec le TEMPO, ont exploité une plage d'intensité d'oxydation plus basse que celle avec laquelle nous avons fait les essais de la série 2. Les gains en propriétés mécaniques ont été observés pour des contenus en NaOCl qui variaient entre 0,10 et 0,80 mmol NaOCl / g pâte (base sèche), tandis que nous avons utilisé jusqu'ici une teneur de 1,30 mmol NaOCl / g pâte (base sèche), soit l'équivalent aux 10 % de NaOCl en termes de pourcentage de pâte base sèche. À cette concentration, comme il a été remarqué à la section 4.1.4, un processus intense de dépolymérisation prend place, annulant les effets bénéfiques de l'accroissement en groupes carboxyliques. L'effet néfaste d'une trop forte oxydation s'est fait sentir avec plus d'ampleur dans les fibres chimiques vierges, que dans les fibres recyclées, confirmant ainsi que les conditions

trouvées optimales pour une pâte DIP [57], ne le sont pas ni pour les pâtes à contenu 100 % chimique recyclées, ni pour les pâtes chimiques vierges.

4.2.2 Analyse des fibres par microscopie électronique à balayage

Pour nous aider à mieux saisir les effets de l'oxydation TEMPO de la pâte chimique vierge et du recyclage de cette pâte, nous avons décidé de faire des analyses d'images à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces images sont ici illustrées aux Figure 4.8 (pâte chimique vierge d'origine), Figure 4.9 (pâte oxydée, non recyclée) et Figure 4.10 (pâte oxydée et recyclée). Nous remarquons des différences significatives entre les aspects de la pâte originale et ceux des pâtes oxydées. Nous observons que la pâte vierge oxydée conserve l'aspect flexible et plat des fibres, très semblable à la pâte originale, une caractéristique des fibres non séchées. Cette conformabilité est tout à fait perdu après le recyclage des fibres oxydées et l'aspect devient beaucoup plus rigide et cassant. Les fibres ont perdu leur forme aplatie, une conséquence de l'accroissement des forces de tension de surface, ceux-ci originaire de la haute teneur en groupements carboxyliques aussi à l'intérieur des fibres.



Figure 4.8 Microscopie électronique à balayage de la pâte originale.



Figure 4.9 Microscopie électronique à balayage de la pâte chimique vierge oxydée.



Figure 4.10 Microscopie électronique à balayage de la pâte oxydée et recyclée une fois.

4.2.3 Effet du recyclage sur les propriétés des fibres oxydées

Le fait d'avoir oxydé les fibres avant de les recycler n'a pas empêché la réduction dans toutes les propriétés chimiques, tel que le comportement normal d'une pâte lorsqu'elle subit les effets des cycles papetiers successifs. Néanmoins, la réduction a été moins sévère pour les propriétés qui dépendent de la force intrinsèque des fibres, si on compare avec les résultats de la série 1 d'expérimentations. Ainsi, tous les résultats présentés aux figures qui suivent sont comparés aux résultats de la série 1. Les propriétés liées au potentiel de liaison entre fibres ont été plus sévèrement affectées. En général, les résultats de cette série montrent que les fibres sont plus fragiles, étant plus endommagé lors des cycles papetiers. Contrairement aux fibres non oxydées, les propriétés ne sont pas stabilisées après le premier cycle de recyclage, les réductions étant observées jusqu'au troisième cycle.

4.2.3.1 Impacts sur la force intrinsèque des fibres et l'indice de déchirure

Nous avons fait attention d'abord au comportement de la force intrinsèque des fibres par rapport aux cycles de recyclage après l'oxydation, phénomène qui influence directement l'indice de déchirure. Si le traitement chimique à haut contenu en NaOCl a réduit de façon significative la force intrinsèque des fibres vierges par la dégradation des chaînes cellulosiques, cette réduction a été moins importante dans la série 2, comparativement à celle subie par les fibres oxydées après avoir été recyclées dans la série 1. Nous observons à la Figure 4.11 une réduction de la valeur de zero-span de 32,3 % pour la pâte vierge après l'oxydation alors que dans la série 1 les fibres recyclées ont perdu 48,6 % de la longueur zero-span après le traitement chimique. Une explication pour ce phénomène peut être trouvée dans la réactivité des fibres vierges, comme décrit à la section 4.2.1. Il est probable que le nombre de sites actifs dans la structure non hornifiée soit plus important que ceux dans la structure des fibres recyclées. Cela peut engendrer une plus haute réactivité de l'hypochlorite avec les hydroxyles des carbones primaires. Ainsi, ceci contribue à la réduction des effets collatéraux causés lors de l'oxydation, dont la dégradation de la cellulose.

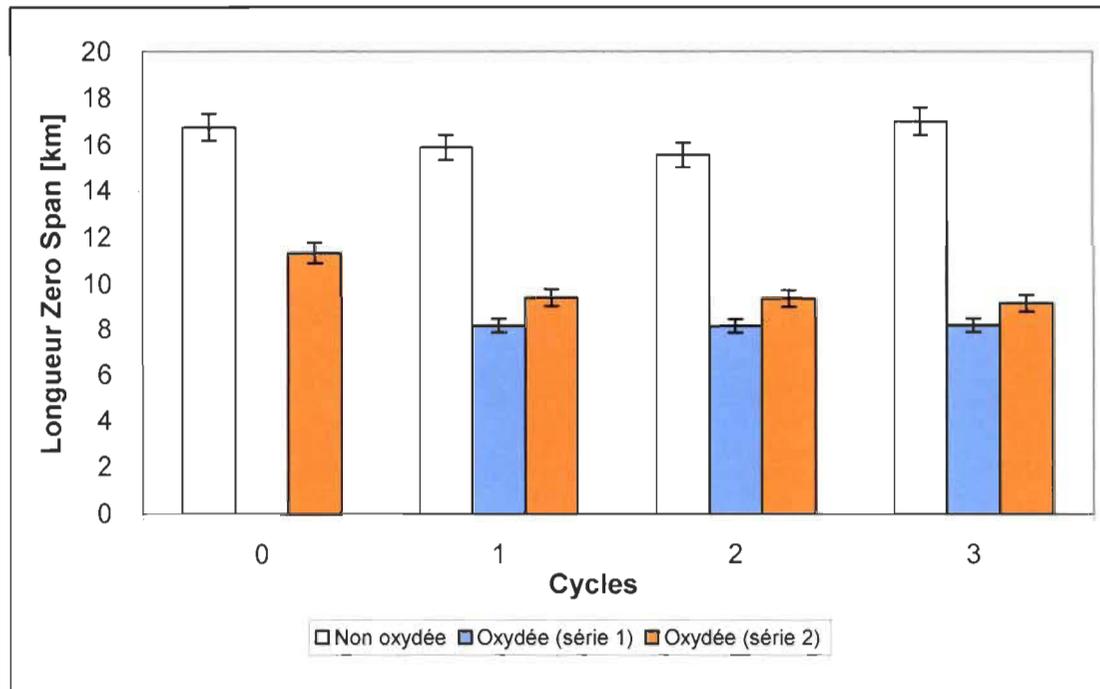


Figure 4.11 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur la longueur de rupture Zero-span.

La force intrinsèque des fibres a subi une légère réduction après avoir subi le premier cycle papetier, contrairement au comportement normal d'une pâte recyclée (tendance à maintenir la même valeur de force intrinsèque). Toutefois, les valeurs se sont maintenues au dessus des valeurs pour R1, R2 et R3.

La Figure 4.12 présente l'impact de l'oxydation et du recyclage sur l'indice de déchirure. Suite à la chute de la force intrinsèque des fibres, l'indice de déchirure a été fortement touché dans le cas de la pâte vierge, une réduction de 55,2 %.

Par contre, ce n'est qu'à partir du deuxième cycle papetier que l'on observe cette réduction, due au phénomène de l'hornification et de l'usure de la fibre.

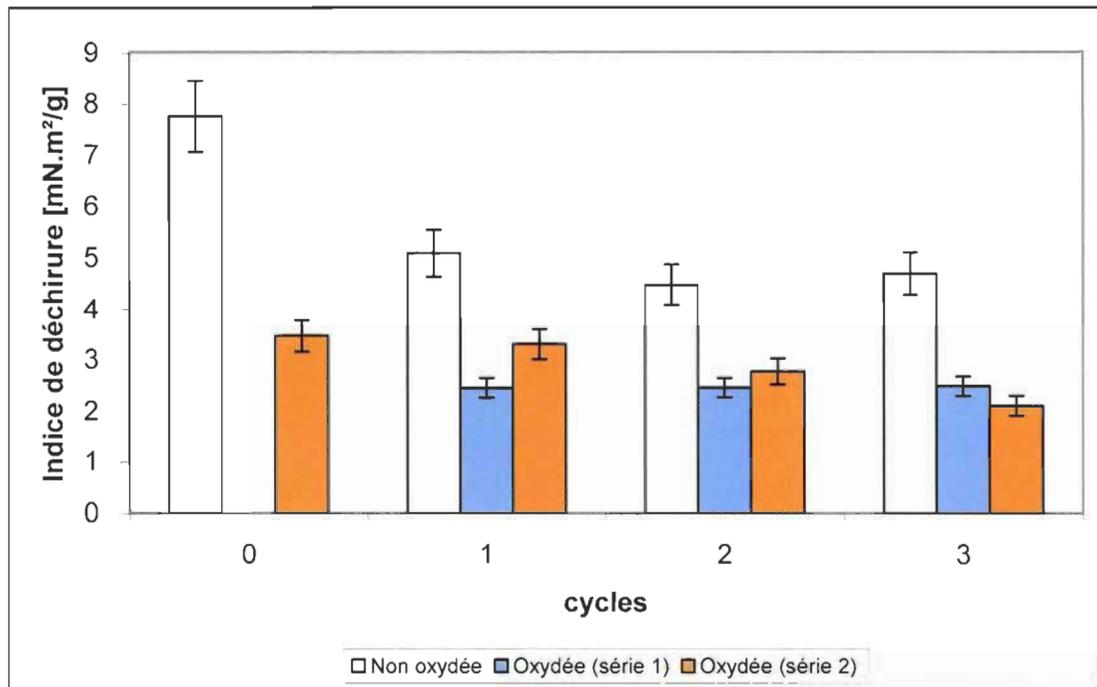


Figure 4.12 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur l'indice de déchirure.

4.2.3.2 Impacts sur l'indice d'éclatement et la longueur de rupture

Les propriétés dépendantes du potentiel de liaison entre fibres, tel que l'indice d'éclatement et la longueur de rupture, déjà relativement réduites après l'oxydation de la pâte vierge, ont subi d'importantes réductions lors du premier cycle papetier. De plus, les cycles de recyclage suivants ont continué à nuire à ces propriétés, contrairement aux résultats obtenus pour la pâte non oxydée et recyclée. Les

Figure 4.13 et Figure 4.15 montrent les variations de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement des fibres oxydées par rapport aux cycles de recyclage. Comme nous pouvons observer à la Figure 4.13, l'oxydation des fibres vierges a réduit la longueur de rupture de la pâte initiale de 8,5 %, ce qui représente déjà une diminution non négligeable du potentiel de liaison entre les fibres.

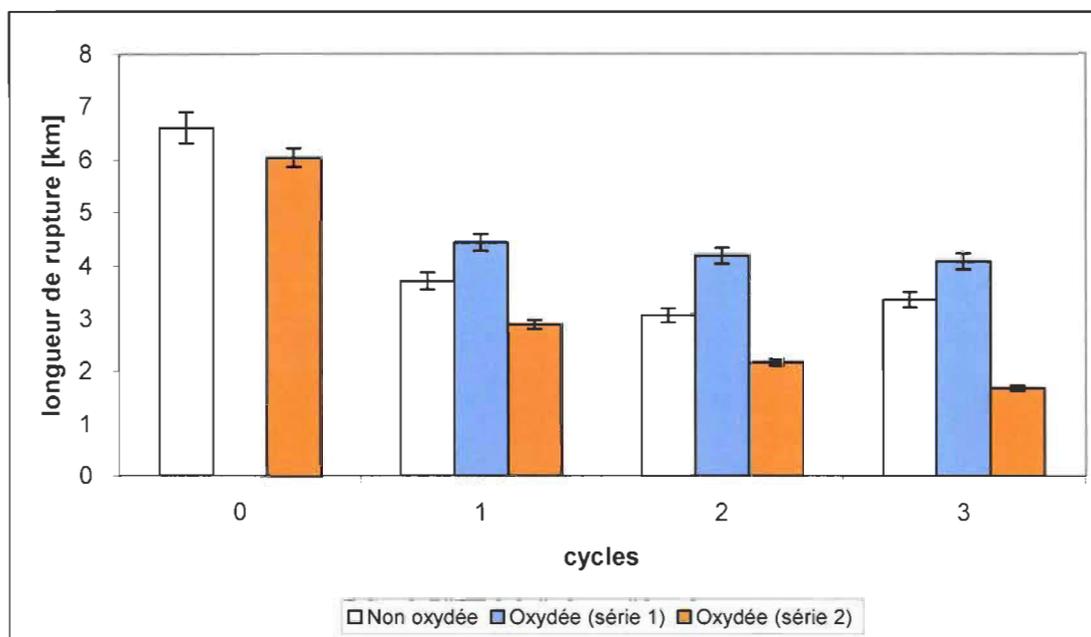


Figure 4.13 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur la longueur de rupture.

Comme mentionné à la section 4.2.1, le dosage élevé en NaOCl a provoqué une importante dépolymérisation et la topochimie de la surface des fibres vierges a permis la conversion non seulement des hydroxyles primaires à la surface, mais aussi et principalement de ceux à l'intérieur de la fibre. L'effet résultant est une réduction générale des propriétés papetières, même celles qui dépendent des interactions chimiques entre les fibres. Il est important de rappeler que le potentiel de liaison entre fibres est influencé par les groupements fonctionnels à la surface des fibres. Le processus de recyclage a également réduit la longueur de rupture. Cette fois-ci, contrairement à ce qui s'est déroulé à la série 1, il n'y a pas eu une stabilisation de la propriété après le premier cycle papetier puisque des réductions significatives ont été observées jusqu'au troisième cycle.

L'analyse du comportement de la longueur de rupture au cours des cycles de recyclage nous montre qu'il y a eu des modifications significatives de la surface des fibres, avec une réduction importante du potentiel de liaison chimique entre elles. Il semble que

l'oxydation intense de la pâte vierge, alliée au raffinage, a amplifié les effets de l'hornification, lequel est probablement le phénomène responsable du changement des surfaces fibreuses. Comme pour le recyclage de la pâte non oxydée, l'enlèvement de l'eau au niveau moléculaire fait en sorte que les forces de tensions de surface approchent suffisamment les structures des lamelles pour que des ponts hydrogène se forment et les lamelles se collent, le même phénomène ayant lieu avec les pores des parois.

Cependant, la concentration plus importante des groupements carboxyliques dans des fibres traitées doit être responsable pour la modification de la paroi fibreuse vers une structure plus solide. La surface de cette « nouvelle » paroi serait moins apte à l'absorption d'eau lors d'une re-dispersion postérieure. En plus, les groupements COOH existants à l'intérieur des fibres doivent être aussi responsables de l'augmentation de la cohérence de cette nouvelle structure.

La concentration élevée de groupements COOH augmente la réactivité de la surface des fibres. Ainsi, le processus de « blindage » de la surface dû à l'hornification doit se dérouler progressivement. Ainsi, nous observons un processus de stabilisation plus lent que pour le recyclage de la pâte non oxydée. Nous avons remarqué une réduction de la longueur de rupture de 52,2 % après le premier cycle de recyclage, 25,3 % après le deuxième et 21,8 % après le troisième. Il est probable que la stabilisation totale n'arriverait que vers le sixième cycle. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée.

Les analyses des valeurs de rétention d'eau (WRV) nous ont montré que la capacité d'absorption d'eau augmente significativement après l'oxydation par le TEMPO de la pâte vierge, tel qu'illustré à la Figure 4.14.

Le gain de 10,1 % par rapport à la pâte vierge non traitée découle de l'augmentation dans le contenu en groupements COOH à la surface des parois, une fois que ces groupes contribuent de façon importante au gonflement des fibres.

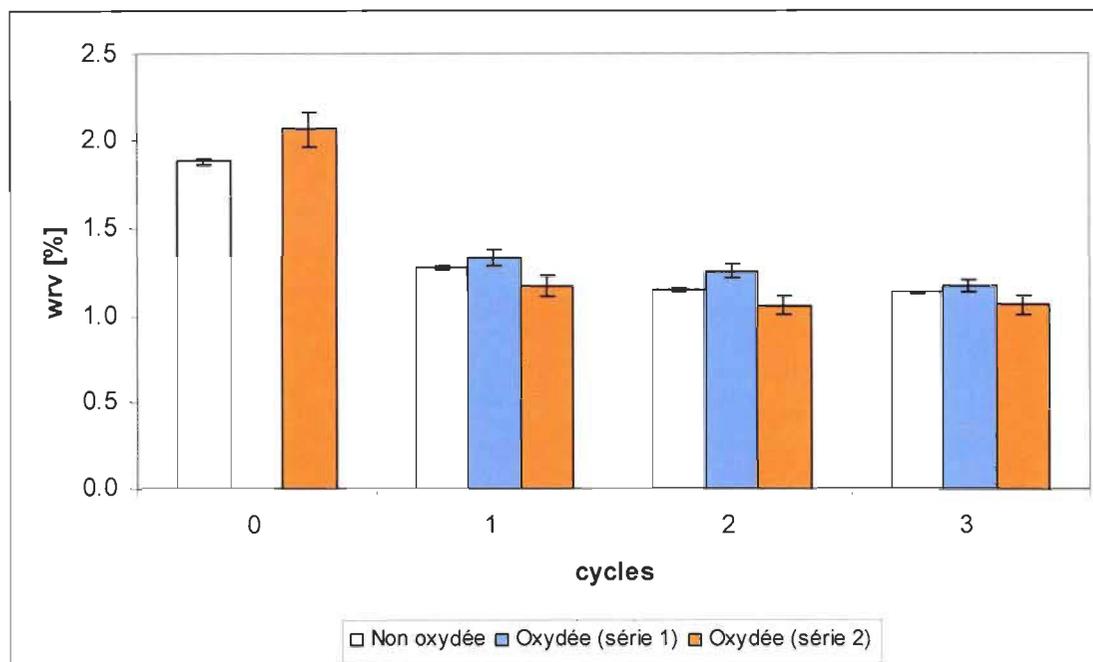


Figure 4.14 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur les valeurs de WRV.

L'hornification a ensuite réduit la valeur de WRV de la série 2, selon un comportement similaire à celui observé traditionnellement pour le recyclage d'une pâte non oxydée [18]. La réduction fut, par contre, plus intense pour la pâte de la série 2, 43,2 % alors que la réduction enregistrée lors du recyclage de la pâte originale fut de 32,4 %. Nous constatons que la plus grande concentration en groupements carboxyliques à la surface des fibres vierges oxydées a résulté en un plus important effet d'hornification, où des structures plus denses et cohérentes ont été formées due à la fermeture plus prononcée des pores et lamelles. Ce phénomène diminue ainsi la disponibilité des sites actifs à la surface, ici illustré par une réduction de la capacité de gonflement des fibres oxydées dans la série 2 par rapport à la série 1.

L'indice d'éclatement montre exactement la même tendance que la longueur de rupture. Toutefois, on observe à la Figure 4.15 des changements encore plus néfastes. Une réduction de l'indice d'éclatement de la pâte vierge de 23,5 % après l'oxydation et

ensuite une réduction de 68,3 % après le premier cycle, 34,8 % après le deuxième cycle et 22,5 % après le troisième.

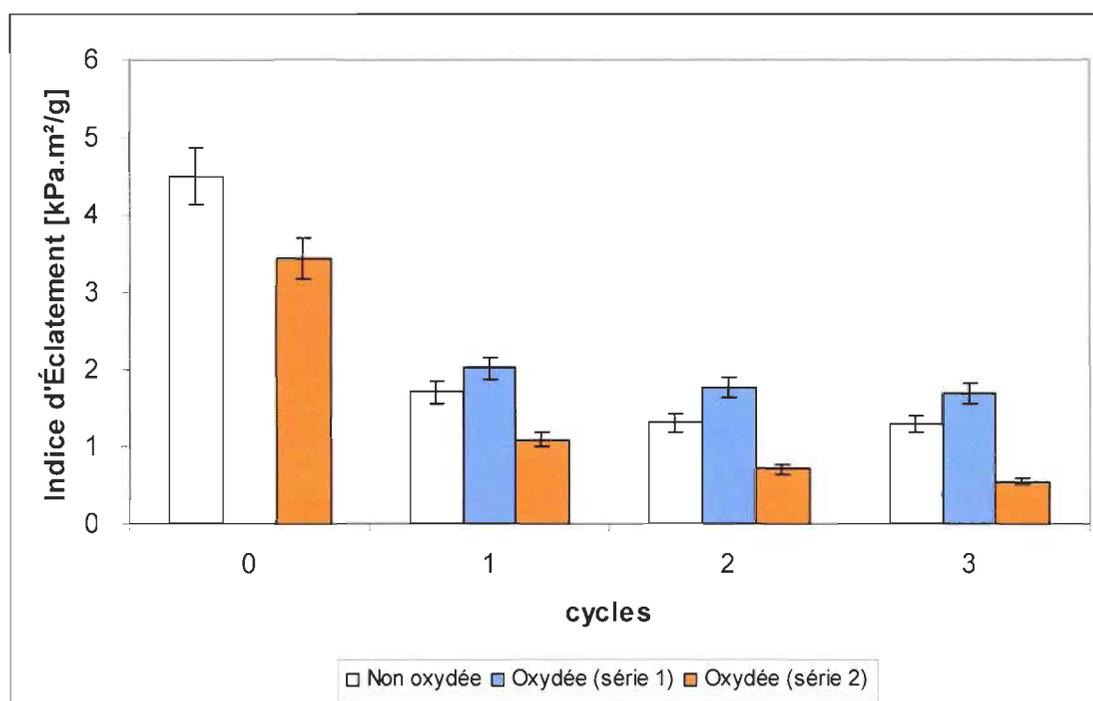


Figure 4.15 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur l'indice d'éclatement.

L'importante réduction du potentiel de liaison entre les fibres peut être aussi constatée par l'analyse du volume spécifique, tel qu'illustré à la Figure 4.16. Cette propriété, comme décrite à la section 3.7.1 est l'inverse de la densité des feuilles et dépend de l'intensité des liaisons entre les fibres, de leur flexibilité et de leur conformabilité dans le réseau fibreux. Ainsi, la réduction de la disponibilité des groupements COOH pour faire des liaisons chimiques, due à l'hornification, réduit le potentiel de liaison chimique et la flexibilité des fibres (due à la fermeture des pores et lamelles), ce qui résulte dans la réduction de la conformabilité. Des fibres moins conformables possèdent finalement moins de surface de contact pour que les fibres puissent se lier, et ainsi le potentiel général de liaison est réduit.

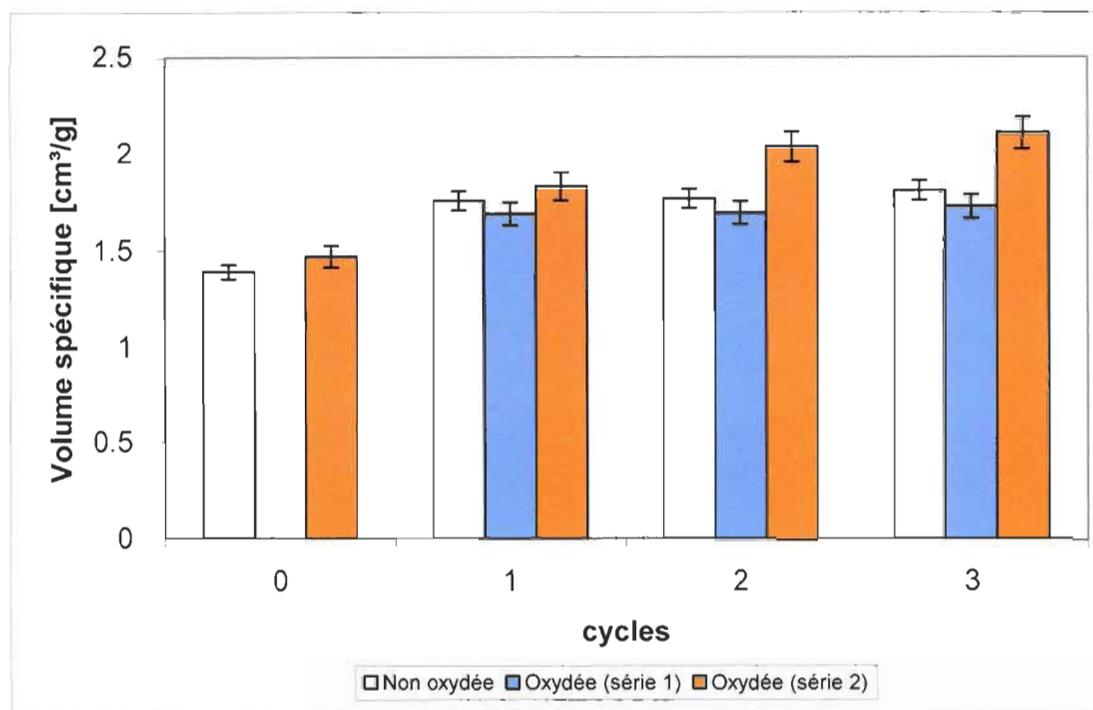


Figure 4.16 Effet des différentes méthodes d'oxydation et du recyclage sur le volume spécifique.

Durant nos analyses, nous avons constaté cette réduction de la conformabilité des fibres par le fait que la pâte recyclée trois fois (série 2) ait généré des feuilles de papier très cassantes, ce que nous avons interprété comme un signe de la faible flexibilité des fibres et du faible potentiel de liaison résultant. Les différences entre les échantillons du troisième cycle de recyclage, par rapport au volume spécifique illustrent cette réduction en conformabilité remarqué pour la pâte de la série 2.

4.2.3.3 Distribution des longueurs de fibres

Pour conclure les analyses du comportement de la pâte de la série 2, nous avons déterminé les distributions des longueurs de fibres des pâtes à l'aide de l'équipement FQA (Fibre Quality Analyziser). La Figure 4.17 illustre les résultats obtenus pour les séries 1 et 2. Avec une erreur statistique de moins de 0,05 mm, nous constatons que la longueur des fibres n'a pas été affectée significativement quelque soit le type de

traitement subi par les fibres. Soit par les efforts mécaniques lors des cycles papetiers, soit par les traitements chimiques à l'état vierge ou après un cycle de recyclage, la longueur des fibres a été préservée. Nous pouvons conclure que les améliorations ou pertes observées lors des oxydations par TEMPO et les cycles papetiers ne sont pas reliées à la réduction de la longueur des fibres, ce qui pourrait augmenter leur surface de contact et la force générale du réseau fibreux résultant. Les effets observés dans les sections précédentes sont alors principalement liés aux modifications subies par les fibres dans leur surface.

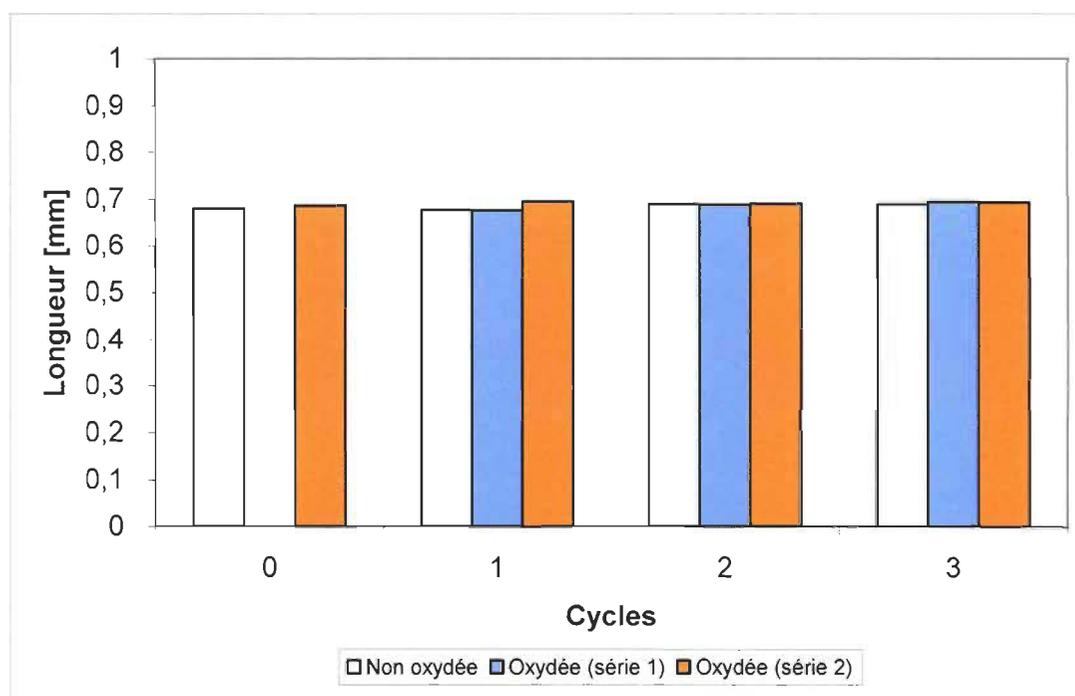


Figure 4.17 Longueur moyenne des fibres.

4.3 L'effet du NaOCl – Série 3

Dans cette série d'expérimentations, nous avons évalué les effets de la variation du dosage du NaOCl en utilisant la même pâte kraft de feuillus blanchie qu'auparavant. Les mêmes conditions initiales furent utilisées, comme décrites à la section 4.1. Cette fois, par contre, un seul cycle papetier fut réalisé, étant donné que les propriétés des pâtes R2

et R3 n'ont pas montré de variations significatives, par rapport à la pâte R1 dans les essais précédents. La stabilisation rapide de notre pâte recyclée (illustrée aux Figure 4.3, Figure 4.4 et Figure 4.5), par rapport aux 3 à 4 cycles nécessaires pour la stabilisation des propriétés d'une pâte industrielle [11,15,77], est probablement attribuable au fait que le recyclage fut effectué au laboratoire, sans la présence des contaminants ou toutes autres étapes du cycle de vie normal du papier qui peut influencer négativement les propriétés papetières. De la même façon (et illustré par les mêmes figures mentionnées ci-dessus), il n'a pas été possible d'observer de différences importantes entre les résultats des pâtes R2_{ox} et R3_{ox}, ce qui renforce notre décision de travailler avec une pâte recyclée seulement une fois.

Quatre échantillons de la pâte recyclée furent alors oxydés, selon des dosages en NaOCl présentés au Tableau 4.2. Les valeurs en pourcentage par rapport à la pâte sur une base sèche ont été établies via la courbe d'étalonnage (Figure 4.18). Le but était d'obtenir des pâtes avec des teneurs en groupements acides bien définis.

Tableau 4.2 Dosage de NaOCl utilisés et la teneur respective en COOH.

Contenu en NaOCl (% en pâte b.s)	Teneur en groupements COOH (mmol/kg)
0,60	60
1,20	80
1,79	100
4,56	200

Dans cette plage de valeurs, la dépolymérisation des chaînes cellulosiques est moins intense [82]. Les concentrations de tous les autres réactifs chimiques ont été maintenues constantes pendant cette série d'essais. Les résultats antérieurs pour la pâte R1_{ox} ont été

compilés dans les figures qui suivent et sont représentés par le point « 10 % », pour rendre possible les comparaisons.

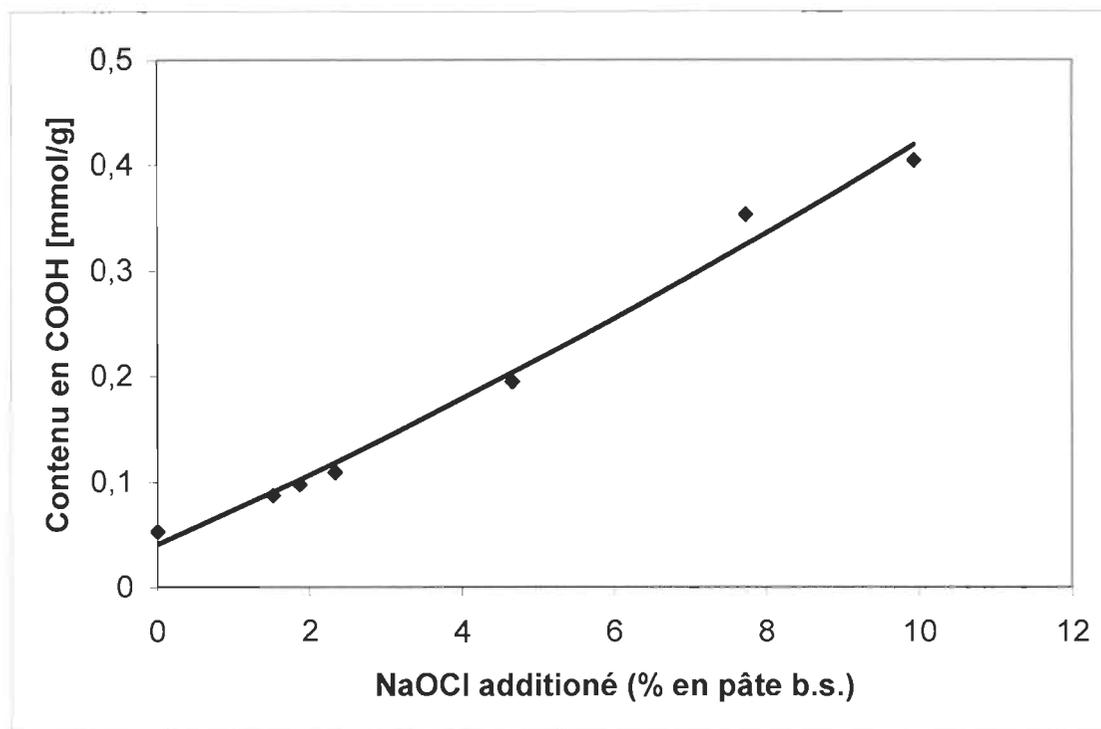


Figure 4.18 Courbe d'étalonnage du contenu en COOH en fonction du NaOCl additionné.

4.3.1 L'indice d'éclatement

La diminution de l'intensité de l'oxydation TEMPO, et ainsi du contenu en groupements COOH, n'a pas réduit les valeurs des propriétés liées aux interactions chimiques entre les fibres, comme on pourrait s'y attendre. Nous avons remarqué, au contraire, une amélioration de l'indice d'éclatement et de la longueur de rupture (voir section 4.3.2) par rapport aux valeurs obtenues après l'oxydation à 10 % NaOCl. Aux concentrations plus basses, nous avons observé une augmentation plus significative de l'indice d'éclatement, comme nous l'indique la Figure 4.19. Pour l'échantillon traité à un dosage en NaOCl de 1,20 %, par exemple, nous notons un changement de 2,00 à 2,61 kPa.m²/g, soit 30,2%

d'augmentation, par rapport à l'oxydation à 10 %, et 54,1% par rapport aux fibres recyclées non traitées.

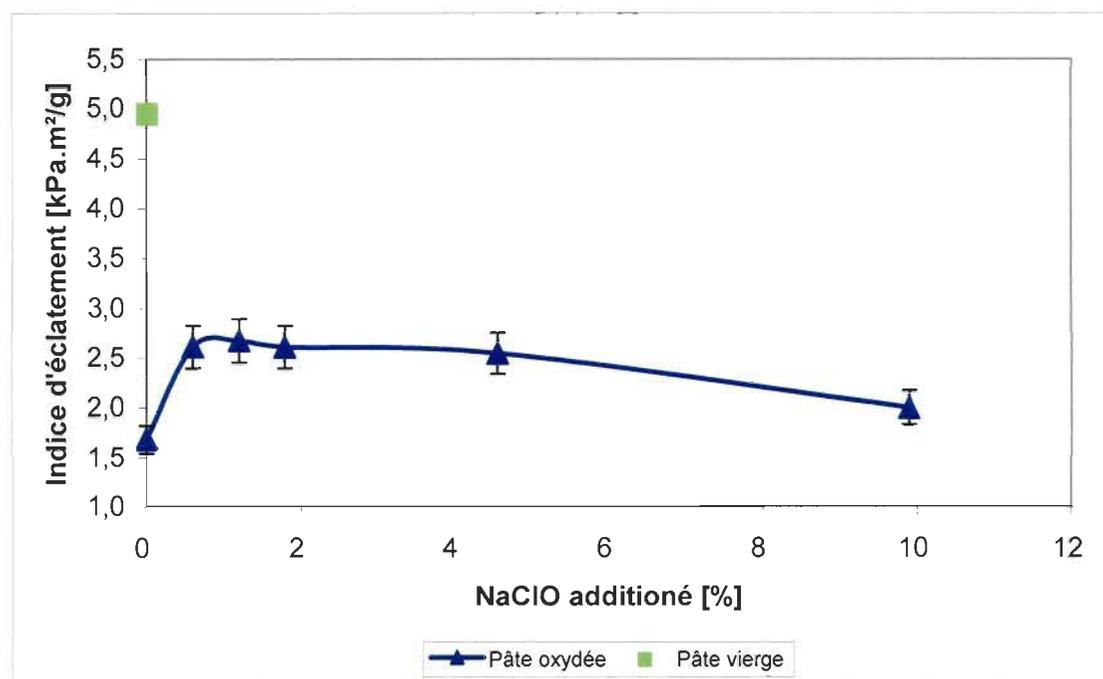


Figure 4.19 Effet de la variation de NaOCl sur l'indice d'éclatement.

Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de réaction du système TEMPO-NaBr-NaOCl. Comme décrit à la Figure 2.1, le remplacement des groupements hydroxyles des carbones primaires par les groupements acides passe par la formation de groupements aldéhydes comme structures intermédiaires. Ainsi, aux faibles concentrations de NaOCl, une partie de ces structures n'est probablement pas convertie en groupements carboxyles et finit par former des liaisons covalentes très stables avec les hydroxyles des chaînes de cellulose présents dans le voisinage. Saito et Isogai [79,86] ont confirmé cette hypothèse par des études visant l'amélioration de la force humide du papier. Les teneurs en groupements aldéhydes et carboxyles après l'oxydation à intensité variée d'une pâte chimique vierge ont été observés par les auteurs et une concentration maximale en groupements CHO fut identifiée lorsque le dosage en NaOCl utilisé fut de 0,30 mmol/g de pâte (l'équivalent à 2,3 % de NaOCl en termes de pâte sur une base sèche). Les liaisons covalentes formées possèdent une énergie de rupture plus élevée que

les liaisons hydrogènes et influencent positivement l'indice de tension à la force humide [86]. Les résultats obtenus avec l'analyse de l'indice d'éclatement dans nos études semblent indiquer que les liaisons covalentes prennent place aussi dans le cas des fibres recyclées.

4.3.2 La longueur de rupture

La longueur de rupture, comme pour l'indice d'éclatement, fut améliorée lors du traitement chimique à basses concentrations de NaOCl (voir Figure 4.20). Par contre, cette amélioration est plus faible, bien que toujours au dessus de la marge d'erreur statistique de 3 %. Comme il est démontré à la Figure 3.1, la longueur de rupture pour un dosage de 1,20 % en NaOCl a été de 5,07 km, une augmentation de 14,2 % par rapport au traitement à haute intensité.

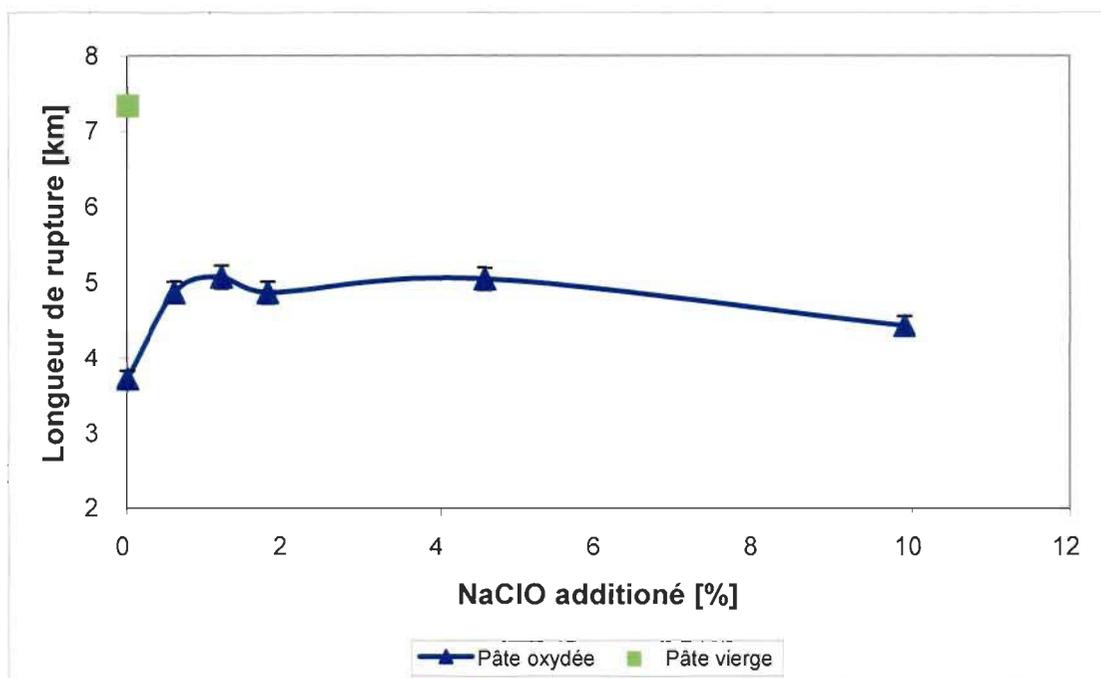


Figure 4.20 Effet de la variation de NaOCl sur la longueur de rupture.

Le comportement de cette propriété repose sur le même principe discuté à la section 4.3.1, où la perte en termes de groupements acides fut contrebalancée par la présence des groupements aldéhydes capables de former des liaisons covalentes stables.

4.3.3 L'indice de déchirure

Les résultats les plus remarquables ont été ceux obtenus pour l'indice de déchirure des fibres, comme illustré à la Figure 4.21.

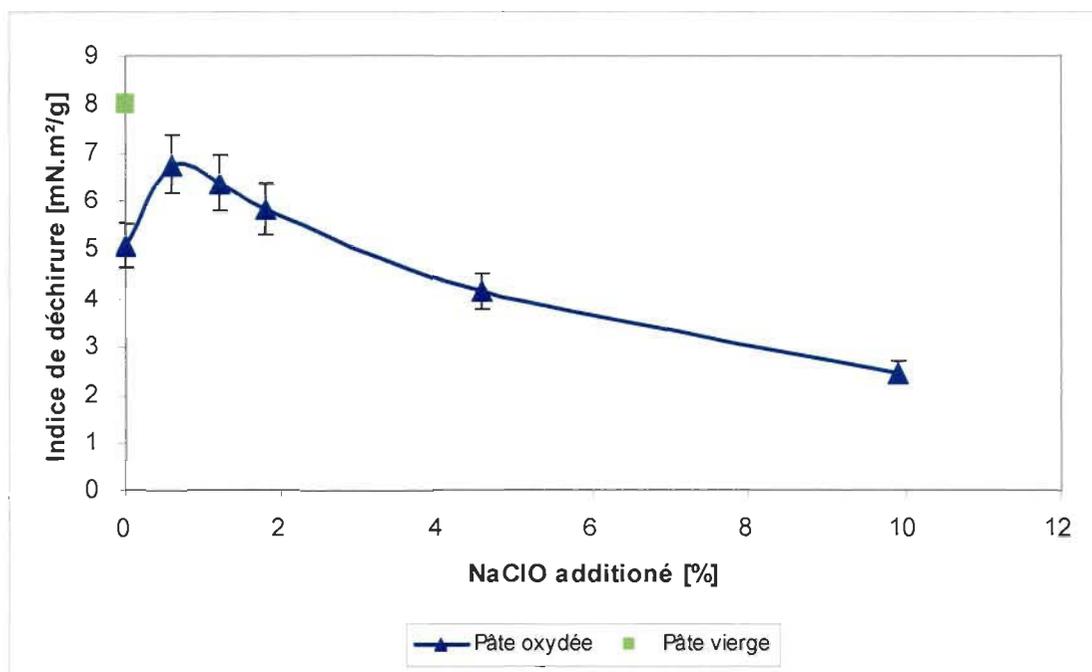


Figure 4.21 Effet de la variation en NaOCl sur l'indice de déchirure.

L'oxydation TEMPO à une moindre intensité en NaOCl a apparemment contribué à la préservation des chaînes cellulosiques contre une dépolymérisation sévère. L'analyse de la longueur de rupture zero-span (Figure 4.22) indique la sensibilité de la force intrinsèque des fibres à l'oxydation. Au plus bas dosage de NaOCl utilisé (0,6 % sur pâte base sèche), nous obtenons une réduction de la longueur de rupture zero-span de 3,0 %; en augmentant faiblement l'intensité de l'oxydation (1,20 % en contenu NaOCl), nous observons une perte de 11 %, par rapport à la pâte recyclée non traitée. Cette observation nous indique que les chaînes cellulosiques des fibres étudiées peuvent être très sensibles à l'action de l'hypochlorite de sodium lors de l'oxydation. Si le système TEMPO-NaBr-NaOCl est sélectif envers l'oxydation des carbones primaires, il possède aussi cet effet secondaire très nocif sur la structure de la fibre.

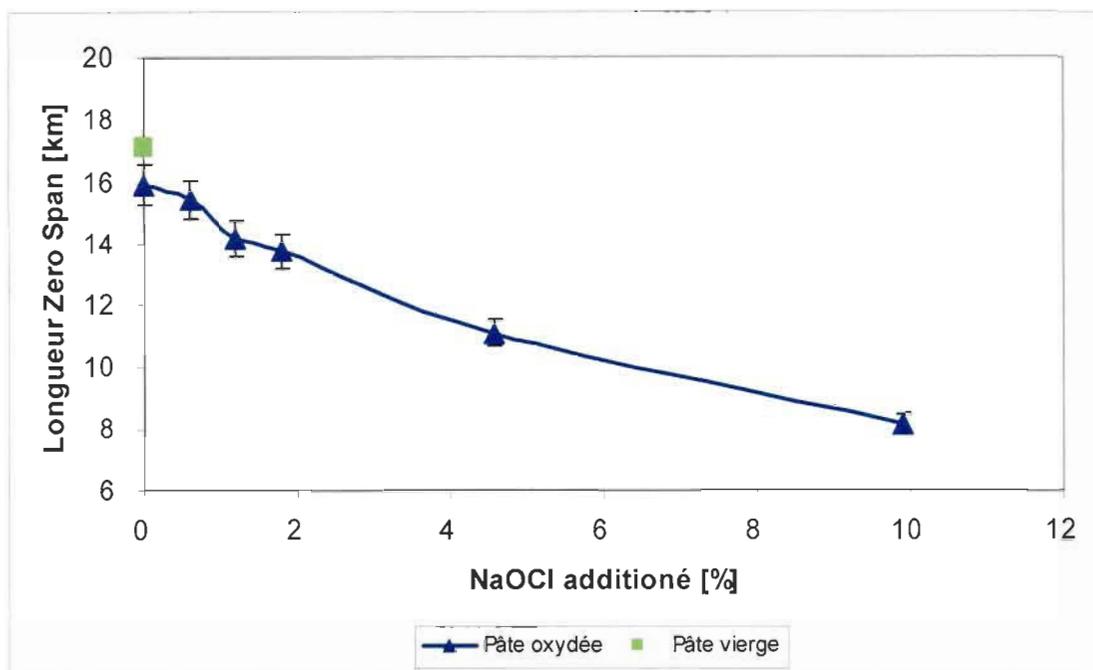


Figure 4.22 Effet de la variation en NaOCl sur la longueur Zero-span.

Comme mentionné à la section 4.1.4, le mécanisme de la déchirure repose sur la résistance de la fibre elle-même et sur la résistance à la rupture des liaisons chimiques entre les fibres. Une fois que la force intrinsèque a pu être maintenue lors de l'oxydation à basse intensité, le comportement de l'indice de déchirure fut régi par le potentiel de liaisons chimiques. Ce mécanisme est le même pour les autres propriétés papetières sensibles aux interactions entre les fibres. Comme le potentiel de liaisons fut accru par des liaisons covalentes des groupements aldéhydes non convertis en carboxyles, nous avons alors observé une importante augmentation de l'indice de déchirure, permettant la restauration partielle des pertes résultantes de l'hornification des fibres. L'indice de déchirure est passé de 5,09 mN.m²/g pour la pâte recyclée non oxydée à 6,78 mN.m²/g pour celle oxydée à 0,6 % (NaOCl sur base sèche de la pâte). Plus nous augmentons le dosage en NaOCl, plus l'oxydation sera nocive aux chaînes cellulosiques des fibres. Par conséquent, la perte de force intrinsèque nuira à l'indice de déchirure. Comme nous pouvons observer à la Figure 4.21, au-delà de 1,79 % (NaOCl sur base sèche de la pâte),

les gains en terme de potentiel de liaison entre fibres sont annulés et une perte en général est alors observée, par rapport à la pâte non oxydée.

Nous avons ensuite procédé à des analyses du degré de polymérisation des fibres oxydées pour obtenir une confirmation de l'hypothèse que les chaînes cellulosiques ont été moins endommagées avec la baisse de l'intensité du traitement chimique. Le Tableau 4.3 illustre les résultats obtenus.

Tableau 4.3 Degré de polymérisation en fonction du dosage de NaOCl.

	R0	R1	R1_{ox-0.6%}	R1_{ox-1.2%}	R1_{ox-1.8%}	R1_{ox-4.6%}	R1_{ox-10%}
DP	4161	4187	622	498	---	---	615

La réduction du dosage de NaOCl n'a pas eu d'effets positifs sur la valeur du DP des pâtes analysées, même si les résultats en termes de force intrinsèque ont montré une tendance différente. Peu importe la quantité de NaOCl additionnée, la valeur du DP a été la même, c'est-à-dire à peine 13,8 % de la valeur de DP de l'échantillon non traité. Ce comportement est en accord avec les données disponibles dans la littérature. Selon les travaux de Kitaoka et al. [82], les analyses de DP par la méthode de la viscosité intrinsèque avec du cupriéthylènediamine d'une pâte kraft de feuillus oxydée ont montré une réduction substantielle du DP de 50 % dès que le contenu en NaOCl atteint 2,0 % (en termes de pâte base sèche). Les auteurs justifient une telle réduction par le fait que la solution de CuEn est alcaline et peut aussi contribuer partiellement à l'élimination β observée durant la détermination de la viscosité. Néanmoins, l'interférence possible de la solution de CuEn doit également se produire pour les échantillons non oxydés, et le rapport de la différence de DP entre les pâtes traitée et non traitée nous semble plus importante que les valeurs absolues elles-mêmes.

Ainsi, les différences entre le comportement de la force intrinsèque des fibres et leur degré de polymérisation peut être expliqué par l'influence des structures aldéhydes intermédiaires générées lors de l'oxydation TEMPO à basse intensité. Comme expliqué

précédemment, les groupements aldéhydes à la surface des fibres peuvent interagir avec les groupements hydroxyles des molécules de celluloses à proximité, formant des liens hémiacétals entre les fibres.

De la même façon, les groupements aldéhydes qui se forment à l'intérieur des fibres et qui ne sont pas convertis en acides carboxyliques, finissent par interagir avec les groupements hydroxyles de l'entourage [79]. Ceci nous permet de faire l'hypothèse que la force intrinsèque des fibres soit maintenue, même sous effet de la dégradation des chaînes. Cet effet doit, par contre, être rapidement annulé lorsque l'intensité du traitement chimique est augmentée, comme montré aux Figure 4.21 et Figure 4.22.

4.4 Les propriétés optiques

L'ensemble des analyses sur les propriétés optiques des trois séries d'expérimentations est discuté dans cette section. Ces propriétés ont été évaluées de façon complémentaire. L'objectif de cette étude porte plutôt sur l'amélioration des propriétés mécaniques. Les Figure 4.23 et Figure 4.24 illustrent le comportement de la blancheur des pâtes selon les stratégies d'oxydation évaluées dans cette étude.

Nous constatons que les variations les plus significatives obtenues ont été les améliorations observées après le premier cycle papetier, tant pour la pâte non oxydée que pour celle oxydée avant le cycle de recyclage. Au départ, la pâte originale avait un niveau de blancheur de 86,1 % ISO et le recyclage a augmenté ce niveau à une valeur constante de 88,4 % ISO, soit un gain de 2,3 points. Selon la même tendance, la pâte vierge oxydée, dans la série 2, a vu sa blancheur améliorée de 85,3 % ISO à 89 % ISO. Peu de données ont été publiées au sujet des conséquences du recyclage sur la blancheur intrinsèque des fibres (sans tenir en compte les contaminants normalement présents dans des papiers récupérés). Cependant, une tendance similaire a été rapporté par Ellis et Sedlachek [87] dans leur revue de littérature, où des améliorations d'environ 5 % de la blancheur a été rapportée lors du recyclage de pâtes kraft de résineux et de feuillus.

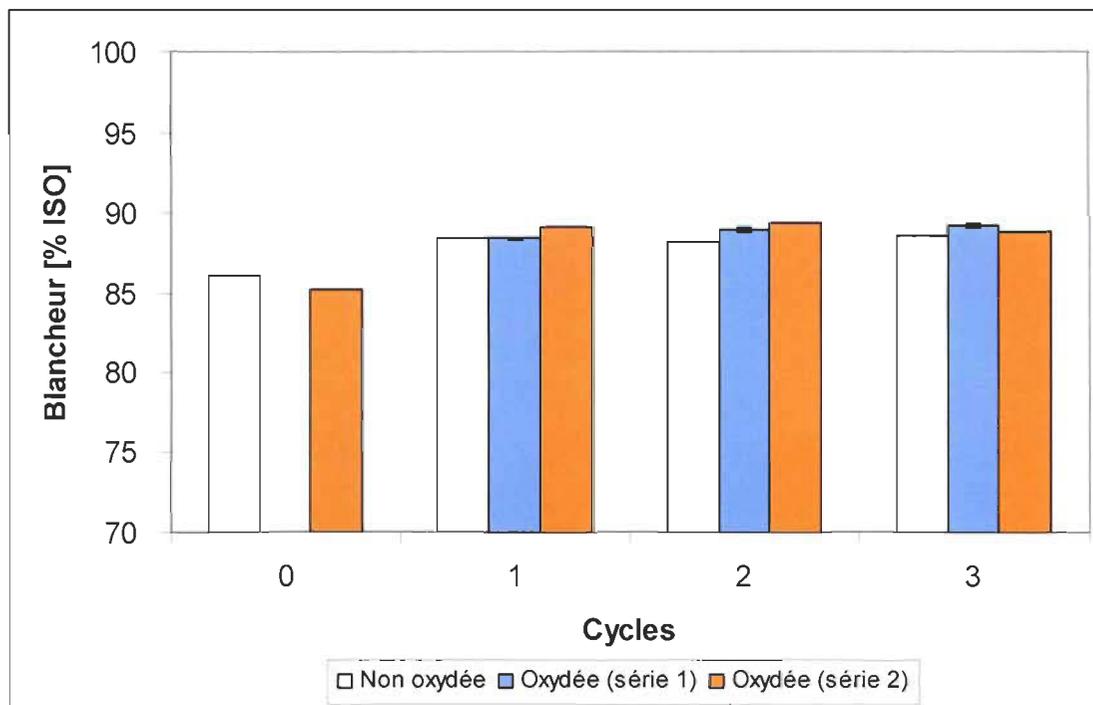


Figure 4.23 Impacts de l'oxydation et du recyclage sur la blancheur des feuilles.

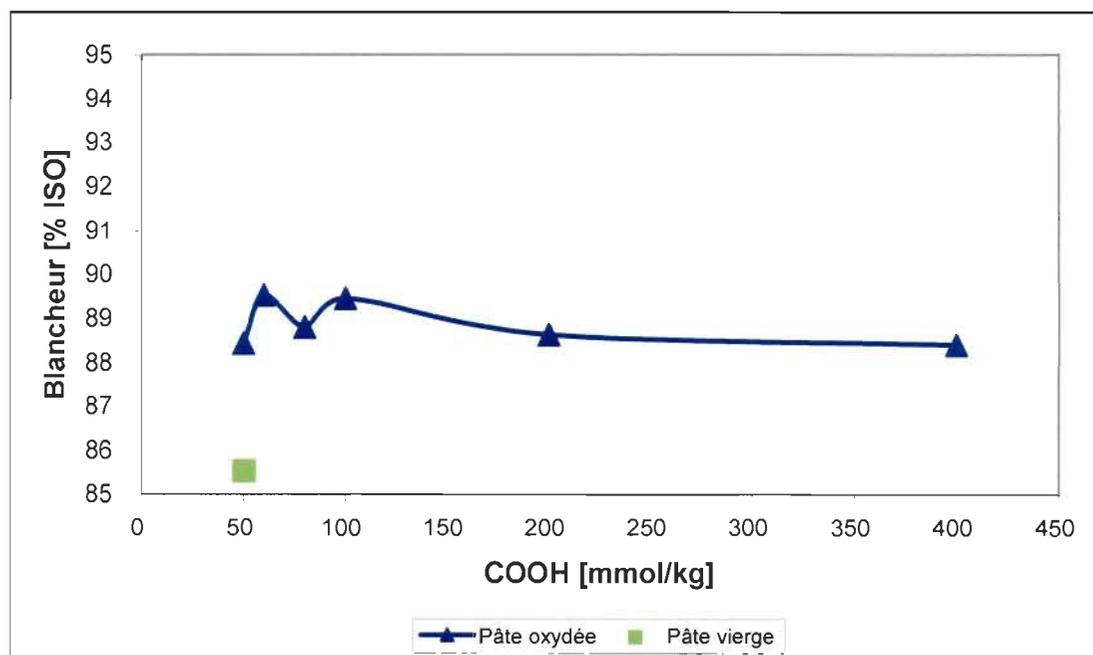


Figure 4.24 Effet de l'oxydation sur la blancheur des pâtes pour la série 3.

Cette amélioration n'a aucun rapport avec le changement dans le potentiel de liaison entre fibres et doit plutôt être liée au changement d'un ou plusieurs composants chimiques à la surface des fibres lors du séchage, ce que pourrait changer leur capacité d'absorbance de lumière. Toujours à partir de la Figure 4.23, nous observons aussi une différence d'environ 1 % ISO entre la pâte originale et la pâte vierge oxydée, considérant que l'erreur statistique a été inférieure à 0,10 %. Cette faible diminution est le résultat du jaunissement de la pâte, causé par les conditions alcalines du milieu et la présence de l'ion oxydant hypobromite, formé par la réaction entre le NaBr et le NaOCl [57]. En ce que concernent les pâtes recyclées, nous n'avons pas remarqué de changements significatifs entre la pâte non traitée et celles des séries 1 et 2. Les blancheurs sont demeurées autour de 88,8 % ISO, où les variations n'ont pas dépassé les 0,6 % ISO pour le troisième cycle entre les divers types de pâte analysés.

Pour la série 3, nous avons obtenu la même blancheur indépendamment de la charge d'hypochlorite utilisée, c'est-à-dire une valeur moyenne de 88,9 % ISO. Cette observation nous montre que la variation dans la concentration de NaOCl n'a pas influencé le niveau de blancheur des échantillons analysés. L'absence des contaminants et le fait que la pâte originale ait déjà été blanchie nous semblent être déterminants pour ce comportement. Comme observé précédemment, l'écart de valeurs entre les échantillons oxydés et la pâte de départ (carré vert dans la Figure 4.24) est plutôt dû à l'effet du recyclage qu'à l'effet de l'oxydation. La propreté de la pâte de départ a aussi fait en sorte que peu de changements étaient attendus. Les analyses du coefficient de diffusion de la lumière des échantillons étudiés n'ont pas permis l'identification d'une tendance générale. Les variations ont été significatives, mais sans nous montrer un comportement nous amenant à des conclusions sur les conséquences des traitements oxydatifs utilisés lors de cette étude.

Les Figure 4.25 et Figure 4.26 illustrent cette constatation, où les erreurs statistiques ont été importantes (près de 9 %). La difficulté dans la fabrication de feuilles uniformes dans certaines étapes du processus peut être une des raisons derrière ce comportement.

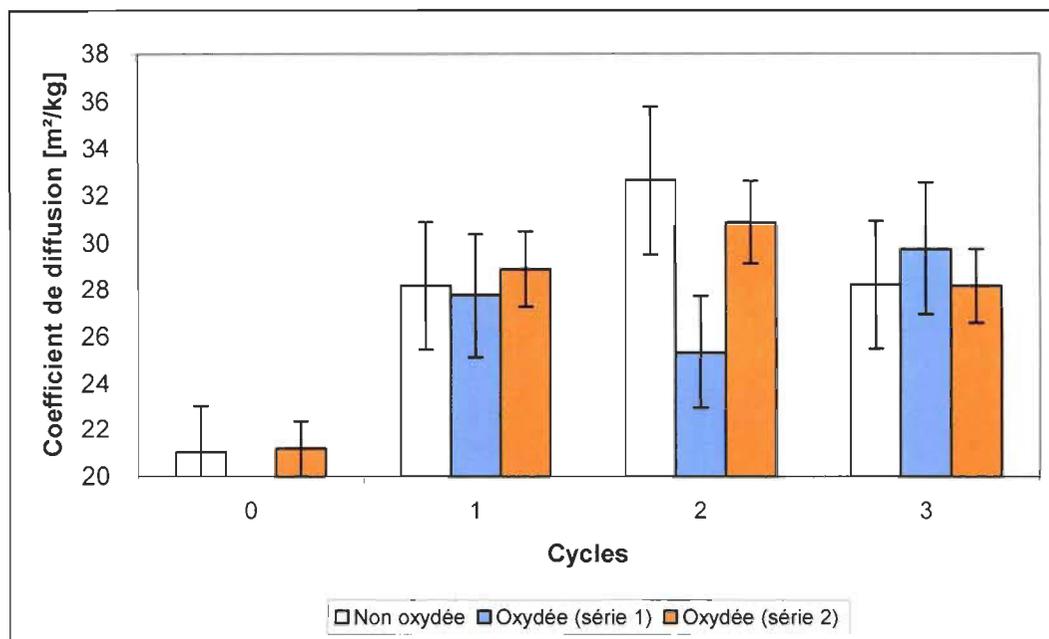


Figure 4.25 Impacts du recyclage et de l'oxydation sur le coefficient de diffusion de la lumière.

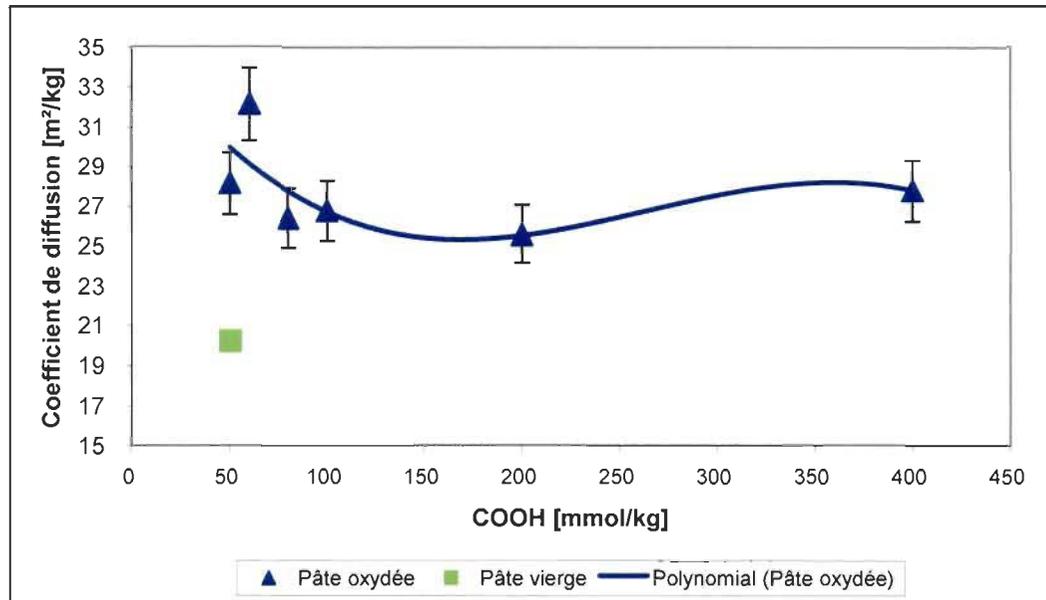


Figure 4.26 Effet de l'oxydation sur le coefficient de diffusion de la lumière pour la série 3.

Chapitre 5 - Conclusions

L'industrie canadienne des pâtes et papiers est fortement dépendante des innovations industrielles et scientifiques, afin de pouvoir faire face aux nombreux défis actuels que le marché lui impose. Du point de vue international, l'instabilité du prix du pétrole et du taux de change, ainsi que la concurrence mondiale croissante pour l'approvisionnement du marché américain ont brisé la fausse sensation de stabilité des compagnies locales. Cette concurrence se situe surtout dans des pays émergents où des investissements massifs en technologie, alliés à une main d'œuvre moins dispendieuse, résultent en des usines très performantes ayant des coûts de production significativement plus bas. Au niveau provincial, les industries québécoises font face à des politiques gouvernementales de protection des forêts publiques, ce qui les oblige à restreindre leur consommation en fibres vierges de 15 à 20 %.

La consolidation de la présence des fibres recyclées dans la fabrication des cartons et de papier journal et, principalement, l'accroissement de leur utilisation dans la fabrication des papiers à haute valeur ajoutée, s'avère une des solutions pour réduire les coûts de production des usines québécoises et résoudre la problématique de l'accès à la matière première.

Dû à la vocation exportatrice de nos usines, une grande partie des vieux papiers et cartons nécessaires pour l'approvisionnement des ateliers de recyclage doit se faire à partir des grands centres urbains du nord-est américain. Le marché américain des vieux papiers est aussi visé par les usines chinoises, qui sont devenues depuis quelques années, les plus grands importateurs de vieux papiers au monde. La grande demande pour les fibres secondaires affecte non seulement les prix de cette matière, mais influence également négativement la qualité du matériel offert, laquelle est influencée tant par le type et la quantité de contaminants ainsi que la réduction des propriétés physiques des fibres après un cycle papetier.

Lors de l'étape de séchage, dans un cycle papetier, les fibres subissent une importante réduction dans le potentiel de liaison chimique, par la diminution de la disponibilité des sites actifs capables de faire des liaisons hydrogène interfibrilles. Le phénomène d'hornification est la raison de ce comportement, résultant de la fermeture des pores et l'adhérence des lamelles les unes aux autres, au niveau de la paroi. Il est bien connu que les groupements carboxyliques favorisent les liaisons interfibrilles, et parmi les diverses méthodes existantes pour l'introduire aux surfaces fibreuses, l'oxydation est une des plus utilisées. Au cours des deux dernières décennies, une nouvelle méthode d'oxydation sélective des groupements hydroxyles primaires en groupements carboxyliques a été développée. Cette méthode utilise de l'hypochlorite de sodium en présence de bromure de sodium et du radical stable TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy).

La pâte utilisée dans nos études a été de la pâte chimique blanchie de feuillus, recyclée en laboratoire. Un environnement sans contaminants a été choisi pour nous permettre une évaluation efficace du système d'oxydation TEMPO-NaBr-NaOCl pour l'amélioration des propriétés papetières. Nous avons aussi choisi une pâte chimique, dû à une plus grande vulnérabilité de ce type de fibre aux effets de l'hornification. Les conditions expérimentales de départ furent basées sur la méthodologie existante dans la littérature pour une pâte désencrée.

Nous avons divisé nos analyses en 3 séries. Durant la première série, nous avons recyclé la pâte de départ 3 fois, et à chaque cycle un échantillon a été oxydé à un dosage de NaOCl de 10 % (sur une base sèche de pâte), tandis que le contenu en COOH obtenu fut de 350 mmol/kg dans tous les cycles. Le potentiel de liaison entre les fibres a été augmenté, ce qui a permis l'amélioration de la longueur de rupture et de l'indice d'éclatement de l'ordre de 25,6 % et 28,2 %, respectivement. Par contre, un intense processus de dépolymérisation a aussi été remarqué, la force intrinsèque de la fibre (dans nos travaux mesurée par la longueur de rupture zero-span) étant réduite de 48,5 %. Ce résultat a affecté négativement l'indice de déchirure, lequel dépend de la résistance de la fibre à la rupture. La perte, en termes de force intrinsèque des fibres, peut être liée à l'intensité du processus d'oxydation, laquelle pourrait compromettre la structure des

chaînes cellulosiques. Cette intensité est contrôlée, entre autres, par le contenu en NaOCl utilisé. Nous pouvons en conclure que les conditions d'oxydation utilisées au départ étaient trop sévères pour les fibres chimiques recyclées et que la méthode existante dans la littérature pour une pâte désencrée commerciale (avec une présence importante de fibres de pâte mécanique) devrait être révisée pour ce que concerne l'utilisation de NaOCl.

Une autre confirmation sur la fait que la teneur en NaOCl était trop élevée est venue des résultats de la série 2. Ici, nous avons choisi de modifier la stratégie de traitement chimique, sans changer les conditions d'oxydation. Nous avons oxydé la pâte de départ avant d'entreprendre les cycles papetiers, afin de mieux comprendre les conséquences du traitement chimique pour l'aptitude au recyclage des fibres. Cette expérimentation nous a aidé à comprendre une différence fondamentale entre les fibres vierges et celles recyclées, en terme de la topochimie des surfaces. Dans le cas des fibres jamais séchées, le haut degré d'ouverture des parois a permis une réactivité plus importante des groupements hydroxyles primaires à la surface comme à l'intérieur de la fibre, tandis que dans le cas des fibres hornifiées, cette réactivité s'est produite plutôt à la surface des fibres. Ainsi, pour des contenus en groupes carboxyliques identiques, les fibres hornifiées ont un ratio surface/intérieur plus important, ce qui dans nos études a été démontré par une variation positive des propriétés liées au potentiel de liaison chimique, alors que les fibres vierges ont subi des pertes de 8,5 % pour la longueur de rupture et 23,5 % pour l'indice d'éclatement. L'oxydation intensive à l'intérieur des fibres vierges a aussi été accompagnée d'une dépolymérisation plus significative des chaînes cellulosiques, comme illustré par les analyses de la longueur zero-span (32,3 %). Ainsi, en accord avec les travaux disponibles dans la littérature pour les fibres chimiques, une réduction de l'intensité de l'oxydation, via la réduction du contenu en NaOCl était nécessaire. Le comportement subséquent de la pâte de la série 2 aux cycles papetiers a été en accord avec les tendances attendues pour le recyclage. Des pertes importantes dans toutes les propriétés, dues à la diminution du potentiel de liaison entre les fibres (illustré par la réduction en WRV) ont également été notées. La force intrinsèque n'a pas été touchée. Les réductions dans certaines propriétés tel que l'indice de déchirure a été

moins intense que pour le recyclage d'une pâte non traitée, probablement grâce à l'importante présence des groupes carboxyliques.

Suite à ces constatations, nous avons modifié les conditions expérimentales d'oxydation, visant l'analyse du comportement des fibres recyclées à la variation du contenu en NaOCl, et donc, à la variation de l'intensité de l'oxydation TEMPO, ce qui a constitué la série 3 de nos travaux. Les concentrations en hypochlorite considérées ont varié de 0,60 à 4,56 % (% en pâte base sèche), soit un niveau inférieur au dosage de 10 % NaOCl utilisé lors des séries 1 et 2.

La diminution de l'intensité de l'oxydation TEMPO, et ainsi de la présence des groupements carboxyliques, n'a pas réduit les valeurs des propriétés liées au potentiel de liaison chimique interfibrilles. Au contraire, les échantillons oxydés moins intensément ont toujours montré des améliorations. L'oxydation à 1,20 % en NaOCl a apporté un accroissement de l'indice d'éclatement de 30,2 % par rapport à l'oxydation 10 % NaOCl (54,1 % par rapport aux fibres recyclées et non traitées). La longueur de rupture a aussi été augmentée de 14,2 % (36,1 % par rapport aux fibres recyclées non traitées).

Les plus faibles concentrations en NaOCl lors de la réaction d'oxydation font en sorte que les groupements hydroxyles primaires soient convertis en structures intermédiaires aldéhydes, mais seulement une partie des groupements aldéhydes soient convertis en groupements carboxyliques. Les structures intermédiaires restantes finissent par former des liaisons covalentes très stables avec les hydroxyles des chaînes cellulosiques dans le voisinage. La présence de ce type de liaison, plus résistant que les liaisons hydrogènes explique pourquoi le potentiel de liaison chimique n'a pas été réduit avec la diminution de la teneur en groupes COOH.

L'effet le plus bénéfique de la réduction de la charge en NaOCl fut, sans aucun doute, la préservation de la force intrinsèque des fibres. Comme illustré par les analyses de la longueur zero-span, l'oxydation TEMPO est néfaste pour l'intégrité des chaînes cellulosiques, même aux plus bas taux de NaOCl. Cependant, les pertes furent minimales (3,0 % par rapport aux fibres non traitées) quand la pâte fut traitée avec 0,6 %

NaOCl, comparativement aux résultats obtenus pour la série 1. Par conséquent, l'indice de déchirure a eu aussi un comportement différent par rapport aux séries antérieures. La préservation des chaînes cellulosiques alliée à l'augmentation du potentiel de liaison chimique a permis une restauration partielle des pertes obtenues avec l'hornification des fibres (33,0 % d'augmentation).

Par contre, les analyses du degré de polymérisation (DP) nous ont montré qu'une faible intensité d'oxydation ne minimise pas la réduction dramatique du DP des pâtes non oxydées, ceux-ci étant en contradiction avec les résultats de la mesure de la force intrinsèque des fibres. Il est probable que la présence des structures intermédiaires aldéhydes soit à l'origine de la préservation de la force intrinsèque des fibres, même sous une intense dépolymérisation. Les groupes aldéhydes présents à la surface comme à l'intérieur des fibres, pourraient aussi créer des liens hémiacétals avec des groupements de la fibre elle-même, préservant ainsi sa cohésion interne de la dégradation des chaînes cellulosiques. Ceci n'étant qu'une hypothèse, nous recommandons une analyse plus détaillée dans les prochains travaux.

Les propriétés optiques en général, n'ont pas été affectées pour les traitements chimiques, peu importe la série considérée. Les plus importants changements dans la blancheur proviennent du processus de recyclage, avec le changement d'un ou plusieurs composants chromophores, un comportement déjà observé dans la littérature. En ce que concernent les effets de l'oxydation, la variation du contenu en NaOCl n'a eu aucun effet sur cette propriété, ce qui nous fait considérer le NaBr et le TEMPO comme les agents responsables du faible jaunissement de la pâte vierge (observé dans la série 2). Le coefficient de diffusion de la lumière ne nous a pas permis d'identifier une tendance générale.

Nous pouvons en conclure que l'oxydation TEMPO peut être un excellent outil d'amélioration des propriétés papetières des fibres chimiques recyclées, sous des conditions de réaction optimisées. L'utilisation d'un contenu en NaOCl se situant entre 1,20 et 1,80 % (en pâte base sèche), nous semble être la plus avantageuse pour toutes les propriétés papetières considérées. Cette technologie ne demande pas d'importantes

modifications dans l'opération traditionnelle d'un atelier de recyclage. L'implantation d'un réacteur permettant l'ajout des réactifs et le temps de rétention nécessaire impliqueraient des investissements justifiables par les gains en propriétés papetières. Les prochains travaux devront tenir en compte l'influence des contaminants sur l'efficacité de l'oxydation TEMPO, dans l'objectif de bien comprendre tous les enjeux de l'univers du recyclage des pâtes chimiques et rendre cette technologie applicable du point de vue industriel.

Bibliographie

- 1 Association des produits forestiers du Canada, (2007), « Industry at a crossroads: Choosing the path to renewal », [En ligne]. Page consultée le 31 janvier 2009 de http://www.fpac.ca/documents/Task_Force_Eng.pdf.
- 2 This is money UK, (2009) « Oil prices », [En ligne]. Page consultée le 08 février 2009 de <http://investing.thisismoney.co.uk/security.cgi>.
- 3 Conseil de l'industrie forestière du Québec, (2007), « Statistiques 2007 – secteurs sciage de résineux et de feuillus, de déroulage, des pâtes, papiers, cartons et panneaux », [En ligne]. Page consultée le 09 février 2009 de http://www.cifq.qc.ca/imports/_uploaded/file/Statistiques-2007.pdf.
- 4 ANON., (2009), « January newsprint shipments, demand drop 30% in North America; debt-ridden US daily newspaper file for Ch.11 », Pulp and Paper Week, 31(8), p. 1,8-9.
- 5 Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise. (2004), « Rapport Final » [En ligne]. Page consultée le 09 février 2009 de <http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal.htm>.
- 6 Lundmark, R., (2002) « The role of wastepaper in the pulp and paper industry: investments, technical change and factor substitution », Thèse (Ph.D), Lulea University of Technology.
- 7 Leroux, J., Daneault, C., Chabot, B., (2007) « TEMPO-mediated oxidation to improve deinked pulp quality », PAPTAC 93rd Annual Meeting (Montréal), p. 241-246.
- 8 ANON., (2007) « China's big influence on the USA recovered paper market hits squarely in the last month; OCC export price dips USD15-25/t », Pulp and Paper Week, 29(13), p. 1,2-4.

-
- 9 ANON., (2007) « US, Canadian recovered paper exports reach record highs last year, mainly because of strong demand from China », Pulp and Paper Week, 28(12), p.1,9-10.
 - 10 Rooks, A., (Décembre 2003) « China casts large shadow on recycle market », Solutions!, pp. 39-40.
 - 11 McKee, R.C, (1971) «Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics», Paper Trade Journal, May 24, p. 34-40.
 - 12 Clark, D., (1991) «La fabrication des pâtes et papiers : les fibres secondaires», Préparé sous les auspices du Joint textbook committee of the paper industry (TAPPI-ACPPP), Cégep de Trois-Rivières, chap.1, p. 4.
 - 13 Göttching, L., Pakarinen, H. (ed.) (2000) «Recycled fiber and deinking» Collection Papermaking science and technology, vol.7, chap.3, p. 47-59.
 - 14 Bajpai, P., (2006) «Advances in recycling and deinking», Collection Pira on Paper, Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, chap.2, 9.
 - 15 Howard, R.C., (1990) «The effects of recycling on paper quality», Journal of Pulp and Paper Science, 16(5), p. 143-148.
 - 16 Laivins, G.V., Scallan, A.M., (1993) «The mechanism of hornification of wood pulps», en Products of Papermaking: Trans. 10th Fund. Res, Symp. Oxford. C.F. Baker (ed.), Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, vol.2, p. 1235-1259.
 - 17 Garg, M., Singh, S.P., (2006) «Reasons of strength loss in recycled pulp», Appita Journal, 59(4), p. 274-279.

-
- 18 Hubbe, M.A., Venditti, R.A., Rojas, O.J., (2007) «What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review», *BioResources*, 2(4), p. 739-788.
 - 19 Scallan, A.M., Tigerström, A.C., (1992) «Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres», *Journal of Pulp and Paper Science*, 18(5), p. 188-192.
 - 20 Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S., (1998), « Impact of pulp chemical composition on recycling », *Tappi Journal*, 81(12), p. 119-127.
 - 21 Chatterjee, A., Kortschot, M., Roy, D.N., Whiting, P., (1992) «Tear and fracture behaviour of recycled paper», *Tappi Journal*, 76(7), p. 109-115.
 - 22 Levlin, J.E., Söderbjelm, L., (1998) "*Pulp and paper testing*". *Papermaking Science and Technology*, vol.17, chap.7, p. 145-147.
 - 23 Paulapuro, H. (ed.), (2000) « Paper and board grades ». *Papermaking Science and Technology*, vol.18, chap.1, p. 14-53.
 - 24 Kaminski, D.F., (1997), « Best practices in fiber fractionation among United States recycled OCC mills », *Tappi proceedings 1997, Recycling Symposium, Chicago, USA.*, p. 483-492.
 - 25 Lévesque, M. (1999), « Le recyclage et le désencrage des papiers et des cartons », Trois-Rivières, Canada, Centre Collégial de Développement de Matériel Didactique, p. 255-261.
 - 26 Baker, C. (1991), « Refining technology : a literature review », Leatherhead, UK, Pira International, p. 43-44.

-
- 27 Rangamannar, G., Silveri, L., (1989), « Diskpersion – an effective secondary fiber treatment process for high quality deinked pulp », 1989 Tappi Pulping Conference, Seattle, USA, p. 381-390.
 - 28 Gellerstedt, F., Gatenholm, P., (1999), « Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups », *Cellulose*, 6(2), p. 103-121
 - 29 Freire, C.S.R., Gandini, A., (2006), « Recent advances in the controlled heterogeneous modification of cellulose for the development of novel materials », *Cellulose Chemistry and Technology*, 40(9), p. 691-698.
 - 30 Isogai, A., (2001), « Wood and cellulosic chemistry, 2nd edition, revised and expanded », édité par Hon, D. N. –S. and Shiraishi, N., New-York, USA, p. 599-625.
 - 31 Montplaisir, D., Chabot, B., Daneault, C., (2006), « Cationisation of thermomechanical pulp fibres : Part 1 Grafting reaction optimisation », *Pulp and Paper Canada*, 107(10), p. 29-32.
 - 32 Montplaisir, D., Daneault, C., Chabot, B., (2008), « Surface composition of grafted-thermomechanical pulp through XPS measurement », *BioResources*, 3(4), p. 1118-1129.
 - 33 Gruber, E., Granzow, C., Ott, T., (1996), « Neue wege zur kationisierung von cellulose », *Das Papier*, 50(12), p. 729-734.
 - 34 Kenealy, W.R., Jeffries, T.W., (2003), « Enzyme processes for pulp and paper : a review of recent developments », *Wood Deterioration and preservation: advances in our changing world*, ed. Goodell, B., Nicholas, D.D., Schultz, T.B., chap.12, p. 210-239.

-
- 35 Huttermann, A., Mai, C., Kharazipour, A., (2001), « Modification of lignin for the production of new compounded materials », *Applied Microbiol. Biotechnology*, 55, p. 387-394.
- 36 Mansfield, S.D., Dickson, A.R., (2001), « The effect of selective cellulolytic treatments of softwood kraft pulp on sheet consolidation », *Appita Journal*, 54(2), p. 239-244.
- 37 Wistara, N., Young, R., (1999), « Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps », *Cellulose*, 6, p. 291-324.
- 38 Gurnagul, N., (1995), « Sodium hydroxide addition during recycling : Effects on fiber swelling and sheet strength », *Tappi Journal*, 78(12), p. 119-124.
- 39 Katz, S., Liebergott, N., Scallan, A.M., (1981), « A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps », *Tappi Journal*, 64(7), p. 97-100.
- 40 Barzyk, D., Page, D.H., Ragauskas, A., (1997), « Carboxylic acid groups and fibre bonding », *Transactions of the 11th Fundamental Research Symposium in: Fundamentals of Papermaking Materials*, Cambridge, UK, p. 893-907.
- 41 Chirat, C., Lachenal, D., Coste, C., Zumbrunn, J.-P., (1993), « Effect of ozone on cellulose and pulp », *7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Beijing, China, 1, p. 368-378.
- 42 Leduc, C., Launois, A.M., Chabot, B., Daneault, C., (2003), « Use of oxidizing agents in the deinking of old newspapers : Activated peroxide, perborate-efficiency and impact on environment », *Progress in Paper Recycling*, 12(4), p. 10-15.
- 43 Moldenius, S., (1984), « The effects of peroxide bleaching on the strength and surface properties of mechanical pulping », *Journal of Pulp and Paper Science*, 10(6), p. 172-177.

-
- 44 Economou, A.M., Economides, D.G., Vlyssides, A.G., (1997), « Application of oxygen to recovered paper with low mechanical fiber content », *Progress in Paper Recycling*, 6(2), p. 29-37.
- 45 De Ruvo, A., Farnstrand, P.-A., Hagen, N. (1986), « Upgrading of pulp from corrugated containers by oxygen delignification », *Tappi Journal*, 69(6), p. 100-103.
- 46 Yackel, E.C., Kenyon, W.O. (1942), « The oxidation of cellulose by nitrogen dioxide », *Journal of the American Chemical Society*, 64(1), p. 121-127.
- 47 De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., van Bekkum, H., (1995), « Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans », *Carbohydrate Research*, 269(1), p. 89-98.
- 48 Bragd, P., van Bekkum, H., Besemer, A., (2004) «TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: a survey of methods and applications», *Topics in Catalysis*, vol.27, p. 49-66.
- 49 Dang, Z., (2007), « The investigation of carboxyl groups of pulp fibers during kraft pulping, alkaline peroxide bleaching, and TEMPO-mediated oxidation », Thèse (Ph.D) – School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.
- 50 Isogai, A., Kato, Y., (1998), « Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation », *Cellulose*, 5(3), p. 153-164.
- 51 Saito, T., Isogai, A., (2004), « TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions », *Biomacromolecules*, 5(5), p. 1983-1989.

-
- 52 De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C., van Bekkum, H., van Dijk, J.A.P.P., Smit, J.A.M., (1996), « TEMPO-mediated oxidation of pullulan and influence of ionic strength and linear charge density on the dimensions of the obtained polyelectrolyte chains », *Macromolecules*, 29(20), p. 6541-6547.
- 53 Duarte, A.P., Martins, S., Abrantes, C., Ismael, M.I., Simoes, R., Figueiredo, J.A., (2006), « Improvement of bleached kraft pulp properties by cellulose oxidation », *Papel* 67(10), p. 76-82.
- 54 Dang, Z., Zhang, J., Ragauskas, A.J., (2007), « Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood kraft pulps », *Carbohydrate Polymers*, 70(3), p. 310-317.
- 55 Mao, L., Law, K., Daneault, C., Brouillette, F., (2008), « Effect of carboxyl content on the characteristics of TMP long fibers », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(11), p. 3809-3812.
- 56 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1996), «Raffinage de la pâte en laboratoire (méthode de la pile PFI)», Normes ATPPC, Méthode C.7
- 57 Leroux, J., (2007) « Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO». Mémoire (M.Sc.) – Université du Québec à Trois-Rivières.
- 58 Le Roux, J., Daneault, C., Chabot, B., (2005), «Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties», *Pulp Paper Can.*, 107(4); p. 39-41.
- 59 Scandinavian pulp, paper and board test committee, (1988), «Viscosity in cupri-ethylenediamine solution», Méthode SCAN-CM 15 :88.
- 60 Levlin, J.E., Söderbjelm, L., (1998) “*Pulp and paper testing*”. Papermaking Science and Technology, vol.17, chap.6, p. 115-116.

-
- 61 Evans, R., Wallis, A. (1989). «Cellulose molecular weights determined by viscometry», *J. Polym. Sci.*, 37, p. 2331-2340.
- 62 Katz, S., Beatson, R.P., Scallan, A.M., (1984), « The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps », *Svensk Papperstidn*, 87(6), p. R48-R53.
- 63 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (2003), «Préparation des formettes de pâte destinées aux essais physiques», Normes ATPPC, Méthode C.4
- 64 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1993), «Préparation des formettes de pâte destinées aux essais optiques», Normes ATPPC, Méthode C.5
- 65 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1991), «Essais physiques des formettes de pâte», Normes ATPPC, Méthode D.12
- 66 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (2003), «Conditioning pulp handsheets, paper or paperboard for testing in a standard atmosphere», Normes ATPPC, Méthode A.4
- 67 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (2003), «Épaisseur et masse volumique apparente des papiers et cartons», Normes ATPPC, Méthode D.4.
- 68 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1984), «Détermination de la résistance à la rupture par traction des papiers et cartons (à l'aide d'un appareil à accroissement de force constant)», Normes ATPPC, Méthode D.6H.
- 69 American society for testing and materials, (2002), «Standard method for testing properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus», Méthode D828-97.
- 70 Chatterjee, A., Kortschot, M., Roy, D., Whiting, P., (1992) «Tear and fracture behaviour of recycled paper», *Tappi Journal*, 76(7), p. 109-115.

-
- 71 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1993), «Détermination de la résistance au déchirement du papier, du carton et des formettes», Normes ATPPC, Méthode D.9.
- 72 Association technique des pâtes et papiers du Canada, (1993), «Détermination de la résistance à l'éclatement du papier», Normes ATPPC, Méthode D.8.
- 73 Association technique des pâtes et papiers du Canada, «Zero-span breaking length of pulp (Pulmac zero-span method)», Normes utiles ATPPC, D.27u.
- 74 Dence, C., Reeve, D., (1996) «Pulp bleaching: principles and practice», Section VII, chap. 2, p. 701-702.
- 75 Technical association of the pulp and paper industry, (2008), «Brightness of pulp, paper and paperboard», Méthode T452 om-08.
- 76 Technical association of the pulp and paper industry, (1991), «Water retention value», Méthode utile UM 256.
- 77 Howard, R.C., Bichard, W., (1992) « The basic effects of recycling on pulp properties » Journal of Pulp and Paper Science. 18(4), p. 151-159.
- 78 Lee, H.L., Joo, S.B., (2000) « The effect of recycling procedures of papermaking fibres and fines on the adsorption of cationic polyacrylamide » Nordic Pulp and Paper Research Journal. 15(5), p. 446-451.
- 79 Saito, T., Isogai, A., (2006) « Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation » Colloids and Surfaces A : Physicochem, Eng, Aspects, 2006(289), p. 219-225.

-
- 80 Tasman, J.E., « Pulp and paper manufacture, volume 9 : Mill control & control systems : Quality & testing, Environmental, Corrosion, Electrical 3rd edition », Édité par : Kouris, M., TAPPI, Atlanta, États-Unis, p. 48-84.
- 81 Page, D. H., (1994) « A note on the mechanism of tearing strength » Tappi Journal. 77(3), p. 201-203.
- 82 Kitaoka, T., Isogai, A., Onabe, F., (1999) « Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation » Nordic Pulp and Paper Research Journal. 14(4), p. 279-284.
- 83 Lianshan, M., Law, K., Daneault, C., Brouillette, F., (2008) « Effects of carboxyl content on the characteristics of TMP long fibers », Ind. Eng. Chem. Res. 47, p. 3809-3812.
- 84 Barzyk, D., Page, D. H., Ragauskas, A., (1997) « Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength », Journal of Pulp and Paper Science, 23(2), p. 59-61.
- 85 Laine, J., Lindström, T., Bremberg, C., Glad-Nordmark, G., (2003) « Studies on topochemical modification of cellulosic fibres », Nordic Pulp and Paper Research Journal, 18(3), p. 316-324.
- 86 Saito, T., Isogai, A., (2005) « A Novel method to improve wet strength of paper », Tappi Journal, 4(3), p. 3-7.
- 87 Ellis, R.L., Sedlachek, K.M., (1993), « Recycled- versus virgin-fiber characteristics : a comparison », Secondary Fiber Recycling, Édité par Spangenberg, R. J., Tappi, Atlanta, États-unis, chap.2, p. 7-19.

