UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR GUY GRONDIN

RECYCLAGE DU VIEUX PAPIER JOURNAL AVEC LES ZÉOLITES

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

L'auteur désire exprimer sa reconnaissance à toutes les personnes qui, par leur aide, ont permis de mener à bien ce projet. Ces remerciements s'adressent particulièrement à son superviseur de recherche, monsieur Mohini Mohan Sain, Ph.D., pour sa collaboration et son assistance au cours de cette recherche.

Je tiens également à remercier très sincèrement mon directeur, monsieur Claude Daneault, PhD.

RÉSUMÉ

En général, les industries de désencrage par flottation n'acceptent pas de journaux dont l'âge d'impression est supérieur à trois mois. En effet, la présence du vieux papier journal imprimé par le procédé offset, affecte sévèrement le recyclage du papier. Le problème majeur rencontré avec ces vieux journaux, consiste en une baisse de blancheur appréciable de la pâte désencrée. Les causes de cette perte de blancheur sont les suivantes : premièrement, l'encre adhère plus fortement aux fibres. Deuxièmement, les particules d'encre détachées pendant la remise en pâte deviennent cassantes et se fragmentent en plusieurs petites particules trop petites pour être enlevées par le processus de flottation.

Dans notre étude, l'utilisation des zéolites permet de diminuer la quantité de ces particules d'encre, trop petites pour être enlevées par le processus de flottation. Cette recherche à pour but d'évaluer l'utilisation de trois types de zéolites à l'étape de trituration et/ou de flottation.

L'ensemble des résultats démontre que l'addition des zéolites à l'étape de flottation améliore l'enlèvement de l'encre avec seulement une faible diminution du rendement. Apparemment, les zéolites améliorent l'enlèvement des particules d'encre libres ou attachées à la surface des fines par une combinaison de deux mécanismes, soit d'adsorption de surface ou d'agglomération. De plus, l'efficacité d'enlèvement des particules d'encre dépend du type de zéolite utilisé. La zéolite Y est l'agent qui procure le meilleur gain de blancheur.

Mots clés: flottation, désencrage, vieux journaux, zéolites, adsorption, agglomération

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENT	ii
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	i>
CHAPITRE I INTRODUCTION	1
1.1 Problématique et objectifs	1
CHAPITRE II PARTIE THÉORIQUE	4
2.1 Les encres et le papier	4
2.1.1 La composition et le séchage des encres	4
2.1.2 Le vieillissement naturel	
2.1.2.1 Le vieillissement naturel du papier	6
2.1.2.2 Le vieillissement naturel de l'encre offset	
2.2 Les produits chimiques	9
2.2.1 L'hydroxyde de sodium	9
2.2.2 Le silicate de sodium	9
2.2.3 Le peroxyde d'hydrogène	10
2.2.4 Les agents chélatants	12
2.2.5 L'agent tensioactif	13
2.2.6 Le chlorure de calcium	14
2.3 Le mécanisme du procédé de désencrage	15
2.3.1 La trituration	15
2.3.2 La flottation	17
2.3.3 Paramètres influents la flottation	18
2.3.3.1 Les limites	18

	2.3.3.2 La consistance	18
	2.3.3.3 La dureté	18
2.4	Les zéolites : agents de désencrage	19
	2.4.1 Historique	19
	2.4.2 La structure chimique des zéolites	19
	2.4.3 Application des zéolites	22
СН	APITRE III MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	23
3.1	La matière première	23
	3.1.1 Le papier	23
	3.1.2 L'encre	23
	3.1.3 Les zéolites	24
3.2	Méthodologie	25
	3.2.1 La trituration	25
	3.2.2 La flottation.	27
	3.2.3 La formation des feuilles.	28
3.3	Évaluation de la méthodologie	28
	3.3.1 Les propriétés optiques	28
	3.3.1.1 La blancheur	28
	3.3.1.2 Système Lab Hunter et CIE L* a* b*	29
	3.3.1.3 Concentration d'encre résiduelle (ERIC)	30
	3.3.2 L'analyse d'image	31
	3.3.3 L'analyse thermogravimétrique (TGA)	31
СН	APITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	33
4.1	Le désencrage conventionnel	33
	4.1.1 Les effets du temps d'entreposage sur les propriétés optiques	38
	4.1.1.1 Blancheur ISO	38
	4.1.1.2 Coordonnée de couleur b*	40

4.1.1.3 Taux résiduel d'encre (ERIC)	42
4.1.1.4 L'analyse d'image	44
4.1.2 Effets du temps d'entreposage sur le rendement	46
4.2 Désencrage conventionnel avec la présence de zéolite	49
4.2.1 Influence des zéolites à la trituration et à la flottation	60
4.2.1.1 Influence de la soude caustique sur l'efficacité des zéolites	60
4.2.1.2 Efficacité des zéolites à la flottation versus la trituration	61
4.2.1.3 Hypothèse pour expliquer le fonctionnement des zéolites	63
4.2.1.4 Coordonnée b*	65
4.2.1.5 ERIC	66
4.2.1.6 L'analyse d'image	67
4.2.2 Influence des zéolites sur le rendement à la flottation	68
CHAPITRE V CONCLUSIONS	70
CHADITDE VI DÉFÉDENCES	72

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Les procédés d'impression utilisés en Amérique du nord	4
2.2	Types d'agent chélatant	12
3.1	Caractéristiques du papier journal	23
3.2	Principales caractéristiques des zéolites de type A	24
3.3	Principales caractéristiques des deux zéolites Y	24
3.4	Produits chimiques utilisés lors de la trituration	26
4.1	Produits chimiques utilisés lors du désencrage conventionnel	33
4.2	Trituration conventionnelle avec 100% papier journal en fonction de l'âge du papier	34
4.3	Flottation conventionnelle avec 100% papier journal en fonction de l'âge du papier journal	35
4.4	Trituration conventionnelle avec 70% papier journal et 30% de revues en fonct de l'âge du papier journal	
4.5	Flottation conventionnelle avec 70% papier journal et 30% de revues en fonction de l'âge du papier journal.	
4.6	Pourcentage de particules d'encre avec un diamètre > 20 microns	45
4.7	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues	
4.8	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues et flottation de la suspension	n
4.9	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de faible charge d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues.	
4.10	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de faible charge d'hydre xyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues et flottation de la suspension	

4.11	revues et flottation de la suspension
4.12	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de zéolite 4A d'un papier journal 100% journal (10 mois)
4.13	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de zéolite 4A d'un papier journal 100% journal (10 mois) et flottation de la suspension
4.14	Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues
4.15	Flottation conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues
4.16	Flottation conventionnelle avec l'ajout de zéolite 4A dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues
4.17	Trituration et flottation avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues

LISTES DES FIGURES

2.1	Les modes de séchage les plus connus
2.2	Blancheur après flottation en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène
2.3	Les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène12
2.4	Oléate de sodium
2.5	Mécanisme d'agglomération des particules d'encre
2.6	Forces de cisaillement fibre-fibre
2.7	Forces de cisaillement fibre-encre
2.8	Particules d'encre hydrophile à l'extérieur
2.9	Schéma illustrant le mécanisme de flottation
2.10	Unité TO ₄ à gauche et à droite, deux TO ₄ réunis par un atome d'oxygène19
2.11	La cage β ou sodalite
2.12	À gauche, la zéolite A et à droite la zéolite Y
2.13	Les principales unités secondaires « SBU »
3.1	Schéma de la séquence expérimentale
3.2	Distribution des couleurs dans le système CIE L* a* b*
3.3	Analyseur thermogravimétrique (TGA)31
4.1	Influence du temps d'entreposage sur la blancheur d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal
4.2	Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur la blancheur de la pâte désencrée
4.3	Influence du temps d'entreposage sur la teinte jaune d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal

4.4	teinte jaune du papier
4.5	Influence du temps d'entreposage sur la valeur d'ERIC d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal
4.6	Exemple de dispersion d'une particule d'encre
4.7	Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur la valeur d'ERIC de la pâte désencrée
4.8	À gauche, le nombre de particules d'encre ayant un diamètre inférieur à cinq microns. À droite, le nombre de particules ayant un diamètre supérieur à 10 microns (100% papier journal)
4.9	Encre demeurée attachée sur la fibre
4.10	Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur le rendement de la pâte désencrée
4.11	Mécanisme suggéré pour les pertes de fibres
4.12	Effet du temps d'entreposage du papier journal, sur les pertes de fibres et l'enlèvement d'eau à la flottation
4.13	Influence de la soude sur la blancheur, à diverses concentrations de zéolite Y (perstab DW) ajoutée au triturateur
4.14	Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur la blancheur finale des pâtes désencrées
4.15	Blancheur en fonction du type de zéolite ajoutée à la flottation, avec 0,25% d'hydroxyde de sodium au triturateur
4.16	Mécanismes proposés pour l'agglomération des particules d'encre par la zéolite Y
4.17	Influence de la zéolite Y (perstab DW) et de la charge d'hydroxyde de sodium sur la teinte jaune (b*) des pâtes désencrées
4.18	Influence de la soude sur la valeur d'ERIC à diverses concentrations de zéolite Y (perstab DW) ajoutée au triturateur
4.19	Influence de perstab RT et de la charge de soude sur la valeur d'ERIC des pâtes désencrées

4.20	Nombre de particules d'encre avec perstab DW ajoutée au triturateur. À gauche avec 0,25% de soude au triturateur, à droite avec 0,10%
4.21	Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur le rendement des pâtes désencrées69
4.22	Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur les pertes d'eau à la flottation

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Le recyclage du papier imprimé constitue une partie importante de l'industrie papetière canadienne. Vers la fin des années 1980, plusieurs états américains conscients que leurs sites d'enfouissement se remplissent rapidement et qu'ils sont de plus en plus difficiles et coûteux à aménager, exigent que les fournisseurs de papiers journaux incorporent de la fibre recyclée dans le papier qui entre dans leur état [1]. Des états comme la Californie et la Floride, ont promulgué des lois obligeant les éditeurs de journaux à utiliser jusqu'à 40% de fibres recyclées dans leur papier journal. Douze autres états ont suivi par la suite cette direction et quatorze autres se sont portés volontaires [2,3]. En 1995, le Canada exportait environ 62% (6011 millions de tonnes) de son papier journal aux États-Unis. Ainsi en vertu des lois environnementales américaines, le Canada n'a pas eu d'autre alternative que d'incorporer la quantité demandée en fibres recyclées, soit de 10 à 40% selon les états américains.

1.1 – PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

Créé en 1910, aux États-Unis, le procédé d'impression offset est devenu sans contredit la méthode la plus répandue en Amérique du Nord pour l'impression des revues et des journaux. En fait, il s'agit d'un procédé d'impression très économique, rapide et pouvant réaliser des imprimés de très bonnes qualités. Malgré tous ses avantages, le papier imprimé en offset devient très difficile à recycler après un certain temps. L'industries de recyclage n'acceptent pas dans la mesure du possible un papier, si celui-ci a été entreposé pendant une période de temps supérieure à trois mois. Pendant l'impression des journaux, l'encre offset sèche principalement par absorption de l'encre à l'intérieur du matelas fibreux. L'huile résiduelle et la résine de l'encre demeurant à la surface du papier, peuvent réagir lentement avec l'oxygène de l'air pour former un film d'encre polymérisée. Cette conversion d'un liquide à un film solide augmente l'adhérence de l'encre à la surface du papier.

La trituration des vieux papier journal imprimé par le procédé offset devient de plus en plus difficile à lorsque ceux-ci ont subit un vieillissement naturel. D'une part, on remarque qu'il existe un plus fort attachement de l'encre à la surface des fibres. D'autre part, les particules d'encre offset qui subissent une oxydation deviennent cassantes avec le temps et produisent une grande quantité de particules d'encre de taille submicron (particule d'encre dont le diamètre est inférieur à cinq microns) lors de la trituration. Ces particules ont peu d'affinité envers les autres particules d'encre et par le fait même, sont difficilement flottables. Ainsi, un défi auquel les industries de désencrage par flottation doivent faire face, est celui d'améliorer l'enlèvement des particules d'encre offset pour obtenir la blancheur désirée de 60% ISO.

Quelques études ont été réalisées au sujet du vieillissement des encres offset afin de trouver des solutions pour améliorer la désencrabilité du vieux papier journal et permettent une meilleure agglomération des particules d'encre. Tout d'abord, celles du chercheur suédois Lars Sjöström [4] ont montré qu'un vieillissement naturel ou accéléré de l'encre donne lieu à deux problèmes majeurs pendant la trituration. Le premier problème consiste en un plus fort attachement de l'encre à la surface des fibres. Cet attachement provoque un plus grand nombre de particules d'encre non détachées à la surface des fibres. Le deuxième problème réside en une libération plus grande de particules d'encre de taille submicron. Ces particules d'encre sont difficilement flottables, et peuvent s'introduire dans le lumen des fibres ou sur les micro-fibrilles. Les deux effets mentionnés précédemment, affectent sérieusement la désencrabilité du papier journal et peut conduire à l'incapacité de recouvrir une blancheur élevée. Par ailleurs, certaines glaises agissent comme des agents adsorbants envers les particules d'encre submicrons et influencent l'agglomération des particules d'encre pendant la trituration ou la flottation [5]. Rao et ses coll. [6] mentionnent que les charges minérales peuvent servir d'agents abrasifs et ainsi contribuer au détachement de l'encre par une force de friction supplémentaire au triturateur. Malgré tous ces travaux de recherches, le problème concernant la désencrabilité du vieux papier journal n'a pas encore été résolu.

Notre étude vise à améliorer le décrochage de l'encre en utilisant des zéolites, qui sont des composés inorganiques à caractère cristallin et fortement poreux comparativement à la glaise. On les retrouve à l'état naturel et nous avons la possibilité de les modifier synthétiquement. Dans le cadre de notre projet, nous avons utilisé trois types de zéolites, que nous avons introduit pendant la trituration et/ou juste avant la flottation. L'objectif visé est que les zéolites peuvent servir d'agent abrasif afin d'améliorer le décrochage de l'encre à la surface du papier. Comme les travaux de Rao [6] l'ont démontré, les zéolites peuvent produire une force supplémentaire abrasive ou de contact avec les particules d'encre et ainsi promouvoir leur détachement de la surface des fibres. De plus, grâce à leur caractère poreux, nous espérons démontrer que les zéolites peuvent agir comme un agent adsorbant envers les particules d'encre pour favoriser le processus d'agglomération et éventuellement leur élimination par flottation.

L'objectif général de cette recherche consiste à étudier les effets physico-chimiques des zéolites, sur le désencrage du papier imprimé en offset. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- i) Étudier l'influence du temps d'entreposage sur le recyclage du vieux papier journal.
- ii) Étudier l'efficacité des zéolites sur l'agglomération des particules d'encre.

CHAPITRE II

PARTIE THÉORIQUE

2.1 – LES ENCRES ET LE PAPIER

Le tableau 2.1 indique les proportions des différents modes d'impression utilisés en Amérique du Nord [3] et montre que le procédé d'impression offset domine le marché alors que le procédé le plus ancien, la typographie, traditionnellement associé au domaine de l'impression des journaux, a tendance à disparaître. Aujourd'hui, les journaux sont majoritairement imprimés en offset malgré que les procédés d'impression à base d'eau, tel que la flexographie et la gravure sont appelés à croître au cours du prochain siècle.

TABLEAU 2.1 Les procédés d'impression utilisés en Amérique du Nord [3]

Procédé d'impression	1972	1988	2000
Typographie	50	12	4
Flexographie		17	21
Offset	35	46	43
Gravure	10	19	22
Autres	5	6	10

2.1.1 - La composition et le séchage des encres

La quantité d'encre contenue dans le papier journal correspond à environ 1% et 2% de la masse sèche du papier, tandis que les revues en contiennent généralement un peu plus, soit entre 1% et 5% [7]. Bien que la composition chimique exacte des encres d'imprimerie ne soit pas disponible, il est toutefois possible de mentionner que ces dernières se composent de quatre éléments essentiels [8] : les pigments, le véhicule, le liant et les adjuvants.

Tout d'abord le pigment, représentant entre 10% et 20% du mélange [7], est une substance solide et insoluble qui confère la couleur et l'opacité à l'encre. Le noir de carbone est le pigment le plus employé pour l'impression du papier journal.

Ensuite le véhicule, servant principalement à maintenir l'encre dans un état semi-fluide, transporte les pigments de l'encrier jusqu'à la feuille. Le véhicule ne sert pas à dissoudre les pigments, mais plutôt à les disperser dans la solution. Les véhicules sont principalement constitués d'huiles végétales ou minérales avec parfois une proportion plus faible d'hydrocarbures aliphatiques [9].

Puis on retrouve le liant, habituellement constitué d'une résine. Il attache ou agglomère les pigments, pour ensuite les fixer à la surface du papier après l'impression.

Enfin les adjuvants, dont la proportion se situe entre 1% et 3%, servent à donner des propriétés spéciales aux encres.

Le mécanisme de séchage constitue un facteur important et signifie que l'encre passe d'un état liquide à un état solide. Le procédé de séchage est basé sur l'un des deux mécanismes suivants :

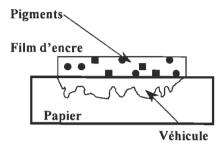
- (i) absorption du véhicule à l'intérieur du matelas fibreux.
- (ii) solidification de l'encre à la surface du papier.

Sans entrer dans les détails, il existe neuf méthodes majeures de séchage [10]. Les quatre plus connues sont illustrées à la figure 2.1.

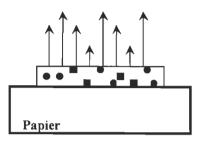
2.1.2 - Le vieillissement naturel

En général, le papier journal jaunit et perd de la blancheur lorsqu'il est exposé aux rayons ultraviolets ou à une température élevée [11]. Cette perte de blancheur est accentuée lorsque le papier est sujet à un long voyage, plus particulièrement pendant les journées chaudes d'été [12]. Arrivé à destination, le papier peut être entreposé plusieurs mois

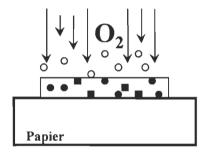
avant d'être utilisé dans l'usine, pendant cet entreposage, le papier et l'encre sont sujets à un vieillissement naturel.



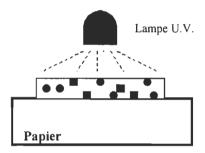
Séchage par absorption: Le véhicule de l'encre est absorbé dans les pores du papier laissant les pigments à la surface. Les encres séchant de cette façon tachent facilement, puisqu'aucun mode de séchage n'est présent. Cette méthode est surtout utilisée pour l'impression de journaux.



Séchage par évaporation: Le véhicule volatil s'évapore, laissant un film d'encre sèche à la surface du papier. L'évaporation est normalement accélérée par la chaleur.



Séchage par oxydation : Habituellement, l'encre sèche par absorption. Toutefois, l'huile et la résine demeurant à la surface du papier avec les pigments, peuvent réagir lentement avec l'oxygène de l'air et former un film d'encre polymérisée. Cette conversion de liquide à un film solide augmente l'adhérence de l'encre à la surface du papier rendant le désencrage plus difficile.



Séchage par radiation: L'encre polymérisée durcit instantanément sous l'action d'une lampe à rayons ultraviolets. Ce type d'impression est plus coûteux, plus difficile à désencrer, mais procure une plus haute qualité d'impression. En général, on retrouve ce type d'impression sur la page couverture d'une revue.

FIGURE 2.1 Les modes de séchage les plus connus

2.1.2.1 - Le vieillissement naturel du papier

Quel que soit le type de papier utilisé, journaux ou revues, la blancheur diminue toujours avec l'âge d'impression des papiers. Pour les revues, cette perte de blancheur peut nécessiter des années, alors que le papier journal va montrer une réversion de blancheur après seulement quelques jours [13]. Pour les journaux, surtout composés de pâte mécanique, cette réversion de blancheur est associée au contenu en lignine présent dans

le papier. En effet la lignine est responsable, avec ses groupements chromophores, d'absorber la lumière ultraviolette. Ce sont d'ailleurs ces groupements qui provoquent la réversion de blancheur. La réversion de blancheur du papier est relativement lente si l'entreposage du papier s'effectue à la température de la pièce et dans le noir [12]. Cependant, la réversion sera accélérée si le papier est exposé à la lumière ou s'il est entreposé à une température élevée [11]. Le processus de vieillissement des revues est plus lent dû à la faible quantité de pâte mécanique, ainsi qu'à la protection additionnelle fournie par les agents de couchage [12].

2.1.2.2 - Le vieillissement naturel de l'encre offset

Le vieillissement naturel de l'encre débute immédiatement après l'impression et se poursuit sans interruption jusqu'à la remise en pâte au triturateur. L'enlèvement de l'encre à la surface du vieux papier journal, devient alors de plus en plus difficile avec le temps pour deux raisons principales :

- Le véhicule de l'encre pénètre plus profondément à l'intérieur du matelas fibreux, causant ainsi une plus forte adhésion de l'encre avec les fibres [12]. L'encre peut même se retrouver à l'intérieur du lumen des fibres ou sur les microfibrilles, affectant par le fait même son détachement.
- 2) Il est généralement admis que la faible désencrabilité des imprimés vieillis issus des procédés d'impression offset, soit occasionnée par l'oxydo-polymérisation des véhicules huileux contenus dans les encres [14].

Pendant l'impression des journaux, l'encre offset sèche principalement par absorption du véhicule dans les pores du papier. Or, l'huile et la résine demeurant à la surface du papier avec les pigments, peuvent réagir lentement avec l'oxygène de l'air pour former un film d'encre polymérisée. Cette conversion de liquide à solide augmente l'adhérence de l'encre à la surface du papier.

Le mécanisme d'oxydo-polymérisation du véhicule se réalise par la formation de radicaux libres et comporte plusieurs étapes [14] :

i) Période d'induction : l'oxygène de l'air réagit lentement avec l'huile pour former des hydroperoxydes (ROOH). L'huile absorbe ainsi l'oxygène et il se produit une légère augmentation du poids moléculaire.

$$R-H + O_2 \rightarrow ROO \bullet + H_2O$$

$$ROO \bullet + R-H \rightarrow ROOH + R \bullet$$

R-représente une huile minérale ou végétale.

ii) Formation de radicaux : lorsque la concentration en hydroperoxyde atteint un seuil critique, il se produit un changement au niveau du mécanisme d'oxydo-polymérisation. Les radicaux hydroperoxydes se décomposent en radicaux bi-moléculaires.

$$ROOH \rightarrow RO \bullet + \bullet OH$$

iii) Période d'oxydation : il se forme des liaisons d'oxygène qui conduisent à des ponts d'oxygène. De plus, la formation de molécules réticulées conduit à un accroissement du poids moléculaire.

$$R \bullet + R \bullet \longrightarrow R-R$$
 $R \bullet + RO \bullet \longrightarrow R-O-R$
 $RO \bullet + RO \bullet \longrightarrow R-O-O-R$
 $ROO \bullet + R \bullet \longrightarrow R-O-O-R$

En général, la température et l'humidité constituent les paramètres affectant le plus l'oxydo-polymérisation de l'encre.

2.2 - LES PRODUITS CHIMIQUES

2.2.1 - L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium (NaOH), aussi appelé soude caustique, est une source d'alcalinité utilisée au triturateur afin d'ajuster le pH entre 9.5 et 11 [15]. Cet environnement alcalin améliore le détachement de l'encre par le gonflement des fibres et par l'ouverture des fibrilles. L'hydroxyde de sodium a aussi comme rôle de briser le liant des encres conventionnelles par saponification, permettant ainsi un bon détachement des particules d'encre [15-17]. Ce travail de l'hydroxyde de sodium combiné aux forces de cisaillement entre les fibres dans le triturateur, favorise le détachement efficace de l'encre.

2.2.2 - Le silicate de sodium

Le silicate de sodium (Na₂SiO₃) est un produit chimique efficace et peu coûteux utilisé au triturateur. Il s'agit d'une autre source d'alcalinité contenant environ 11.5% en poids de NaOH libre [15,18]. Le silicate de sodium libère le groupement hydroxyle selon l'équation suivante :

$$Na_2SiO_3 + H_2O \Leftrightarrow 2Na^+ + OH_2 + HSiO_3$$

Une augmentation de la quantité de silicate de sodium causera donc une augmentation du taux d'alcalinité. Il faut en tenir compte lorsque vient le temps d'ajuster le pH au triturateur avec la soude caustique. L'alcalinité totale peut être calculée comme suit :

$$AT(\%) = NaOH(\%) + 0.115 x Silicate(\%)$$

Selon Luceri [19], l'utilisation du silicate de sodium dans le désencrage se résume à trois points :

i) Agent tampon

Le silicate de sodium agit comme agent tampon (buffer) afin de maintenir la pâte à l'intérieur d'une plage de pH favorisant l'action du peroxyde. Le silicate de sodium tamponne la suspension fibreuse à l'intérieur d'un pH 10 à 11 [19-22]. De plus, il permet

d'inhiber la décomposition du peroxyde d'hydrogène en désactivant les ions métalliques [10,20-22].

ii) Agent émulsifiant

En présence d'un savon d'acide gras, le silicate de sodium favorise l'agglomération des particules d'encre d'un diamètre supérieur à dix microns. Ces particules sont par la suite plus facilement flottables par le processus de flottation conventionnel [19,20,22].

iii) Agent Anti-redéposition

Le silicate de sodium possède des propriétés détergentes prévenant la redéposition des particules d'encre à la surface des fibres. Cet effet anti-redéposition fait du silicate, un agent très populaire dans les savons détergents [10,19].

2.2.3 - Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide incolore et présentant des produits de décomposition inoffensifs : l'eau et l'oxygène. Il s'agit donc d'un oxydant.

$$2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O$$

L'action blanchissante du peroxyde est attribuée à l'ion perhydroxyle, OOH [15,25]. En milieu alcalin, ce sont les ions perhydroxyles qui vont décolorer les chromophores de la lignine.

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow OOH^- + H_2O$$

Par ailleurs, la solution doit être suffisamment alcaline pour maintenir une concentration adéquate d'ions perhydroxyles. D'une façon générale, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène nécessite une alcalinité initiale assurant un pH entre 10,5 et 11,0 [17,24]. Une alcalinité supérieure favorise la formation d'ions perhydroxyles, mais entraîne simultanément sa décomposition tel que le représentent l'équation suivante :

$$OOH^- \rightarrow OH^- + 1/2 O_2$$

De plus, la décomposition du peroxyde est activée par la présence d'ions métalliques [28]. La stabilisation du peroxyde devient nécessaire. On se doit alors d'optimiser la réaction en stabilisant le peroxyde d'hydrogène avec du silicate de sodium ou avec des agents séquestrants tels la DTPA ou l'EDTA afin d'éliminer la présence de ces métaux. Lorsque le papier contient une grande proportion de pâte mécanique, comme dans le cas du papier journal, l'utilisation d'alcali cause un jaunissement de la pâte dû aux chromophores présents dans la lignine. Pour protéger la pâte contre le jaunissement, on ajoute du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) au triturateur. Économiquement, il n'est pas rentable d'utiliser le peroxyde comme agent de blanchiment au triturateur, on se doit de l'employer uniquement pour compenser la perte de blancheur créée par les alcalis et éviter toute réversion de blancheur [23]. La figure 2.2 illustre l'effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la blancheur d'une pâte désencrée. Le taux de blancheur a tendance à plafonner quand la concentration en peroxyde augmente et ce, particulièrement à des concentrations de peroxyde supérieures à 1,0%. En général, il est recommandé d'ajouter entre 0,5 et 1,0% de peroxyde au triturateur [20]. Les résultats présentés à la figure 2.2 montrent l'importance de l'ajout de peroxyde au triturateur.

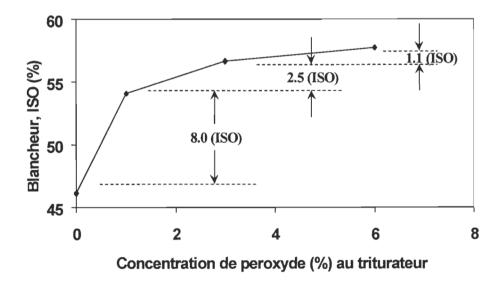


FIGURE 2.2. Blancheur après flottation en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène [20].

2.2.4 - Les agents chélatants

Les journaux et les revues contiennent une certaine concentration de métaux. Les eaux blanches provenant de différentes sources de l'usine, contiennent aussi une quantité d'ions métalliques. Quelques-uns de ces ions, comme le manganèse, le fer et le cuivre, activent la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène sont illustrées à la figure 2.3 [25]. La stabilisation du peroxyde devient alors très importante pendant la trituration. On utilise donc à cet effet, des agents séquestrants ou chélatants afin de prévenir la décomposition du peroxyde.

i.
$$H_2O_2 + M^{2+} \rightarrow M^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$

ii. $H_2O_2 + M^{3+} \rightarrow M^{2+} + H^{+} + OOH^{\bullet}$
iii. $OOH^{\bullet} \rightarrow O_2 + H^{\bullet}$
iv. $H^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O$
v. $H^{+} + OH^{-} \rightarrow H_2O$
 $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$

FIGURE 2.3 Les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène

Les agents chélatants réagissent en quelques minutes avec les ions métalliques libres en formant des complexes stables et solubles dans l'eau. L'agent chélatant le plus utilisé est le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique aussi connu sous le nom de DTPA, mais le sel sodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) peut aussi être utilisé. Le DTPA est ajouté à une concentration de 0.2% à 0,5% par rapport à la pâte sèche [27]. Normalement, l'ajout du DTPA s'effectue à un pH se situant entre 4 et 6, soit celui du papier à désencrer [25,26]. Le tableau 2.2 résume les trois types d'agent chélatant les plus connus.

TABLEAU 2.2 Types d'agent chélatant

2.2.5 - L'agent tensioactif

Les agents tensioactifs les plus connus sont les savons d'acide gras. Les plus efficaces semblent être l'acide oléique et l'acide stéarique [29]. Essentiellement, les agents tensioactifs sont constitués de deux parties distinctes; une partie ayant une affinité pour l'eau qu'on appelle hydrophile et l'autre ayant une affinité pour les huiles qu'on appelle hydrophobe. Le rôle de ces agents peut être joué par les savons, mais à condition d'être en milieu de faible dureté calcique (les savons de calcium étant très hydrophobes tiennent une place déterminante dans la flottation). Le choix du détergent sera donc fonction du procédé ultérieur d'élimination de l'encre :

- a) produit non ionique, fortement dispersant, dans le cas d'élimination par lavage.
- b) Produit permettant de rendre la particule hydrophobe pour son élimination en flottation

La partie hydrophobe est constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène (chaîne hydrocarbonée). Par exemple, l'oléate de sodium est formé à partir du groupement alkyl linéaire de 18 carbones [30] formé d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile. La figure 2.4 représente l'oléate de sodium. L'addition de l'oléate de sodium au triturateur est utilisé pour favoriser le décrochage de l'encre à la surface des fibres et réduire la tension superficielle de l'eau permettant ainsi une meilleure pénétration de produits chimiques à l'intérieur des fibres [32]. L'oléate de sodium a comme fonction de disperser les particules d'encre au triturateur et de les agglomérer en présence d'un agent collecteur à la flottation, par exemple, le CaCl₂.

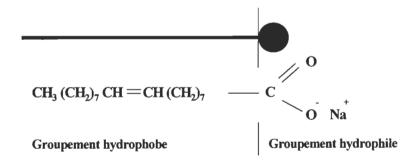


FIGURE 2.4 Oléate de sodium

2.2.6 - Le chlorure de calcium

Les particules d'encre relativement petites sont rendues hydrophobes et agglomérées jusqu'à une taille suffisante par l'emploi d'un agent collecteur, qui est en pratique un savon d'acide gras ajouté au triturateur. On considère qu'il est absorbé par sa partie hydrophobe (chaîne carbonée) à la surface de la particule d'encre, et que sa partie hydrophile (groupement COO) permet de maintenir les particules en suspension. La formation de savon de calcium redonne à la particule un caractère hydrophobe; elles peuvent alors être retirées de la suspension sous forme de mousse, après fixation sur des bulles d'air finement réparties. Le chlorure calcium (CaCl₂) aqueux est habituellement ajouté juste avant la flottation lorsqu'un savon d'acide gras est utilisé comme agent tensioactif. La figure 2.5 illustre le mécanisme d'agglomération des particules d'encre avec la présence des ions calcium [31]. Les ions de calcium réagissent avec les groupements carboxyliques des micelles (figure 2.5c) afin de rendre à nouveau les particules d'encre hydrophobes (figure 2.5b). Lorsque les micelles sont entourées d'ions calcium, la particule d'encre cherche alors à s'agglomérer à d'autres particules d'encre hydrophobes pour former de plus grosses particules (2.5d).

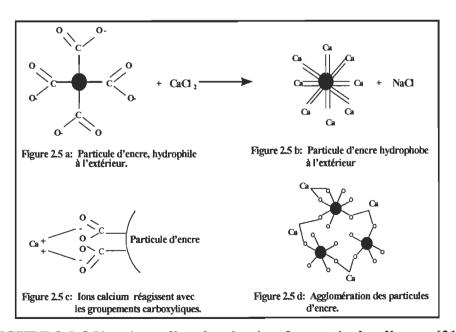


FIGURE 2.5 Mécanisme d'agglomération des particules d'encre [31].

2.3 – LE MÉCANISME DU PROCÉDÉ DE DÉSENCRAGE

L'objectif des produits chimiques ajoutés pendant le désencrage du papier, est d'enlever les particules d'encre à la surface des fibres et les agglomérer en particules assez grandes afin qu'elles puissent être enlevées efficacement par le processus de flottation. Généralement, le procédé de désencrage conventionnel se divise en deux étapes fondamentales.

Premièrement, le décrochage de l'encre obtenu par une combinaison d'actions thermique, chimique et mécanique dans le triturateur. Deuxièmement, l'élimination des particules d'encre, soit par flottation ou par lavage. La trituration et la flottation seront décrites brièvement dans les sections suivantes.

2.3.1 - La trituration

Le décrochage de l'encre intervient généralement simultanément à la mise en pâte des vieux papiers. Il est le résultat d'une action mécanique dans le triturateur et d'une action chimique. L'élimination des particules d'encre de la suspension fibreuse n'a lieu que si elles sont entièrement détachées des fibres. Pour obtenir un bon décrochage de l'encre, la trituration nécessite un milieu alcalin (pH 10.5 – 11.0). L'hydroxyde de sodium donne le pH désiré et provoque le gonflement des fibres, les rendant perméables à la solution de désencrage. Cet effet, en liaison avec l'action mécanique de la trituration, favorise le détachement de l'encre. Il n'existe pas encore de modèle définitif des mécanismes des réactions se produisant lors de la séparation des encres. Un modèle repose sur le fait qu'en milieu alcalin, la charge électrostatique des particules d'encre et des fibres est fortement accrue au défibrage par suite de la présence d'ions OH.

Les forces de répulsion qui en résultent conduisent à un relâchement des liaisons encre fibre. L'action mécanique du triturateur favorise le défibrement et le détachement des particules d'encre par des forces de cisaillement se produisant à l'interface fibre-fibre (figure 2.6) et fibre-encre (figure 2.7).

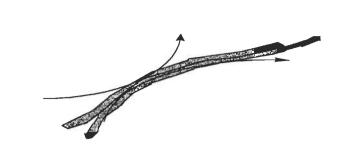


Figure 2.6 Forces de cisaillement fibre-fibre



Figure 2.7 Forces de cisaillement fibre-encre

L'ajout de produits chimiques, tel le NaOH, permet la saponification de la surface de l'encre et facilité de plus le gonflement des fibres. Le gonflement des fibres produit une force de cisaillement supplémentaire à l'interface fibre-encre et fibre-fibre permettant ainsi une meilleure remise en pâte et un meilleur détachement des particules d'encre. De plus, on retrouve l'adsorption du détergent tensioactif (l'oléate de sodium). Les extrémités hydrophobes de l'oléate sont orientées vers les particules d'encre et les extrémités hydrophiles, vers l'eau. Il en résulte que les particules d'encre enveloppées se retrouvent hydrophiles à l'extérieur et se détachent mieux de la fibre (figure 2.8). Une fois les particules d'encre détachées des fibres, elles deviennent hydrophiles à l'extérieur.

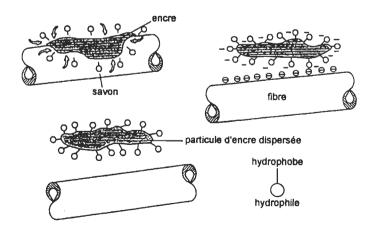


Figure 2.8 Particules d'encre hydrophile à l'extérieur [56]

2.3.2 - La flottation

La flottation est un procédé physico-chimique servant à séparer l'encre contenue dans une suspension fibreuse. Normalement un savon d'acide gras est ajouté au triturateur ou juste avant la flottation. Ce savon transforme la surface des particules d'encre d'hydrophobe à hydrophile permettant un meilleur détachement de l'encre à la surface de la fibre (figure 2.9 a). Une bonne flottation nécessitera de rendre les particules d'encre hydrophobes afin qu'elles puissent s'agglomérer et s'attacher aux bulles d'air pendant la flottation. Pour rendre les particules d'encre hydrophobes, on ajoute un agent collecteur, généralement du chlorure de calcium sous forme d'une solution aqueuse. Les ions de calcium transforment les micelles hydrophiles de l'encre en micelles hydrophobes. Cette transformation favorise alors l'agglomération des particules d'encre (figure 2.9 b). Par la suite, de l'air est insufflé à la base de la cellule afin de produire la collision et l'adhérence nécessaire entre les particules d'encre et les bulles d'air (figure 2.9 c). L'ensemble des bulles d'air transporte les particules d'encre à la surface libre de la cellule où il se forme une mousse noirâtre qui est évacuée par écumage. (figure 2.9 c).

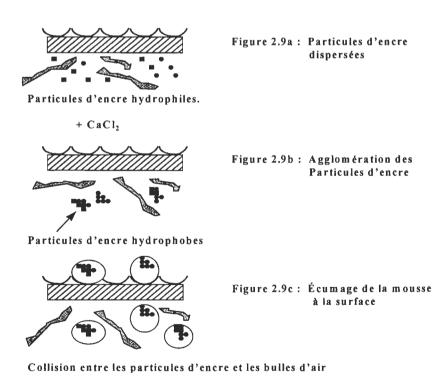


FIGURE 2.9 Schéma illustrant le mécanisme de flottation [32]

2.3.3 - Paramètres influents sur la flottation

2.3.3.1 - Les limites

Premièrement, la flottation est efficace dans une plage où le diamètre des particules d'encre se situe entre 10 et 150 µm de diamètre. Les particules supérieures à 150 µm de diamètre sont normalement enlevées par les tamis et les épurateurs, alors que celles de 10 µm et moins le sont par un lavage de la pâte [32].

2.3.3.2 - La consistance

Une suspension de pâte trop concentrée ralentit l'ascension des bulles d'air porteuses de particules d'encre. De plus, la résistance accrue due au frottement de la suspension fibreuse provoque le détachement des particules d'encre et empêche ainsi leur évacuation avec la mousse [32]. Par contre, une consistance trop faible diminue les possibilités de collisions entre les particules d'encre et les bulles d'air. En général, on retrouve une consistance optimale entre 0,5% et 1,0% à la flottation.

2.3.3.3 - La dureté

Le meilleur décrochage de l'encre est obtenu pour une faible dureté de l'eau, tandis que dans la flottation, une concentration minimum en ions calcium est nécessaire. Dans la flottation, les savons collecteurs ne peuvent remplir leur rôle que si l'eau présente une dureté suffisante, maintenue par l'addition de sels de calcium. Dans notre étude, la dureté de l'eau à l'intérieur de la cellule de flottation est maintenue par l'addition de 180 ppm de carbonate de calcium (CaCO₃). Quand les ions calcium abaissent la charge des particules d'encre, la répulsion entre elles forment aisément de petits agrégats, qui ont une aptitude à la flottation bien supérieure aux particules individuelles, si bien que la vitesse de flottation est améliorée. Des interactions indésirables entre les ions calcium et les produits chimiques employés peuvent conduire à la formation de sels de calcium insolubles (Ca(OH)₂., Une dureté trop élevée résultera en une plus grande perte de fibres [33].

2.4 – LES ZÉOLITES : AGENTS DE DÉSENCRAGE

2.4.1 - Historique

En 1756, un minéralogiste suédois nommé A.F. Cronstedt, découvre une nouvelle sélection de minéraux qui, lorsque chauffés, produisent de la vapeur. Suite à ce phénomène étrange, on nomma ce type de minéraux "zéolite". Le mot zéolite possède deux racines grecques: "zéo" signifiant bouillir et "lithos" signifiant pierre. On retrouve aujourd'hui environ une quarantaine de zéolites naturelles et une centaine fabriquée synthétiquement [34-36].

2.4.2 - La structure chimique des zéolites

Les zéolites sont constituées d'aluminosilicates hydratés, cristallins et poreux. Les pores et les espaces creux contiennent de l'eau qui, à de hautes températures, s'évapore. Le motif structural des zéolites est le tétraèdre TO₄ (où T = Si ou Al) dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et dont les centres sont occupés par des atomes silicium ou d'aluminium (figure 2.10). Si un tétraèdre de silicium (SiO₄) pouvait être isolé, sa charge serait de 4⁻ puisqu'un ion de Si possède une charge de +4 et que chaque ion d'oxygène contient une charge de -2. Toutefois, une unité de SiO₄ dans une zéolite est électriquement neutre puisque chaque atome d'oxygène réuni 2 tétraèdres. De plus, si un tétraèdre d'aluminium (AlO₄) pouvait être isolé, sa charge serait de -5 puisqu'un ion d'aluminium possède une charge de +3. Cependant, contrairement au tétraèdre de silicium, chaque tétraèdre d'aluminium possède une charge résiduelle de -1.

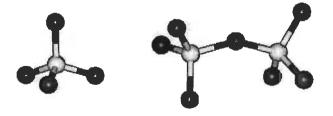


FIGURE 2.10 Unité TO₄ à gauche et à droite, deux TO₄ réunis par un atome d'oxygène

Cette charge négative est neutralisée par une charge positive apportée par un ion métallique (M⁺). Cet ion est libre dans les pores de la zéolite et par conséquent échangeable avec d'autres ions du milieu. Les cations typiques sont ceux des groupes I et II du tableau périodique, tel que le Na⁺, K⁺, Ca⁺, Ba⁺. La formule chimique de la zéolite peut être représentée par la formule suivante :

$$M_{x/n}$$
 [$(AlO_2)_x$ $(SiO_2)_y$] • w H2O

Où M: l'ion métallique de charge (n+) contrebalançant la charge (-) du tétraèdre d'aluminium.(x+y) le nombre total de tétraèdres constituant le squelette de la zéolite.

w: le nombre de molécules d'eau à l'intérieur de la zéolite.

Le rapport du nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (y/x) peut varier entre 1 et l'infini. Ce rapport peut déterminer la richesse en l'un ou l'autre des tétraèdres ([1 < y/x < 5] zéolite riche en aluminium et [$20 < y/x < \infty$] zéolite riche en silicium).

La figure 2.11 illustre un exemple d'une cage qu'on appelle la cage β ou la cage sodalite. La cage β contient 24 tétraèdres de silicium et d'aluminium réunis ensemble par des atomes d'oxygène. En fait, elle constitue l'unité primaire de plusieurs zéolites.

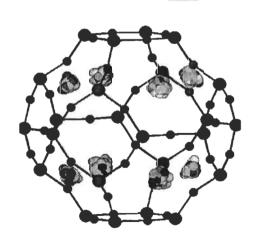


FIGURE 2.11 La cage ß ou sodalite

La figure 2.12 montre deux zéolites construites à partir de cette cage, soit la zéolite A et Y. La zéolite Y diffère par un rapport Si / Al plus élevé, causant une augmentation dans la stabilité chimique et thermique [38,39], une baisse du nombre d'ions présents à l'intérieur de la zéolite et par le fait même une augmentation du nombre de molécules d'eau à l'intérieur de la zéolite.

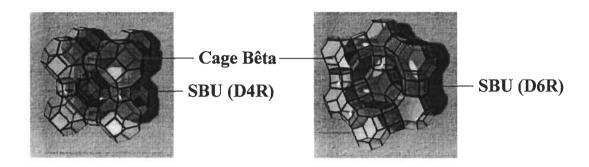


FIGURE 2.12 A gauche, la zéolite A et à droite la zéolite Y

Les zéolites contiennent aussi une sous unité secondaire qu'on appelle "secondary building unit (SBU)". C'est à partir de ces unités secondaires qu'on parvient à classer les zéolites selon différents groupes. La figure 2.13 montre les "SBU les plus rencontrés".

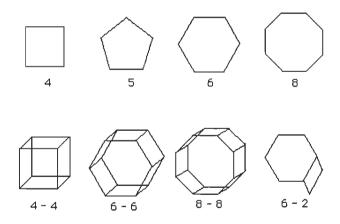


FIGURE 2.13 Les principales unités secondaires "SBU"

De plus, les tétraèdres forment des motifs structuraux délimitant des cavités ou des "supercages" de géométrie et de dimensions bien définies (figure 2.12). Ces "supercages" confèrent aux zéolites une très grande porosité, avec des pores parfaitement calibrés. Les molécules susceptibles de s'adsorber sur les sites actifs devront avoir un

encombrement compatible avec l'ouverture de ces "supercages", si bien que les zéolites sont en quelque sorte capables de trier les molécules, d'où leur nom de tamis moléculaires.

Enfin, les zéolites sont des composées inorganiques insolubles dans l'eau. Il s'agit d'un produit non toxique au niveau des voies orales, oculaires et respiratoires [44].

De plus, les zéolites ne représentent aucun danger pour l'environnement tel que démontré par le fabriquant "PQ Corporation" [37]. Au niveau chimique, il s'agit d'une structure poreuse avec une bonne capacité d'échange d'ions pouvant adsorber sur la surface plusieurs polymères à l'intérieure d'une suspension aqueuse. D'ailleurs, un brevet Allemand [45] cite l'utilisation de la zéolite A en présence d'un polyacide organique (citrate de Na) comme agent stabilisateur du peroxyde.

2.4.3 - Application des zéolites

Les zéolites sont grandement utilisées et étudiées dans le domaine des sciences et de la technologie. Les découvertes réalisées jusqu'à ce jour, inspirent et conduisent les chercheurs vers de nouvelles applications industrielles. Sans entrer dans les détails, il existe trois principales applications concernant l'utilisation des zéolites. D'abord, la zéolite peut agir comme un agent catalyseur, par exemple pour un oxydant tel le peroxyde [36,38], comme agent adsorbant et enfin, la plus grande application se trouve dans les produits nettoyants et repose sur sa capacité d'échange d'ions. La zéolite A par exemple, capture les ions de Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ responsable de la dureté de l'eau selon l'équation ci-dessous [36,37].

$$(Na_2)$$
 zéolite + Ca^{++} ou Mg^{++} \rightarrow $(Ca$ ou $Mg)$ Zéolite + $2 Na^{+}$

Suite à cette revue de la littérature, nous croyons être en mesure de démontrer que certaines zéolites pourraient être efficaces dans le domaine du désencrage.

CHAPITRE III

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 – LA MATIÈRE PREMIÈRE

Le papier utilisé lors des expériences était une combinaison de papier journal et de revues. Le papier journal, "Le Nouvelliste", provenait de la compagnie TR offset inc. de Trois-Rivières. Les revues provenaient de l'usine désencrage CMD Inc. située au Cap-de-la-Madeleine. Les journaux ont été entreposés dans une chambre à humidité contrôlée (50%) à une température de 20°C. La siccité des journaux était de 92%. Le temps d'entreposage du papier journal variait de trois à treize mois. Avant chaque trituration, le papier était déchiré en carrés de 10 cm x 10 cm de façon à faciliter sa désintégration dans le triturateur.

3.1.1 - Le papier

Le papier journal utilisé pour l'impression provenait de la compagnie Abitibi-Consolidated inc., division Belgo à Shawinigan. Les caractéristiques physiques du papier sont illustrées au tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 Caractéristiques du papier journal

Composition	75-85% pâte TMP 10-15% cassés
	5-10% pâte désencrée
Grammage	48 g/m
Humidité	8 - 8,5%
Blancheur	59-60 % ISO

3.1.2 - L'encre

Le papier journal "Le Nouvelliste" a été imprimé avec le procédé d'impression offset. L'encre utilisé par ce procédé contient donc une quantité d'huile minérale avec une faible proportion d'huile végétale ou de résines alkydes dérivées d'huiles végétales.

3.1.3 - Les zéolites

Trois types de zéolites ont été utilisés dans notre projet. Le premier type, la zéolite A, a été obtenue de la compagnie "Aldrich Chemicals". Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.2. Le second type, les zéolites Y sont de sources commerciales et ont été obtenues de la compagnie SÜD-CHEMIE AG. Le dernier type de zéolite commerciale utilisé est la zéolite 4A. Les caractéristiques de ces zéolites sont décrites au tableau 3.3.

TABLEAU 3.2 Principales caractéristiques des zéolites de type A

Zéolite A	Caractéristiques
Couleur	Blanche
Composition	$Na_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}$
Structure cristalline	Cubique
Masse volumique	$0,40 - 0,48 \text{ g/cm}^3$
Volume de vide	0,47
Diamètre de la zéolite	3 – 5 μm
Diamètre de la « supercage »	4,2 Å
Zéolite 4A	Caractéristiques
Couleur	Blanche
Composition	Molecular sieve
Structure	Activée
Diamètre de la zéolite	< 5 μm

TABLEAU 3.3 Principales caractéristiques des deux zéolites Y

Zéolites Y	Perstab RT	Perstab DW
Couleur	Bleue	Blanche
Structure cristalline	Cubique	Cubique
Volume de vide	0,50	0,50
Diamètre de zéolite	Supérieur à 10 µm	Supérieur à 10 µm
Diamètre de la «supercage»	7,4 Å	7,4 Å

3.2 - MÉTHODOLOGIE

La figure 3.1 illustre le schéma de notre séquence expérimentale.

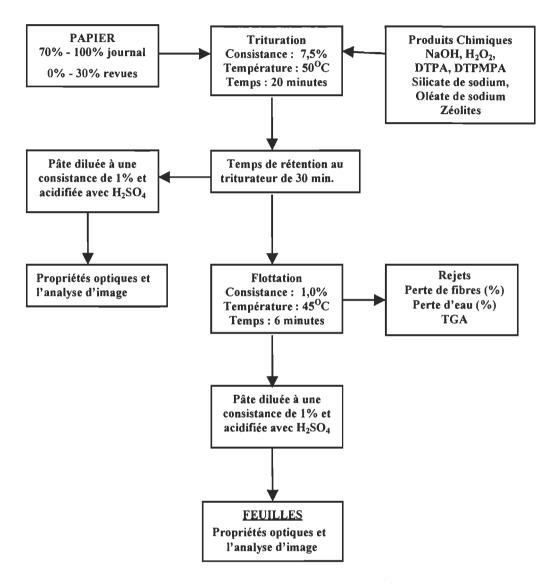


FIGURE 3.1 Schéma de la séquence expérimentale

3.2.1 - La trituration

La remise en pâte a été effectuée dans un triturateur hélicoïdal de laboratoire ayant une capacité totale de 10 litres. Des échantillons de 750 grammes de papier sec, contenant entre 0 et 30% de revues ont été utilisés pour les diverses expériences.

Le papier et l'eau sont ajoutés dans le triturateur et le système est mis en marche à une vitesse de 900 tours/minute. La consistance de la pâte a été ajustée à 7,5% par l'ajout d'eau chaude venant du robinet (\approx 40°C). Tous les produits chimiques ajoutés au triturateur sont présentés au tableau 3.4. Après trois minutes de fonctionnement, le triturateur est arrêté et un échantillon de pâte est prélevé pour la détermination du pH. Le peroxyde d'hydrogène est ensuite ajouté. La trituration se poursuit pendant 17 minutes additionnelles, ce qui correspond a un temps total de trituration de 20 minutes.

Après cette trituration, le pH final est mesuré et le peroxyde résiduel sont déterminés par titration iodométrique avec du thiosulfate de sodium. La pâte est ensuite gardée dans le triturateur pour 30 minutes additionnelles afin de promouvoir la réaction du peroxyde d'hydrogène.

TABLEAU 3.4 Produits chimiques utilisés lors de la trituration

Produits chimiques	Pourcentage (%)
NaOH	0,10 à 1,0
H ₂ O ₂	1,0
Oléate de Na	0,5
Na ₂ SiO ₃	1,0
DTPA	0,5
Zéolites	0 à 5,0

Un échantillon de pâte sèche est ensuite prélevé, dilué à une consistance de 1% avec l'eau du robinet et neutralisé à pH 5.5 avec de l'acide sulfurique. Cette neutralisation permet de stabiliser la blancheur, d'éviter le noircissement par les alcalis et d'éliminer le peroxyde résiduel [46]. Cette pâte sera ensuite utilisée pour la fabrication de feuilles afin de connaître les propriétés optiques et physiques.

Les quantités de peroxyde d'hydrogène et de soude caustique, sont mesurées par rapport à la quantité de papier sec ajouté au triturateur (% oven dry pulp). Le silicate de sodium (Waterglass: 38° Be), est calculé directement par rapport à la pâte sèche. Il en va de même pour l'agent séquestrant DTPA.

3.2.2 - La flottation

La flottation a été effectuée dans une cellule de laboratoire Leeds ayant une capacité de 6,5 L. Celle-ci est d'ailleurs décrite en détail par Milanova et Dorris [47]. Après la trituration, un échantillon de 65 grammes de pâte sèche est prélevé et dilué à une consistance de 1,0% par l'ajout d'eau chaude venant du robinet (\approx 40°C). Le pH (non ajusté) et la dureté de la solution sont déterminés avant la flottation. Les zéolites sont ajoutées pendant la dilution de la pâte juste avant la flottation.

Dans la cellule de flottation, la vitesse de l'agitateur est ajustée à 1200 tours/minute, 0.5% d'oléate de sodium est ajouté à la suspension et l'agitation s'effectue pendant deux minutes. Une quantité de chlorure de calcium, sous forme d'une solution aqueuse, est ajoutée afin d'obtenir une dureté comprise entre 180 et 220 ppm (CaCO₃). La pâte est alors conditionnée pour trois minutes additionnelles. Enfin l'air est introduit à la base de la cellule à un taux de trois litres par minute pendant une période additionnelle de six minutes, ce qui correspond à un temps total de flottation de onze minutes.

Pendant la flottation, la mousse de couleur noire est recueillie à la surface de la cellule par raclage. À la toute fin, le poids de la mousse est déterminé, par la suite, un échantillon connu de mousse humide est recueilli et séché dans un four à 60°C pendant 24 heures. Le poids de l'échantillon sec est déterminé afin d'obtenir la perte d'eau et la perte de solides à l'intérieur de la mousse.

Une partie de la pâte désencrée est récupérée et neutralisée à pH 5.5 avec l'acide sulfurique. Cette pâte est utilisée pour la fabrication de feuilles afin de connaître les

propriétés optiques et physiques et aussi pour la fabrication de feuilles servant à l'analyse d'image.

3.2.3 - La formation des feuilles

Deux feuilles de 4 grammes secs sont préparées après chaque trituration et après chaque flottation en utilisant une formette standard (Handsheet Machine). Les feuilles sont ensuite pressées à cinquante psi pour sept minutes et placées dans une chambre à humidité contrôlée pendant vingt-quatre heures. La blancheur ISO, les coordonnées de couleur L, a, b et la détermination du taux d'encre résiduelle par la méthode ERIC sont obtenus avec l'appareil Technibrite Micro-TB IC. Ces valeurs sont obtenues en faisant la moyenne de cinq lectures prises sur chaque feuille, donc dix lectures au total.

3.3 - ÉVALUATION DE LA MÉTHODOLOGIE

Le paramètre optique le plus utilisé pour caractériser la pâte désencrée, est le niveau de blancheur ISO. Cependant, le jaunissement de la pâte et la présence de particules d'encre résiduelle après la flottation, compliquent l'utilisation de la blancheur comme paramètre d'évaluation. D'autres méthodes, comme la coordonnée b*, la valeur d'ERIC, et l'analyse d'image sont nécessaires pour évaluer le jaunissement, la dispersion de l'encre et la distribution des tailles des particules d'encre.

3.3.1 - Les propriétés optiques

3.3.1.1 - La blancheur

La blancheur (ISO) est certainement la propriété optique la plus utilisée dans le domaine des pâtes et papiers pour comparer différents papiers. Lors des expériences, la blancheur (ISO) est mesurée avec l'appareil Technibrite Micro - TB IC brightness. Cette blancheur est définie comme étant la quantité de lumière d'une longueur d'onde de 457 nm réfléchie à 90° d'angle par une feuille de papier et en provenance d'une source lumineuse située à 45° d'angle par rapport à la feuille [48].

3.3.1.2 - Système Lab Hunter et CIE L* a* b*

Le système de références CIE L* a* b*, est un système tridimensionnel, permettant de quantifier les changements de couleur, est représenté selon les coordonnées cartésiennes. L'axe L* représente la luminosité et le changement de couleur du noir au blanc (0 à 100). L'axe horizontal a* représente le déplacement du vert au rouge. L'axe horizontal b*, lequel sera utilisé pour caractériser le jaunissement de la pâte, représente le déplacement du bleu au jaune. Une valeur positive de b* élevée indique une teinte jaune prononcée [49].

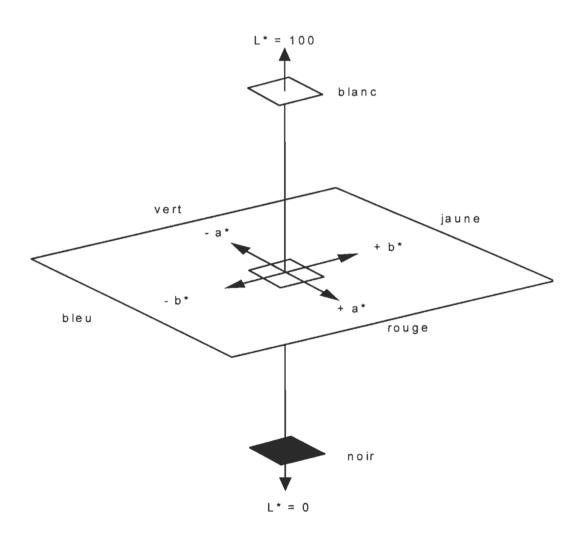


Figure 3.2 Distribution des couleurs dans le système CIE L* a* b*.

3.3.1.3 - Concentration d'encre résiduelle (ERIC)

La détermination du niveau de blancheur pour caractériser une pâte désencrée est généralement insuffisante. Cette caractérisation optique est influencée par le contenu en encre, en colorant et le niveau de blanchiment de la feuille. La concentration effective en encre résiduelle (Effective Residual Ink Concentration) est en réalité une mesure de la quantité d'encre résiduelle sur les feuilles de papier recyclé.

Jordan et Popson [50] ont présenté en 1993 une méthode optique afin d'estimer la quantité d'encre résiduelle dans la pâte. La longueur d'onde utilisée permet d'éliminer l'influence de la lignine ou de tout autre colorant et tient uniquement compte de la concentration d'encre présente sur la feuille de papier et est exprimée en partie par million ou ppm. Ils ont montré que l'absorption de la lumière dans l'infrarouge à 950 nm est seulement fonction de la présence d'encre. Cette valeur donne ce qu'on appelle, la valeur ERIC exprimé en ppm (Effective Residual Ink Concentration). Le terme "Effective Concentration" est utilisé parce que l'absorption d'une concentration d'encre donnée n'est pas seulement fonction de la quantité d'encre, mais aussi de la dispersion des particules d'encre ou l'agglomération des particules d'encre.

Cette mesure est fortement dépendante de la préparation des échantillons, l'opacité ne doit pas excéder 97% afin de déterminer le coefficient d'absorption de la lumière.

La quantité d'encre utilisée d'un journal à l'autre est semblable pour un même nombre de page. On supposera alors une quantité d'encre initiale constante pour chaque expérience. Avec une quantité d'encre constante au départ, une valeur d'ERIC plus élevée à la trituration signifiera une plus grande dispersion de l'encre.

La valeur d'ERIC est obtenue avec l'appareil Technibrite Micro - TB IC brightness. Le désavantage d'ERIC est qu'il ne donne aucune information sur la distribution des tailles des particules d'encre [51].

3.3.2 - L'analyse d'image

Un analyseur d'image, « Ultimage/24 version 2.1.1 » de Graftek sur une plateforme Macintosh est utilisé en combinaison avec un microscope optique afin d'estimer la distribution des tailles des particules d'encre avant et après flottation. La résolution minimale du microscope se situe à environ un micron. La distribution des tailles des particules d'encre est faite sur deux feuilles de 0.15 gramme en prenant vingt champs de lecture sur chaque feuille.

3.3.3 - L'analyse thermogravimétrique (TGA)

La concentration de fibres, de carbonate de calcium, de cendres ainsi que la quantité de polymères organiques et inorganiques contenues dans la mousse après flottation, sont estimés par un analyseur thermogravimétrique TGA 7 de Perkin Elmer. Pour ce faire, un échantillon de 25 à 30 mg de mousse sèche, est prélevé. L'analyse de l'échantillon se fait en deux étapes. Tout d'abord, une décomposition en atmosphère d'azote ensuite une décomposition en atmosphère d'oxygène.

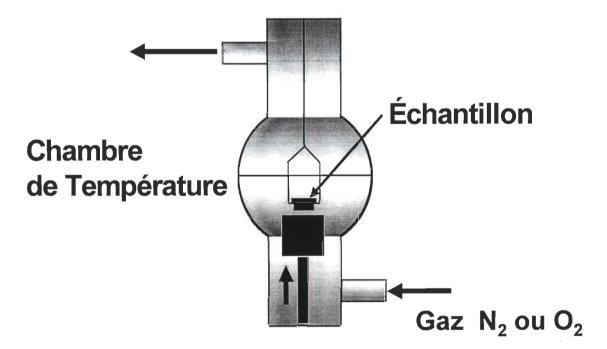


Figure 3.3 Analyseur thermogravimétrique (TGA)

La première partie de l'analyse TGA s'effectue sous atmosphère d'azote. Ceci permet de connaître le pourcentage des composés organiques contenues dans l'échantillon, comme par exemple les fibres. Pour se faire, on calibre d'abord la balance du TGA à zéro, par la suite, on chauffe l'échantillon dans un intervalle de température compris entre 30 et 700°C avec un taux d'augmentation de 30°C / minute, lorsque la température maximale est atteinte, on laisse refroidir la chambre de combustion jusqu'à 100°C au même taux de diminution (30°C/minute). Ensuite on chauffe jusqu'à 900°C sous atmosphère d'oxygène. Cette étape a pour but d'identifier les composés inorganiques oxydables dans l'échantillon (par exemple, le CaCO₃ et les résidus telles les cendres).

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Plusieurs fournisseurs de papiers journaux se doivent d'incorporer une certaine quantité de papier journal recyclé dans leur formulation s'ils veulent demeurer compétitifs. Dans cette recherche, on abordera le recyclage et le désencrage du vieux papier journal. La discussion des résultats se divisera en trois parties :

- I le désencrage conventionnel
- II le désencrage conventionnel avec l'ajout de zéolites
- III alternatives pour remplacer le mélange DTPA / silicate

4.1 - LE DÉSENCRAGE CONVENTIONNEL

On est maintenant conscient du fait que la présence de vieux papiers journaux, particulièrement ceux imprimés par le procédé offset, causent une baisse de blancheur appréciable de la pâte désencrée dans les usines de désencrage par flottation. Ce type de papier se désencre relativement bien lorsqu'il est utilisé peu après l'impression. Cependant, l'opération devient plus délicate après un vieillissement naturel de plusieurs mois. Dans ce chapitre, nous discutons des résultats obtenus au cours du désencrage conventionnel. Deux types d'expériences ont été réalisés. D'abord, avec 100% de papiers journaux; ensuite, avec un mélange de papiers journaux (70%) et de revues (30%). Le tableau 4.1 présente les produits chimiques utilisés.

TABLEAU 4.1. Produits chimiques utilisés lors du désencrage conventionnel

Produits chimiques	Trituration	Flottation
NaOH (%)	1,0	
H ₂ O ₂ (%)	1,0	
Na ₂ SiO ₃ (%)	1,5	
DTPA (%)	0,5	
Oléate de Sodium (%)	0,5	0,5

Tous les résultats ainsi que tous les paramètres d'opération sont présentés dans les tableaux 4.2 à 4.5.

Les propriétés optiques mesurées sont : la blancheur (ISO), la luminosité (L*) et le jaunissement (b*). La dispersion de l'encre résiduelle est obtenue avec la valeur d'ERIC et la distribution de tailles des particules d'encre, avec l'analyse d'image. De plus, des figures ont été tracés en illustrant les rejets et la perte d'eau à la flottation.

Tableau 4.2 Trituration conventionnelle avec 100% papier journal en fonction de l'âge du papier.

Âge du papier	3 mois	5 mois	7 mois	9 mois	11 mois	13 mois			
Age du papiei					11 111015	13 111018			
CONDITIONS À LA TRITURATION Terres initiale (90) 40 50 50 50 50									
Temp. initiale (°C)	49	50	49	50	50	50			
Temp. finale (°C)	52	53	52	53	53	53			
Temps (min.)	20	20	20	20	20	20			
Pâte sec (g.)	750	750	750	750	750	750			
Consistance (%)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5			
pH (initial)	11,14	11,12	11,10	11,11	11,05	11,00			
pH (final)	9,75	9,71	9,80	9,70	9,68	9,64			
NaOH, (% p)	1	1	1	1	1	1			
Peroxyde (% p)	1	1	1	1	1	1			
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
	PE)	ROXYDE	RÉSIDUE	EL					
Na-Thiosulfate (mL)	1,3	1,2	1,35	1,4	1,35	1,3			
Peroxyde résiduel (%)	0,55	0,50	0,57	0,59	0,57	0,55			
	PRC	PRIÉTÉS	OPTIQU	ES					
Blancheur (% ISO)	55,6	54,9	55,3	49,6	48,3	45,5			
L*	82,60	82,11	82,58	78,00	76,95	74,91			
a*	-1,12	0,92	-1,34	-1,50	-1,49	-1,46			
b*	6,12	5,98	5,75	4,32	3,83	3,45			
ERIC, ppm	359	405	426	855	1017	1257			
ANALYSE D'IMAGE									
Particules < 5 microns	59	83	80	475	567	826			
5 < Particules < 10	40	52	42	278	250	261			
10 < Particules < 20	41	45	54	74	91	102			
Particules > 20 microns	32 (19%)	29 (14%)	30 (15%)	25 (3%)	20 (2%)	38 (3%)			

Tableau 4.3 Flottation conventionnelle avec 100% papier journal en fonction de l'âge du papier.

Âge du papier	3	5 mois	7	9 mois	11 mois	13 mois					
	mois		mois								
C	CONDITIONS À LA FLOTTATION										
Temp. initiale (°C)	44	44	44	45	44	46					
Temps (min.)	11	11	11	11	11	11					
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65	65					
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0					
pH (initial)	8,5	8,4	8,6	8,7	8,7	8,7					
Dureté, ppm CaCO ₃	210	220	250	210	220	220					
	REJET	S APRÈS	FLOTI	TATION							
Total des rejets (g.)	127	153	234	626	736	849					
Contenu solide (g.)	1,8	2,7	3,6	9,5	11,0	11,4					
Contenu solide (%)	2,8	4,2	5,5	14,6	16,9	17,5					
Contenu d'eau (g.)	125	150	231	616	725	837					
Contenu d'eau (%.)	1,9	2,3	3,6	9,5	11,2	12,9					
	PROPRIÉTÉS OPTIQUES										
Blancheur (% ISO)	58,7	57,8	59,0	55,1	54,5	51,8					
L*	84,80	84,05	84,94	82,18	81,79	80,03					
a*	-1,17	-0,97	-1,52	-1,64	-1,76	-1,65					
b*	7,03	7,19	6,96	6,02	5,93	5,55					
ERIC (ppm)	214	248	256	442	491	609					
	A	NALYSE	D'IMA	GE							
Particules < 5 microns	60	42	41	200	265	378					
5 < Particules < 10	27	27	35	115	112	136					
10 < Particules < 20	22	28	31	48	40	64					
Particules > 20 microns	7	2 (2%)	9	10	21 (5%)	17 (3%)					
	(6%)		(8%)	(3%)							
ANALY	SE THI	ERMOGR	AVIMÉ	TRIQUE							
Contenu en fibre (%)	84,5	83,1	82,9		89,8	89,1					
Contenu organique (%)	89,0	89,7	88,8		94,5	94,7					
Inorganique oxydable (%)	0,6	0,2	0,5		0,5	0,1					
Cendre (%)	10,4	10,1	10,7		5,0	5,2					

Tableau 4.4 Trituration conventionnelle avec 70% papier journal et 30% de revues en fonction de l'âge du papier journal.

Âge du papier	3 mois	7 mois	11 mois	13 mois						
CONDI	CONDITIONS À LA TRITURATION									
Temp. Initiale (°C)	50	49	50	50						
Temp. Finale (°C)	53	52	52	53						
Temps (min.)	20	20	20	20						
Pâte sec (g.)	750	750	750	750						
Consistance (%)	7,75	7,75	7,75	7,75						
pH (initial)	11,18	11,20	11,20	11,30						
pH (final)	9,92	10,16	9,97	10,02						
NaOH (% p)	1	1	1	1						
Peroxyde (% p)	1	1	1	1						
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5						
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5						
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5						
P	EROXYDE	RÉSIDUEL	,							
Na-Thiosulfate (mL)	1,20	1,20	1,3	1,2						
Peroxyde résiduel (%)	0,50	0,50	0,55	0,50						
PI	ROPRIÉTÉS	S OPTIQUE	S							
Blancheur (% ISO)	51,0	51,0	45,8	46,8						
L*	78,93	78,42	74,72	75,23						
a*	-1,43	-1,37	-1,16	-0,83						
b*	4,35	3,51	2,71	2,38						
ERIC, ppm	692	788	1257	1196						
	ANALYSE	D'IMAGE								
Particules < 5 microns	174	238								
5 < Particules < 10	124	141								
Particules > 10 microns	158	163								

Tableau 4.5 Flottation conventionnelle avec 70% papier journal et 30% de revues en fonction de l'âge du papier journal.

Âge du papier	3 mois	7 mois	11 mois	13 mois					
CONDITION À LA FLOTTATION									
Temp. Initiale (°C)	45	45	44	45					
Temps (min.)	11	11	11	11					
Pâte sec (g.)	65	65	65	65					
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0					
PH (initial)	9,15	9,53	9,15	8,9					
Dureté, ppm CaCO ₃	240	230	260	210					
REJI	ETS APRÈS	FLOTTAT	ION						
Total des rejets (g.)	326	307	564	549					
Contenu solide (g.)	7,4	9,8	13,7	9,7					
Contenu solide (%)	11,4	15,1	21,1	14,9					
Contenu d'eau (g.)	318	297	550	539					
Contenu d'eau (%.)	4,9	4,6	8,5	8,3					
PI	ROPRIÉTÉS	OPTIQUE	S						
Blancheur (% ISO)	58,9	60,8	54,8	54,3					
L*	84,80	85,63	81,48	81,00					
a*	-1,63	-1,61	-1,53	-1,06					
b*	6,77	6,48	5,01	4,06					
ERIC (ppm)	260	247	550	556					
	ANALYSE	D'IMAGE							
Particules < 5 microns	53	54							
5 < Particules < 10	62	39							
Particules > 10 microns	26	28							
ANALYSE T	HERMOGR	AVIMÉTRI	QUE (TGA)	ı					
Contenu en fibre (%)		53,9	53,3						
Contenu organique (%)		57,0	55,4						
Inorganique oxydable (%)		10,1	11,4						
Cendre (%)		32,9	33,2						

4.1.1 - Les effets du temps d'entreposage sur les propriétés optiques

4.1.1.1 - Blancheur ISO

La figure 4.1 illustre l'effet de l'entreposage du papier journal sur la blancheur de la pâte désencrée. Nous remarquons une blancheur relativement constante lorsque le temps d'entreposage est inférieur à 7 mois. Par contre, la blancheur finale se trouve sévèrement affectée lorsque le temps d'entreposage devient supérieur à 7 mois. On remarque que la période d'induction, laquelle est une mesure du temps d'entreposage après laquelle le désencrage devient problématique, n'est pas de trois mois mais plutôt de sept mois. Ceci peut être attribué à deux différents facteurs : premièrement, les conditions d'entreposage du papier journal en laboratoire (température : 20°C/ HR : 50%) n'étaient pas aussi sévères que celles retrouvées pendant les périodes chaudes de l'année. Deuxièmement, la présence d'une quantité dominante d'huile minérale dans la composition de l'encre, pourrait augmenter la période d'induction [14]. Ce phénomène est un phénomène physique de fragilité de l'encre, si la température de l'encre diminue, les particules deviennent plus petites, la teinte grise augmente et par conséquent la blancheur diminue.

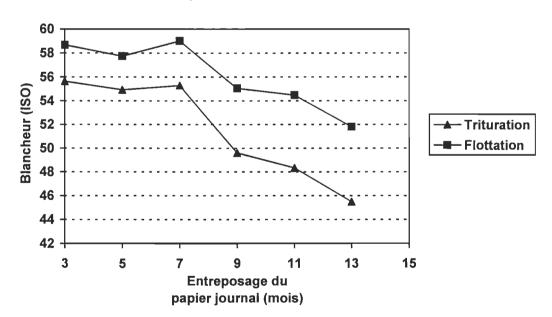
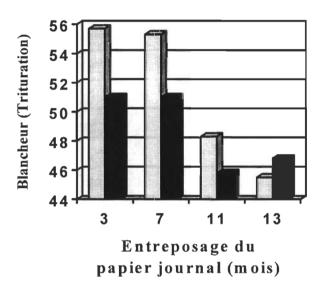


FIGURE 4.1. Influence du temps d'entreposage sur la blancheur d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal

La figure 4.2 illustre les variations de blancheur obtenues en mélangeant du papier journal (70%) et du papier magazine (30%). On remarque que l'addition de revues conduit à une diminution de la blancheur après trituration. Ceci s'explique par la plus grande quantité d'encre contenue dans les revues [6, 52]. Par contre, la blancheur finale après flottation tend à augmenter. À titre d'exemple, avec 100% de papiers journaux entreposés pendant une période de 7 mois, la blancheur après flottation est de 59,0% ISO comparativement à 60,8% ISO avec le mélange papiers journaux/revues.



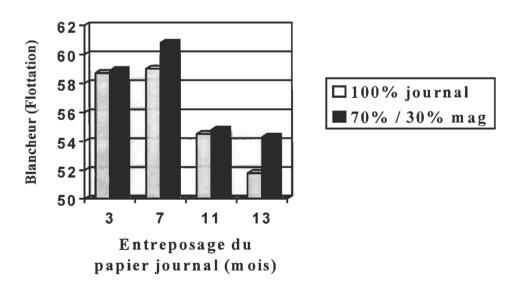


FIGURE 4.2. Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur la blancheur de la pâte désencrée

Cette augmentation de blancheur peut être causée par l'un des facteurs suivants :

- 1) les fibres chimiques et/ou mécaniques des revues sont plus blanches et augmentent ainsi la blancheur finale de la pâte désencrée [5].
- 2) les revues possèdent des produits de couchage tels le CaCO₃, TiO₂ et les glaises de kaolin. Puisque l'encre est imprimée sur cette couche, elle est généralement plus facile à enlever [5,6].
- 3) les charges inorganiques contenues dans les revues peuvent améliorer le détachement de l'encre à la surface des fibres, en agissant un peu comme des agents abrasifs envers les particules d'encre à la surface des fibres [53].
- 4) De plus, certaines glaises pourraient adsorber les particules d'encre submicrons et ainsi participer au processus d'agglomération [5].

Tous ces facteurs peuvent contribuer à l'obtention d'une blancheur supérieure après la flottation. Ces résultats permettent de conclure que : le papier journal entreposé pendant une période de temps inférieur à 7 mois, n'a pas d'effet néfaste sur la blancheur finale de la pâte désencrée, à condition que le papier soit entreposé sous des conditions climatiques douces, c'est-à-dire à température ambiante (18-20°C) avec une humidité relative à 50%.

4.1.1.2 - Coordonnée de couleur b*

Après l'étape de flottation, les valeurs de b* sont plus élevées qu'après l'étape de trituration puisque la pâte demeure plus longtemps en milieu alcalin et qu'il y a jaunissement causé par les alcalis. La neutralisation après l'étape de trituration, permet de stabiliser la blancheur en évitant le noircissement causé par les alcalis, et ainsi éviter une augmentation supplémentaire de la teinte jaune.

La figure 4.3 montre l'influence du vieillissement naturel du papier journal sur la coordonnée b*. Nous observons que la teinte jaune du vieux papier journal diminue en fonction du temps d'entreposage. La lignine étant oxydée par l'oxygène de l'air, la

température augmentant, il devient plus facile de blanchir la pâte avec le peroxyde et par conséquent plus facile de baisser la coordonnée b*.

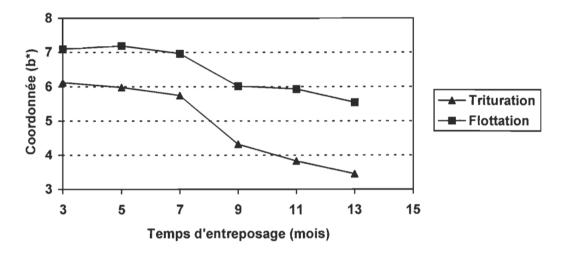


FIGURE 4.3 Influence du temps d'entreposage sur la teinte jaune d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal

La figure 4.4 permet de constater un jaunissement plus élevé en présence de 100% papier journal. Pour les journaux, surtout composés de pâte mécanique, ce jaunissement est associé au contenu en lignine présent dans le papier désencré

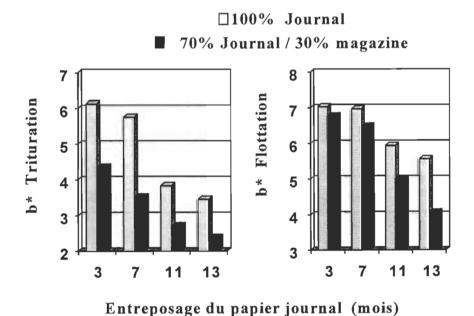


FIGURE 4.4 Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur la teinte jaune du papier

4.1.1.3 – Taux résiduel d'encre (ERIC)

La figure 4.5 montre l'effet du vieillissement naturel du vieux papier journal sur l'encre résiduelle dans le papier. Puisque la quantité d'encre utilisée est semblable d'une édition à l'autre, on peut supposer que la quantité d'encre est la même à chacune des expériences. Nous remarquons une valeur d'ERIC relativement constante pendant les sept premiers mois. Cependant le taux résiduel d'encre après trituration augmente d'environ 300% après 13 mois d'entreposage. Ceci n'est pas dû à l'augmentation du volume d'encre mais plutôt à une dispersion des particules d'encre à la surface des feuilles.

Le gain de ERIC après flottation est fonction de la quantité d'encre enlevée par la flotattion. L'effet du vieillissement a donc un impact important sur la flottabilité des particules d'encre. La réduction des particules d'encre est responsable de ce gain d'ERIC car les petites particules flottent moins bien.

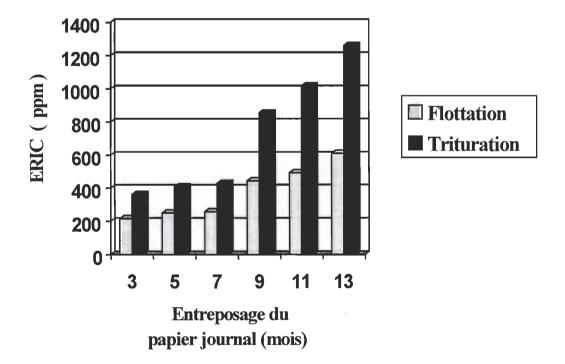


FIGURE 4.5 Influence du temps d'entreposage sur la valeur d'ERIC d'une pâte désencrée, produite avec du papier journal

Pour illustrer ce phénomène, on peut imaginer une particule d'encre sphérique ayant un rayon de 100 microns telle qu'illustrée à la figure 4.6. Avec le temps, l'huile et la résine de l'encre réagissent avec l'oxygène de l'air. Les particules d'encre offset qui subissent une oxydation deviennent cassantes avec le temps et libèrent souvent une énorme quantité de petites particules d'encre pendant la trituration [12].

Par exemple, cette particule de 100 microns pourrait bien se fragmenter en million de particules d'encre sphérique de 1 micron de rayon [55]. Ce sont d'ailleurs ces petites particules d'encre qui causent une baisse de blancheur. En effet, plus les particules d'encre sont petites, plus elles couvrent de la surface et plus la blancheur en est affectée. Les particules plus grosses, comme celle de 100 microns de rayon, contribuent seulement à une saleté sur la feuille sans conduire à de très grande perte de blancheur.

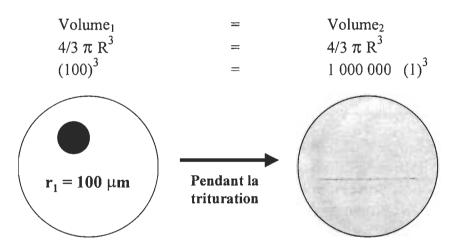
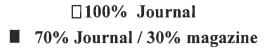


FIGURE 4.6 Exemple de dispersion d'une particule d'encre

La figure 4.7 montre l'effet d'ERIC en ajoutant des revues. On remarque que la valeur d'ERIC à la trituration est normalement plus grande lorsque les revues sont ajoutées. Comme nous l'avons mentionné auparavant, ceci est dû à la plus grande quantité d'encre contenue dans les revues (1 à 5%) comparativement à 1-2% dans le papier journal [7]. L'estimation de l'encre résiduelle par ERIC est très simple d'utilisation et très rapide. De plus, cette méthode prend en considération toutes les particules d'encre à la surface du papier. L'inconvénient réside dans le fait que cette méthode ne donne aucune information sur la distribution de taille des particules.



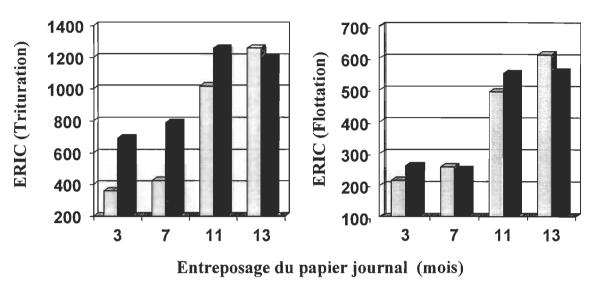


FIGURE 4.7 Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur la valeur d'ERIC de la pâte désencrée

4.1.1.4 - L'analyse d'image

Afin de vérifier l'hypothèse de la dispersion de l'encre, l'analyse d'image a été effectuée sur deux feuilles de 0,15 g. sec prenant 20 champs de lecture sur chaque feuille.

La figure 4.8 montre clairement que le vieillissement naturel du papier journal, produit une très grande quantité de particules d'encre inférieures à cinq microns pendant la trituration. Le nombre de petites particules d'encre retrouvées après la trituration, pour un papier journal ayant été entreposé pendant 13 mois, est de 7 à 8 fois supérieures comparativement au papier journal ayant été entreposé pendant 3 mois. De plus, la figure 4.8 montre une très légère augmentation du nombre de particules d'encre supérieures à dix microns. Cette observation confirme notre hypothèse que la perte de blancheur est causée en grande partie par les particules d'encre inférieures à cinq microns. L'augmentation des particules d'encre inférieures à cinq microns, est plus dramatique que celle de dix microns et plus. Le tableau 4.6 montre que les particules d'encre ayant un diamètre supérieur à vingt microns sont pratiquement inexistantes après

un temps d'entreposage de sept mois. Ces résultats confirment que le vieillissement naturel du papier journal produit une grande quantité de particules d'encre inférieures à 5 µm pendant la trituration. Ces petites particules sont responsables d'une forte diminution de la blancheur. Les particules d'encre plus grosses, comme celles de 20 microns et plus, ont peu d'influence sur la perte de blancheur puisqu'elles sont pratiquement inexistantes.

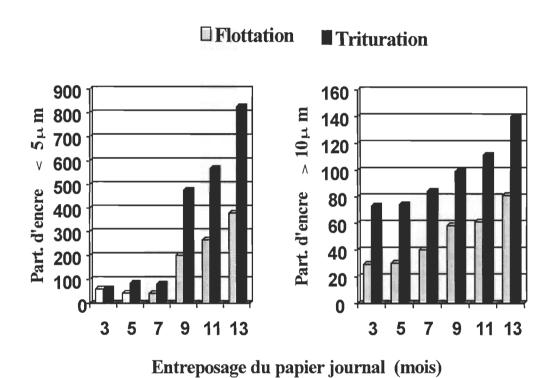
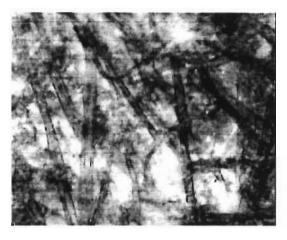


FIGURE 4.8. À gauche, le nombre de particules d'encre ayant un diamètre inférieur à cinq microns. À droite, le nombre de particules ayant un diamètre supérieur à 10 microns (100% papier journal).

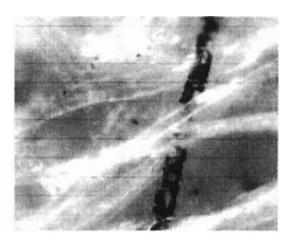
TABLEAU 4.6 Pourcentage de particules d'encre avec un diamètre > 20 microns

	% de particules avec un diamètre > 20 microns									
	3 mois	5 mois	7 mois	9 mois	11 mois	13 mois				
Trituration	19	14	15	3	2	3				
Flottation	6	2	8	3	5	3				

Les observations faites pendant les expériences suggèrent qu'une augmentation du temps de flottation, ne produit pas un meilleur enlèvement de l'encre. Les particules d'encre deviennent de plus en plus petites avec le temps et semblent ne pouvoir s'agglomérer en particules plus grosses. De plus, on remarque qu'il existe un plus fort attachement de l'encre à la surface des fibres (figure 4.9), lorsque le papier journal est sujet à un vieillissement naturel. Nous n'avons cependant pas étudié quel pourcentage de ces particules d'encre demeuraient attachées à la surface des fibres. Enfin, on remarque que le papier journal devient de plus en plus difficile à triturer lorsque celui-ci est sujet à un temps d'entreposage supérieur à sept mois.



Désencrage conventionnel d'un papier non âgé



Désencrage conventionnel d'un papier âgé de 10 mois

FIGURE 4.9 Encre demeurée attachée sur la fibre

4.1.2 Effets du temps d'entreposage sur le rendement

La quantité d'encre contenu dans le papier journal est environ 1 à 2% du poids sec tandis que les revues en possèdent entre 1 et 5% [7]. Pour un mélange de papiers journaux (70%) et de revues (30%), la perte de poids si la totalité de l'encre était enlevée, devrait alors se situer approximativement à 2%. Cependant, les rejets dans les usines de désencrage par flottation, se situent entre 5 et 12%. Manifestement, une partie des fibres, des fines et des charges sont perdues à cause de leur flottabilité et/ou

entraînement. Les travaux de Turvey [7] ont montré que celles-ci flottent parce qu'une partie de leur surface devient hydrophobe et s'attache aux bulles d'air.

Dans le cadre de notre étude, le rendement représente la quantité de solides récupérés après la flottation, on le calcul comme suit:

La figure 4.10 illustre le rendement à la cellule de flottation en fonction de l'entreposage du vieux papier journal. On remarque que le vieillissement naturel entraîne une diminution du rendement. À sept mois, le rendement du papier journal se situe à 95%, tandis qu'à treize mois, le rendement obtenu est de 83%. L'ajout de revues dans la suspension diminue davantage le rendement, c'est-à-dire occasionne un accroissement des rejets après la flottation, une bonne partie étant des composés inorganiques que nous avons déterminé par TGA.

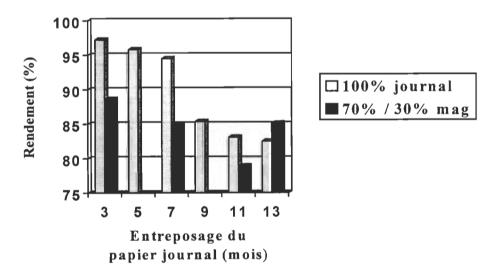


FIGURE 4.10 Effet du papier magazine et du temps d'entreposage du papier journal, sur le rendement de la pâte désencrée.

En général, la récupération des solides à la flottation provient d'une combinaison de deux mécanismes : la flottation (c'est-à-dire l'attachement entre deux substances

hydrophobes) et l'entraînement. Selon Ajersch et Pelton [54], le mécanisme principal concernant les pertes de fibres serait l'entraînement. Dans ce cas, les fibres, les fines et les autres substances solides, seraient transportées par entraînement avec les bulles d'air à l'intérieur d'un réseau interstitiel de mousse. Par ailleurs, le vieillissement naturel du papier journal augmente la quantité de mousse dans le système. En effet, les observations effectuées lors de nos expériences, révèlent une augmentation de mousse au début de la trituration et pendant la flottation. Durant l'entreposage, l'huile s'attache davantage chimiquement à la fibre et augmentent la présence de groupements carboxyliques sur le papier âgé [12]. Dans un milieu alcalin, les groupements carboxyliques sont saponifiés, cette transformation augmente la formation de mousse. Cette formation de mousse favorise alors les pertes de solide par le mécanisme d'entraînement.

Une perte non négligeable est également attribuable à l'attachement des bulles d'air à la surface des fibres. La figure 4.11 montre un schéma pour expliquer ce deuxième mécanisme. En plus de l'entraînement, les réactions chimiques au niveau des fibres changent la chimie de surface, les fibres sont normalement hydrophiles et ne flottent pas. Cependant, avec le vieillissement naturel du papier journal, il se produit un plus fort attachement de l'encre à la surface de la fibre. Ces particules d'encre sont hydrophobes avec la présence de groupements carboxyliques à la surface de la fibre ou le deviendront en présence d'ions de calcium. Cette hydrophobie favorise alors l'attachement des fibres à la surface des bulles d'air.

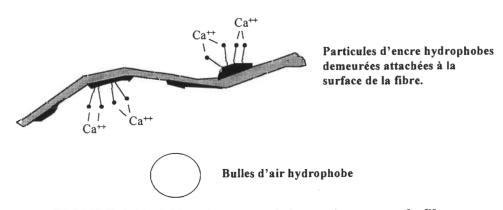


FIGURE 4.11 Mécanisme suggéré pour les pertes de fibres

La figure 4.12 montre l'influence du temps d'entreposage du papier journal sur les pertes de fibres et l'enlèvement de l'eau à la cellule de flottation. L'enlèvement de l'eau est déterminé comme suit :

Perte d'eau (%) = Mousse récupérée après flottation (g.) - rejets solides secs (g.) x 100 Quantité d'eau ajoutée à la cellule de flottation (6 500 g.)

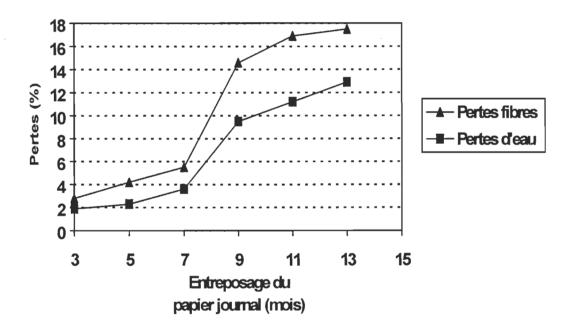


Figure 4.12 Effet du temps d'entreposage du papier journal, sur les pertes de fibres et l'enlèvement d'eau à la flottation

4.2 - Désencrage conventionnel avec la présence de zéolites

Dans la première partie de ce chapitre, nos travaux ont porté sur le désencrage conventionnel de papier âgé. La seconde partie de notre étude porte sur l'influence des zéolites dans le désencrage et plus particulièrement sur l'efficacité d'agglomération des particules d'encre inférieures à dix microns. L'emphase sera placée sur les propriétés optiques, la valeur d'ERIC, l'analyse d'image ainsi que le rendement à la flottation. Tous les résultats ainsi que tous les paramètres d'opération sont présentés dans les tableaux 4.7 à 4.16.

Tableau 4.7 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues.

Zéolites (%)	0% zéo Y Perstab DW	1,5% zéo Y Perstab DW	2,5% zéo Y Perstab DW	5,0% zéo Y Perstab DW	0% zéo Y Perstab	1,5% zéo Y Perstab					
DW DW DW DW DW DW CONDITIONS À LA TRITURATION											
Temp. Initiale (°C)	49	50	49,5	50	50	49					
Temp. finale (°C)	51	52	51	53	51	51					
Temps (min.)	20	20	20	20	20	20					
Pâte sec (g.)	750	750	750	750	750	750					
Consistance (%)	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75					
pH (initial)	11,17	11,10	11,13	11,25	10,0	8,85					
pH (final)	9,97	9,95	10,04	10,10	9,26	9,15					
NaOH (% p)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,25	0,25					
Peroxyde (% p)	1	1	1	1	1	1					
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5					
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
Dureté, ppm (CaCO ₃)	130	120	130	120	130	120					
	P	EROXYD	E RÉSIDI	ŒL							
Na-Thiosulfate (mL)	1,3	1,20	1,35	1,3	2,0	1,9					
Peroxyde résiduel (%)	0,55	0,50	0,57	0,57	0,84	0,80					
	P1	ROPRIÉTI	ÉS OPTIQ	UES							
Blancheur, % ISO	48,8	48,3	47,8	47,2	47,3	47,6					
L*	76,7	76,6	76,4	75,8	75,6	75,8					
a*	-0,91	-1,02	-1,06	-1,06	-0,69	-0,72					
b*	3,19	3,27	3,35	3,00	2,54	2,68					
ERIC, ppm	964	968	991	1070	1005	975					
		ANALYS	E D'IMAG	SE .							
Particules < 5 microns	282			290	403						
5 < Particules < 10	171			161	207						
10 < Particules < 20	87			93	119						
Particules > 20 microns	42			26	35						

Tableau 4.8 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues et flottation de la suspension.

	0% zéo Y Perstab DW	Perstab DW	Perstab DW	5,0% zéo Y Perstab DW	0% zéo Y Perstab DW	1,5% zéo Y Perstab DW			
1% NaOH 1% NaOH 1% NaOH 1% NaOH 0,25% NaOH 0,25% NaOH CONDITIONS À LA FLOTTATION									
Temp. Initiale (°C)	45	45	45	45	45	45			
Temps (min.)	11	11	11	11	11	11			
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65	65			
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
pH (initial)	9,20	9,20	9,20	9,25	8,50	8,64			
Dureté,	210	210	220	210	200	200			
ppm (CaCO ₃)									
	REJ	ETS APRÈ	S FLOTTA	TION					
Total des rejets (g.)	432	371	423	480	504	448			
Contenu solide (g.)	9,4	8,7	9,5	10,4	11,9	10,2			
Contenu solide (%)	14,5	13,4	14,6	16,0	18,3	15,7			
Contenu d'eau (g.)	423	362	414	470	492	438			
Contenu d'eau (%.)	6,5	5,6	6,4	7,2	7,6	6,7			
	P	ROPRIÉTÉ	S OPTIQU	JES					
Blancheur, % ISO	58,1	58,0	56,8	56,4	56,1	56,6			
L*	83,8	84,0	83,1	82,8	82,1	82,4			
a*	-1,21	-1,25	-1,44	-1,38	-0,95	-0,90			
b*	5,81	6,29	5,94	5,77	4,71	4,86			
ERIC (ppm)	347	323	387	411	392	360			
		ANALYSI	E D'IMAGI						
Particules < 5 microns	120			119	203				
5 < Particules < 10	54			127	105				
10 < Particules < 20	30			52	38				
Particules > 20 microns	9			12	9				
ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (TGA)									
Contenu en fibre (%)					58,7				
Contenu organique (%)					61,5				
Inorganique oxydable (%)		****			7,4				
Cendre (%)					31,1				

Tableau 4.9 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de faible charge d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues.

Zéolites (%)	2,5% zéo Y Perstab DW	5,0% zéo Y Perstab DW	0% zéo Y Perstab DW	1,5% zéo Y Perstab DW	2,5% zéo Y Perstab DW	5,0% zéo Y Perstab DW						
CONDITIONS À LA TRITURATION												
Temp. Initiale (°C)	49	50	49	49,5	49,5	50,5						
Temp. finale (°C)	51	52	51	51	531	53						
Temps (min.)	20	20	20	20	20	20						
Pâte sec (g.)	750	750	750	750	750	750						
Consistance (%)	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75						
pH (initial)	10,0	10,05	9,45	9,40	9,55	9,47						
pH (final)	9,30	9,36	8,92	8,85	9,05	8,94						
NaOH (% p)	0,25	0,25	0,1	0,1	0,1	0,1						
Peroxyde (% p)	1	1	1	1	1	1						
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5						
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5						
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5						
Dureté, ppm (CaCO ₃)	130	130	130	130	120	120						
	PERO	XYDE F	RÉSIDUEI	Ĺ								
Na-Thiosulfate (mL)	1,7	1,7	1,95	2,0	1,8	1,8						
Peroxyde résiduel (%)	0,71	0,71	0,82	0,84	0,75	0,75						
	PROPR	HÉTÉS	OPTIQUE	ES								
Blancheur, % ISO	47,2	48,2	47,1	47,0	47,5	47,3						
L*	75,5	76,2	75,3	75,3	75,6	75,4						
a*	-0,74	-0,79	-0,56	-0,52	-0,58	-0,81						
b*	2,52	2,59	2,34	2,31	2,39	2,28						
ERIC, ppm	1036	929	1000	997	986	983						
	ANALYSE D'IMAGE											
Particules < 5 microns		439										
5 < Particules < 10		266										
10 < Particules < 20		141										
Particules > 20 microns		50										

Tableau 4.10 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de faible charge d'hydroxyde de sodium dans un mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revues et flottation de la suspension.

	Perstab DW 0,25% NaOH	5,0% zéo Y Perstab DW 0,25% NaOH	0% zéo Y Perstab DW 0,10% NaOH LA FLOTT	1,5% zéo Y Perstab DW 0,10% NaOH	2,5% zéo Y Perstab DW 0,10% NaOH	5,0% zéo Y Perstab DW 0,10% NaOH
Temp. Initiale (°C)	44	45	45	45	45	45
Temps (min.)	11	11	11	11	11	11
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65	65
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
pH (initial)	8,60	8,62	8,05	8,05	8,40	8,35
Dureté,	210	210	200	210	220	220
ppm (CaCO ₃)	210	210	200	210	220	
ppin (cucc ₃)	REJ	ETS APRÈ	S FLOTTA	TION		
Total des rejets (g.)	508	550	470	478	480	548
Contenu solide (g.)	10,9	11,8	10,98	11,1	10,7	13,3
Contenu solide (%)	16,7	18,2	16,9	17,1	16,5	20,5
Contenu d'eau (g.)	497	538	465	467	469	535
Contenu d'eau (%.)	7,6	8,2	7,1	7,2	7,2	8,2
, ,	P	ROPRIÉTI	ÉS OPTIQU	ES		
Blancheur, % ISO	56,8	57,5	55,4	56,3	56,4	56,9
L*	82,5	83,0	81,4	81,9	82,0	82,3
a*	-0,97	-1,01	-0,70	-0,59	-0,72	-1,08
b*	4,77	5,00	4,22	4,40	4,65	4,38
ERIC (ppm)	365	323	410	360	350	335
		ANALYS	E D'IMAGI	E		
Particules < 5 microns	91	111	134		103	85
5 < Particules < 10	47	44	73		85	47
10 < Particules < 20	35	45	38		54	27
Particules > 20 microns	8	7	14		12	6
	L NALVSE T	HERMOG	RAVIMÉT	L RIOHE (T(ZA)	
Contenu en fibre (%)	60,6	60,1				
Contenu organique (%)	63,3	62,8				
Inorganique oxydable (%)	6,0	6,0				
Cendre (%)	30,7	31,2			2077	

Tableau 4.11 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de zéolite 4A d'un papier à 100% journal (10 mois).

Zéolites (%)	2,5% zéo 4A	5,0% zéo 4A	0% zéo Y	2,5% zéo Y	0% zéo Y	2,5% zéo Y					
					Perstab DW						
					100% journal	100% journal					
	CONDITIONS À LA TRITURATION										
Temp. Initiale (^O C)	50	50	50,5	49,5	51	51					
Temp. finale (OC)	52	52,5	53	52	53	53					
Temps (min.)	20	20	20	20	20	20					
Pâte sec (g.)	750	750	750	750	750	750					
Consistance (%)	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75					
pH (initial)	10,04	10,27	11,05	11,10	9,65	9,58					
pH (final)	9,30	9,56	9,77	9,60	9,00	8,88					
NaOH (% p)	0,25	0,25	1,0	1,0	0,25	0,25					
Peroxyde (% p)	1	1	1	11	1	1					
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5					
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
Dureté,	120	120	45	50	45	45					
ppm (CaCO ₃)											
		PEROXYD	E RÉSIDUE	L							
Na-Thiosulfate (mL)	1,7	1,6	1,3	1,3	1,75	1,7					
Peroxyde résiduel (%)	0,71	0,67	0,55	0,55	0,73	0,71					
	J	PROPRIÉTI	ÉS OPTIQU	ES							
Blancheur, % ISO	49,5	50,2	50,8	51,9	48,2	49,4					
L*	77,0	77,5	79,2	79,8	76,9	77,7					
a*	-0,69	-0,59	-1,18	-1,42	-0,84	-0,94					
b*	2,64	2,68	5,15	5,08	3,93	4,03					
ERIC, ppm	865	826	677	634	2591	2100					

Zéolite 4A: mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revue

Tableau 4.12 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y et de zéolite 4A d'un papier à 100% journal (10 mois) et flottation de la suspension.

	2,5% zéo 4A 0,25% NaOH	5,0% zéo 4A 0,25% NaOH		2,5% zéo Y Perstab DW 100% journal		2,5% zéo Y Perstab DW			
				1,0% NaOH					
CONDITIONS À LA FLOTTATION									
Temp. Initiale (°C)	45	46	46	45	45	45			
Temps (min.)	11	11	11	11	11	11			
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65	65			
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
pH (initial)	8,95	9,05	8,80	8,60	8,02	7,90			
Dureté,	200	200	210	220	220	220			
ppm (CaCO ₃)									
	REJETS APRÈS FLOTTATION								
Total des rejets (g.)	434	408	449	497	511	559			
Contenu solide (g.)	9,0	7,8	6,4	6,8	7,7	8,3			
Contenu solide (%)	13,9	12,1	9,8	10,5	11,8	12,7			
Contenu d'eau (g.)	425	400	442	490	503	551			
Contenu d'eau (%.)	6,5	6,2	6,8	7,5	7,7	8,5			
		PROPRIÉT	ÉS OPTIQU	JES					
Blancheur, % ISO	57,2	57,5	54,9	55,4	52,3	52,0			
L*	82,7	82,8	82,5	82,7	80,1	80,0			
a*	-0,75	-0,55	-1,43	-1,67	-0,95	-0,99			
b*	4,67	4,63	6,74	6,73	5,11	5,32			
ERIC (ppm)	343	342	383	362	878	824			
ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (TGA)									
Contenu en	57,7	58,9	86,9	85,9					
fibres (%)									
Contenu	61,2	62,4	92,1	91,1					
organique (%)		-							
Inorganique	5,4	3,8	0,3	0,2					
oxydable (%)	22.4	22.2	7.	0.7		_			
Cendre (%)	33,4	33,8	7,6	8,7					

Zéolite 4A : mélange de 70% papier journal (10 mois) et 30% de revue

Tableau 4.13 Trituration conventionnelle avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues.

	0% zéo Y	2,5% zéo Y	0% zéo Y	2,5% zéo Y	l			
		Perstab DW		Perstab DW				
	au	au	au	au	Perstab DW			
	triturateur	triturateur	Triturateur	triturateur	au			
	COMP	PLONG À LA		TION	triturateur			
CONDITIONS À LA TRITURATION								
Temp. Initiale (°C)	50,5	51	51	50	50			
Temp. finale (°C)	52	53	53	52	52			
Temps (min.)	20	20	20	20	20			
Pâte sec (g.)	750	750	750	750	750			
Consistance (%)	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75			
pH (initial)	11,30	11,27	9,75	9,88	11,0			
pH (final)	10,02	9,96	9,01	9,18	9,65			
NaOH (% p)	1,0	1,0	0,25	0,25	1,0			
Peroxyde (% p)	1	1	1	1	1			
Silicate (% p)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			
DTPA (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Na-Oleat, (% p)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
Dureté,	110	100	110	100	50			
ppm (CaCO ₃)								
PEROXYDE RÉSIDUEL								
Na-Thiosulfate (mL)	1,2	1,2	1,8	1,8	1,3			
Peroxyde résiduel (%)	0,50	0,50	0,75	0,75	0,55			
PROPRIÉTÉS OPTIQUES								
Blancheur, % ISO	46,8	45,6	45,4	45,5	46,6			
L*	75,2	74,4	74,0	74,0	75,6			
a*	-0,83	-0,79	-0,92	-0,70	-1,42			
b*	2,38	2,25	1,95	1,75	3,32			
ERIC, ppm	1196	1292	1290	1280	1180			

Tableau 4.14 Flottation avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues.

Zéolite à la flottation	1,0% NaOH avec 0% zéolite Y Perstab DW au triturateur 0% 2,5% 5,0% Zéo Y Zéo Y Zéo Y		1,0% NaOH avec 2,5% zéolite Y Perstab DW au triturateur 0% Zéo Y 2,5% Zéo Y				
	CONDI	TIONS À I	LA FLOTTA	ATION	_		
Temp. Initiale (°C)	45	45,5	45,5	45	45,5		
Temps (min.)	11	11	11	11	11		
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65		
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
pH (initial)	8,90	8,95	8,90	9,10	9,05		
Dureté,	210	210	210	200	210		
ppm (CaCO ₃)							
	REJE	TS APRÈS	FLOTTAT	TION			
Total des rejets (g.)	549	586	647	611	651		
Contenu solide (g.)	9,7	11,1	12,5	11,3	12,0		
Contenu solide (%)	14,9	17,1	19,2	17,4	18,5		
Contenu d'eau (g.)	539	575	635	600	639		
Contenu d'eau (%.)	8,3	8,8	9,8	9,2	9,8		
PROPRIÉTÉS OPTIQUES							
Blancheur, % ISO	54,3	55,9	56,5	53,9	54,9		
<u>L*</u>	81,0	81,6	82,1	80,6	81,0		
a*	-1,06	-1,14	-1,27	-0,90	-1,03		
b*	4,06	4,20	4,31	4,30	4,08		
ERIC (ppm)	556	510	480	576	545		

Tableau 4.15 Flottation avec l'ajout de zéolite 4A dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues.

	0,25% NaOH avec 0% zéolite Y au triturateur						
Zéolite à la flottation	0% Zéo Y Perstab DW	2,5% Zéo Y Perstab DW	5,0% Zéo Y Perstab DW	2,5% Zéo 4A	5,0% Zéo 4A	2,5% Zéo A	
	CONDIT	TIONS À L	A FLOTTA	ATION	•		
Temp. Initiale (^O C)	45	45	45,5	45	45	45	
Temps (min.)	11	11	11	11	11	11	
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65	65	
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
pH (initial)	8,20	8,30	8,44	8,70	8,90	8,55	
Dureté, ppm (CaCO ₃)	220	220	220	200	190	190	
	REJE	<u>rs après</u>	FLOTTA1	TON			
Rejets totals (g.)	687	730	705	615	657	633	
Contenu solide (g.)	11,0	11,50	12,4	9,1	9,7	9,5	
Contenu solide (%)	17,0	17,7	19,1	14,0	14,9	14,6	
Contenu d'eau (g.)	676	718	692	606	647	623	
Contenu d'eau (%.)	10,4	11,0	10,6	9,3	10,0	9,6	
	PRO	OPRIÉTÉS	S OPTIQUI	ES			
Blancheur, % ISO	52,7	53,8	54,3	52,1	52,3	51,8	
L*	79,21	79,80	80,00	78,74	78,82	78,56	
a*	-0,92	-1,10	-1,16	-0,97	-0,99	-0,95	
b*	3,20	3,16	3,01	2,97	2,86	2,92	
ERIC (ppm)	673	619	595	720	716	735	

Tableau 4.16 Trituration et flottation avec l'ajout de zéolite Y dans un mélange de 70% papier journal (13 mois) et 30% de revues.

	0,25% N	aOH avec	1,0% NaOH avec 100% Journal					
	2,5% zéolite Y	au triturateur	0% zéolite Y au triturateur					
Zéolite	0% Zéo Y	2,5% Zéo Y	0% Zéo Y	1 '	5,0% Zéo Y			
à la flottation	Perstab DW	Perstab DW	Perstab DW	Perstab DW	Perstab DW			
	CONDITIO	NS À LA FLOT	TATION					
Temp. Initiale (^O C)	45	45,5	45	45	45			
Temps (min.)	11	11	11	11	11			
Pâte sec (g.)	65	65	65	65	65			
Consistance (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0			
pH (initial)	8,40	8,45	8,70	8,75	8,73			
Dureté,	190	200	240	240	240			
ppm (CaCO ₃)								
	REJETS A	APRÈS FLOTT	ATION					
Total des rejets (g.)	642	685	792	882	1115			
Contenu solide (g.)	10,9	12,6	9,7	11,5	15,9			
Contenu solide (%)	16,8	19,3	15,0	17,7	24,4			
Contenu d'eau (g.)	631	672	782	870	1099			
Contenu d'eau (%.)	9,7	10,3	12,0	13,4	16,9			
PROPRIÉTÉS OPTIQUES								
Blancheur, % ISO	53,3	54,7	52,5	53,8	53,6			
L*	79,63	80,41	80,34	81,00	80,97			
a*	-0,79	-0,97	-1,71	-1,79	-1,89			
b*	3,34	3,27	5,45	5,20	5,32			
ERIC (ppm)	605	539	603	565	557			

4.2.1 Influence des zéolites à la trituration et à la flottation

4.2.1.1 Influence de l'hydroxyde de sodium sur l'efficacité des zéolites

L'efficacité des zéolites au triturateur est d'abord étudiée en variant la quantité d'hydroxyde au triturateur. Nous avons découvert que la soude est le paramètre ayant le plus d'influence sur l'efficacité des zéolites. La figure 4.13 illustre les résultats de blancheur obtenus pour une pâte flottée avec un mélange de revues (30%) et de papiers journaux (70%) entreposés pendant dix mois. La pâte flottée avec 1,0% de soude montre la blancheur la plus élevée. Dans les condition étudiées, la présence de zéolite Y (perstab DW) ajoutée au triturateur cause une baisse de blancheur. Par exemple, l'ajout de 5,0% de zéolite Y conduit à une diminution de blancheur d'environ 1,5 point (ISO). Ce qui nous montre que la soude affecte négativement l'efficacité de la zéolite Y (perstab DW).

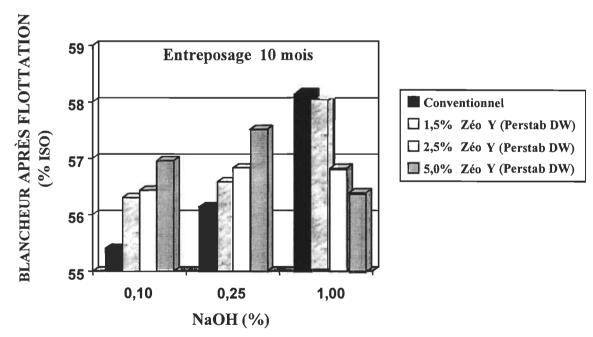


FIGURE 4.13 Influence de la soude sur la blancheur, à diverses concentrations de zéolite Y (perstab DW) ajoutée au triturateur.

Cependant, avec une diminution de soude, l'addition de zéolite Y augmente la blancheur finale de la pâte désencrée. Par exemple: l'ajout de 5,0% de zéolite Y introduit au triturateur avec 0,25% de soude, permet l'obtention d'un gain de blancheur d'environ 1,5

point (ISO). Ce résultat est très intéressant pour les usines de désencrage par flottation, puisque les zéolites peuvent selon nos résultats diminuer le coût associé aux produits chimiques. Cependant, les résultats obtenus sont environ 2 points (ISO) inférieurs à l'objectif visé de 60% ISO. Néanmoins, nous avons observé que l'ajout de zéolites pendant la trituration avait un effet positif sur le détachement de l'encre à la surface du vieux papier.

4.2.1.2 - Efficacité des zéolites à la flottation versus la trituration

Les zéolites peuvent aussi jouer un rôle important sur la blancheur lorsqu'elles sont ajoutées à l'étape de flottation. La figure 4.14 présente la blancheur en fonction de la quantité de soude pour diverses concentrations de zéolites (perstab RT), ajoutées pendant la trituration ou pendant la flottation ou lors des deux étapes.

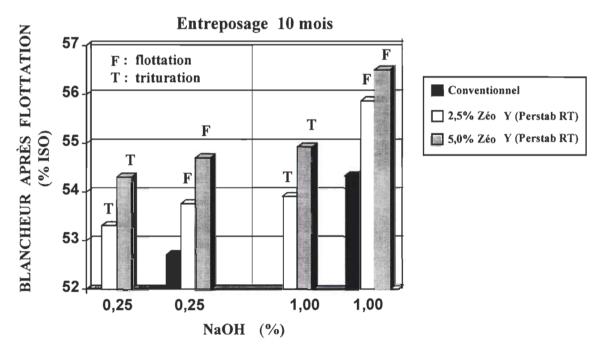


FIGURE 4.14 Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur la blancheur finale des pâtes désencrées

On remarque que la blancheur de la pâte désencrée augmente avec l'accroissement de zéolite Y. Avec 1,0% de soude au triturateur, l'ajout de 5.0% de zéolite Y juste avant la flottation, permet l'obtention d'un gain de blancheur supérieur à 2 points (ISO).

Toujours selon cette figure, on remarque qu'il est possible d'utiliser efficacement la zéolite Y à l'étape flottation, et ce, indépendamment de la quantité de soude ajoutée pendant la trituration. Tous les résultats rapportés ici proviennent d'un mélange de revues (30%) et de papiers journaux (70%) entreposés pendant treize mois. Les niveaux de blancheur plus faibles par rapport à la figure 4.13 sont sans doute due à un temps de vieillissement plus long (13 mois versus 10 mois).

La figure 4.15 présente les résultats de blancheur obtenus pour une pâte flottée avec un mélange de revues (30%) et de papiers journaux (70%) entreposés pendant treize mois. Également, sur la même figure, on peut remarquer l'influence de trois types de zéolites sur la blancheur obtenue après la flottation. De toutes les zéolites, la zéolite Y est l'agent qui produit le meilleur gain de blancheur lorsqu'elle est ajoutée à la flottation.

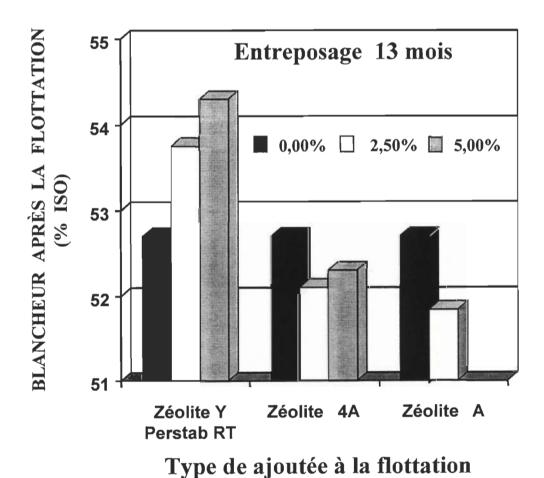


FIGURE 4.15 Blancheur en fonction du type de zéolite ajoutée à la flottation, avec 0,25% d'hydroxyde de sodium au triturateur

4.2.1.3 Hypothèse pour expliquer le fonctionnement des zéolites

Les zéolites 4A et A utilisées lors des expériences possédaient un diamètre inférieur à 5 microns, alors que le diamètre des zéolites Y (perstab DW et perstab RT) était supérieur à 10 microns. Or selon Ferguson [32], la flottation n'est efficace que dans une plage où la limite des particules se situe entre 10 et 150 µm de diamètre. De plus, comparativement aux zéolites 4A et A, la zéolite Y est formée de cages bêta de plus grands diamètres délimitant des cavités ou des "supercages" de géométrie et de dimension bien définies. Ces cavités confèrent aux zéolites Y une très grande porosité, avec des pores susceptibles d'adsorber des particules à sa surface. Il n'est donc pas surprenant de constater que la zéolite Y serait un meilleur agent adsorbant comparativement aux zéolites 4A et A.

La figure 4.16 illustre deux mécanismes pouvant expliquer l'agglomération des particules d'encre par la zéolite Y. Le CaCl₂ est ajouté à la flottation et se transforme en oléate de calcium pour former des agglomérats de particules d'encre. Ces agglomérats sont généralement constitués de particules d'encre supérieures à cinq microns. Or, lorsque le vieillissement naturel du papier journal atteint sept mois, il en résulte une plus grande quantité de particules d'encre inférieures à cinq microns pendant la trituration. Ces particules ont peu d'affinité envers les autres particules d'encre et par le fait même, sont difficilement flottables.

On estime que l'agglomération des particules d'encre se produise de deux façons. Premièrement, les zéolites Y deviennent chargées positivement en réagissant en adsorbant les ions de calcium (mécanisme 1), par la suite, l'agglomération se produit par neutralisation des charges entre les particules anioniques (particules d'encre libres ou attachées à la surface des fibres) et les particules cationiques de charge positive. Deuxièmement, les zéolites peuvent absorber les particules d'encre, et l'agglomération se réalise par neutralisation avec les ions de calcium disponibles. Enfin, l'air est insufflé à la base de la cellule afin de produire les collisions et l'adhérence nécessaire entre les agglomérats et les bulles d'air.

Il est à noter que le mécanisme réactionnel des zéolites avec les particules solides n'est pas bien défini. On ne peut donc qu'énoncer que les zéolites Y adsorbent et agglomèrent certains composés inorganiques sous certaines conditions.

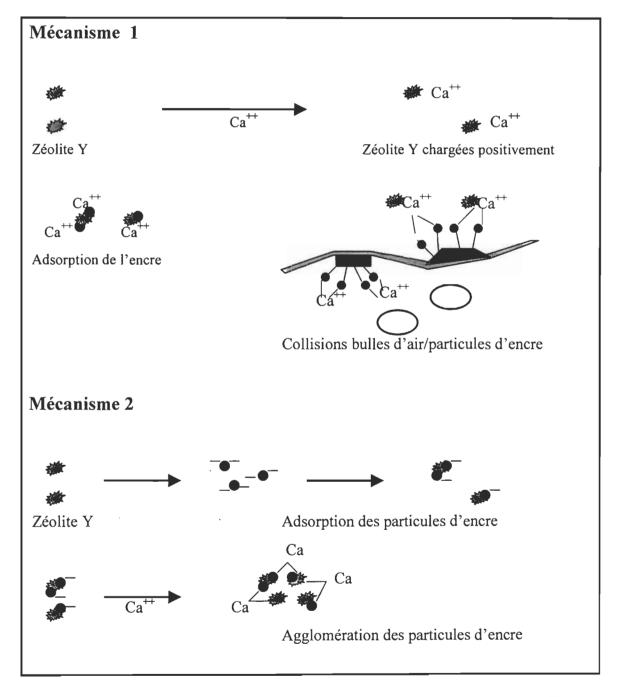


FIGURE 4.16 Mécanismes proposés pour l'agglomération des particules d'encre par la zéolite Y

4.2.1.4 - Coordonnée (b*)

La figure 4.17 présente la variation de la coordonnée b* en fonction de la quantité de soude à diverses concentrations de zéolite Y (perstab DW). On remarque que l'addition de la zéolite Y n'a pas d'influence notable sur la coordonnée de couleur b*.

Le jaunissement est plus élevé avec l'augmentation de la concentration en soude. À une alcalinité excessive, le peroxyde se décompose en générant de l'oxygène qui initie de nouveaux chromophores sur la pâte entraînant ainsi une réversion de blancheur de la pâte. Les résultats rapportés ici proviennent d'un mélange de revues (30%) et de papiers journaux (70%) entreposés pendant dix mois.

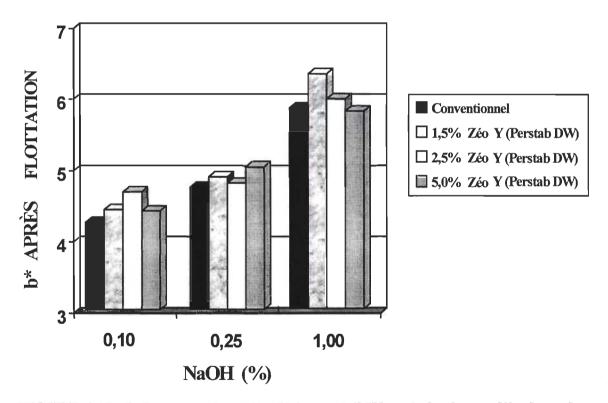


FIGURE 4.17 Influence de la zéolite Y (perstab DW) et de la charge d'hydroxyde de sodium sur la teinte jaune (b*) des pâtes désencrées

Si l'on compare nos résultats présentés à figure 4.13 (blancheur) et la figure 4.17 (jaunissement), on constate que le niveau de blancheur est fonction du jaunissement et de la présence des particules d'encre.

4.2.1.5 - ERIC

La figure 4.18 permet de constater l'influence de la zéolite Y (perstab RT) sur la dispersion et l'agglomération des particules d'encre pour un mélange de revues (30%) et de journaux (70%) entreposés pendant dix mois. À de faibles quantités en soude, (0,25% - 0,10%), la zéolite Y produit une diminution de la valeur d'ERIC. Pour des quantités supérieures, par exemple à 1,0%, la solution devient trop alcaline et la valeur d'ERIC augmente d'environ 20%. La cause de cette augmentation pourrait bien être associée à la destruction des cavités "supercages" de la zéolite Y en milieu fortement alcalin. En effet, la destruction des "supercages" pourrait occasionner la dissolution de la zéolite Y dans le triturateur. La zéolite Y agirait alors comme un agent abrasif et dispersant.

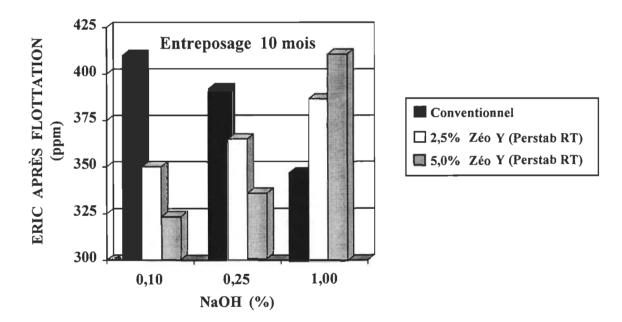


FIGURE 4.18 Influence de la soude sur la valeur d'ERIC à diverses concentrations de zéolite Y (perstab RT) ajoutée au triturateur

La figure 4.19 montre l'effet de la zéolite Y (perstab RT) sur la valeur d'ERIC après flottation pour un mélange de revues (30%) et de journaux (70%) entreposées pendant 13 mois. Dans chaque cas, la valeur d'ERIC diminue avec l'ajout de zéolite Y à la flottation. La zéolite fonctionne à un taux d'alcali faible par rapport à un désencrage conventionnel et pour des petites particules

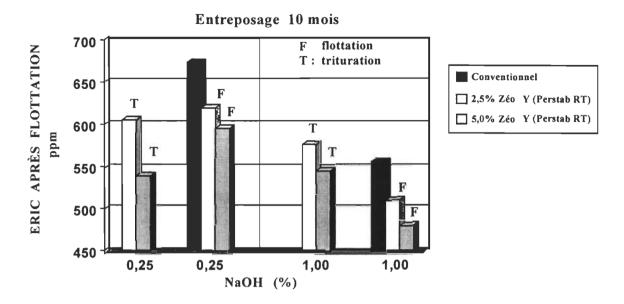


FIGURE 4.19 Influence de perstab RT et de la charge de soude sur la valeur d'ERIC des pâtes désencrées

4.2.1.6 - L'analyse d'image

Nos résultats obtenus concernant l'efficacité des zéolites sur l'enlèvement des particules d'encre sont illustrées à la figure 4.20. Les résultats de l'analyse d'image montrent deux observations intéressantes.

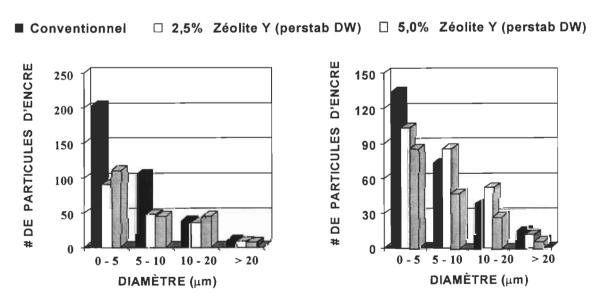


FIGURE 4.20 Nombre de particules d'encre avec perstab DW ajoutée au triturateur. À gauche avec 0,25% de soude au triturateur, à droite avec 0,10%

Premièrement, l'addition de zéolites Y (perstab DW) au triturateur entraîne une diminution des particules d'encre inférieures à cinq microns après la flottation. Par exemple: à 0,25% de soude, on remarque une diminution d'environ 50% de particules d'encre inférieures à 5 microns en présence de 2,5% zéolite Y.

La seconde observation que l'on peur retirer de la figure 4.20 est que le diamètre des particules d'encre augmente, la différence entre le nombre de particules pour une intervalle de dimension donnée diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne une dimension de 10 à 20 microns. Dans cette région, le nombre de particules d'encre pour 0, 2,5 et 5,0% de zéolite Y est sensiblement le même surtout pour une concentration de soude de 0,25%.. Ces résultats nous confirment que l'ajout de zéolite Y permet une augmentation de la blancheur, une diminution de la valeur d'ERIC ainsi qu'une diminution des particules d'encre inférieures à dix microns La présence de zéolite Y améliore donc la possibilité d'enlèvement de l'encre.

A l'échelle de laboratoire, les zéolites Y sont utilisables avec succès que pour un mélange de revues et de vieux papiers journaux ayant été entreposé pendant une période de temps supérieur à sept mois. En dessous de cette période de temps, les particules d'encre de diamètre inférieur à dix microns sont trop peu nombreuses pour permettent une utilisation efficace de la zéolite Y.

4.2.2 - Influence des zéolites sur le rendement à la flottation

La figure 4.21 montre l'effet de la concentration de la zéolite Y (perstab RT) sur le rendement. Plus la concentration de zéolite Y est élevée, plus le rendement (fibres et encre) diminue. Par exemple, l'addition de 5,0% de zéolite Y à la flottation en présence de vieux papiers journaux (100%), entraîne une baisse de rendement d'environ 10%. De plus, comme le montre la figure 4.22, plus la concentration en zéolite est élevée, plus les pertes d'eau à la flottation augmentent. Tous les résultats rapportés ici proviennent d'un mélange de revues (30%) et de papiers journaux (70%) entreposés pendant treize mois.

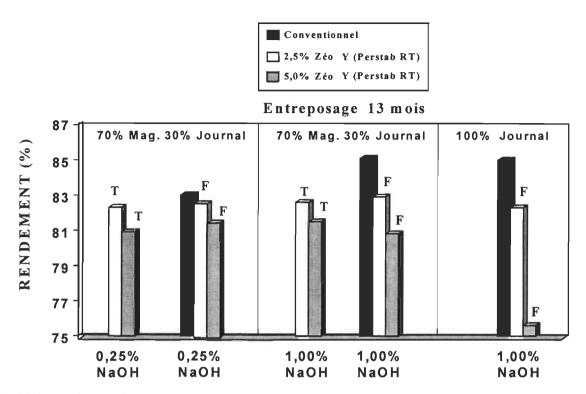


FIGURE 4.21 Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur le rendement des pâtes désencrées.

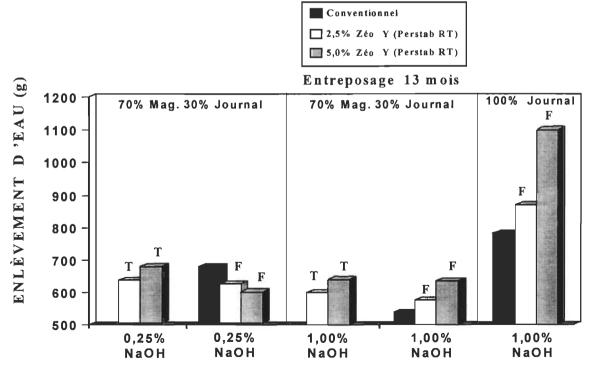


FIGURE 4.22 Influence de la zéolite Y (perstab RT) sur les pertes d'eau à la flottation

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus lors du désencrage conventionnel indiquent que le papier journal imprimé en offset entreposé pendant une période de temps inférieur à sept mois, n'a pas d'effet néfaste sur la blancheur de la pâte désencrée, à condition que le papier soit entreposé sous des conditions climatiques légères, c'est-à-dire à des températures ambiantes $(18 - 20^{\circ}\text{C})$ avec une humidité relative à 50%.

L'analyse d'image révèle que la perte de blancheur est associée en grande partie aux particules d'encre libres de diamètre inférieur à cinq microns. La teinte jaune du vieux papier journal désencré et le rendement à la flottation diminuent en fonction du temps d'entreposage.

L'addition de zéolite Y au triturateur entraîne une diminution des particules d'encre inférieures à cinq microns après la flottation.

En ce qui concerne le désencrage conventionnel avec les zéolites, on note que l'ajout des zéolites au triturateur demande une forte diminution d'alcalinité pour obtenir une bonne efficacité. Avec 4 fois moins de soude, il est possible d'obtenir une blancheur équivalente au désencrage conventionnel avec l'addition de 5,0% de zéolite Y au triturateur.

En ce qui concerne l'ajout des zéolites à la flottation, l'utilisation de 5,0% de zéolite Y permet l'obtention d'un gain de blancheur supérieur à 2 points ISO. Ainsi, il a été possible d'obtenir une blancheur équivalente à 57 points ISO avec un mélange de revues et de journaux ayant été entreposés pendant une période de 13 mois.

Cependant, on note que l'ajout de zéolite Y à la flottation ou à la trituration à tendance à causer une légère diminution du rendement.

Les zéolites ont été utilisées en laboratoire, mais aucun type n'a encore passé l'étape de la commercialisation. On remarque que les zéolites ne sont efficaces pour des vieux journaux ayant été entreposés pendant une période de temps inférieure à sept mois. Par ils sont utilisables avec succès pour des vieux journaux ayant été entreposés pendant une période de temps supérieure à sept mois. En dessous de cette période, il y a trop peu de particules d'encre inférieures à 5 microns pour permettre une bonne efficacité des zéolites.

Dans les travaux futurs, il serait souhaitable d'envisager d'autres types de zéolites de diamètre équivalent à la zéolite Y mais avec une ouverture plus grande des supercages afin de permettre une meilleure adsorption des particules. Des recherches portant sur les mécanismes réactionnels seraient aussi nécessaires afin de mieux comprendre le fonctionnement des zéolites. Enfin, l'auteur recommande d'effectuer d'autres expériences afin de trouver les paramètres de fonctionnement qui devraient permettre d'obtenir les meilleurs résultats.

CHAPITRE VI RÉFÉRENCES

- Lapointe, M., Marchildon, L., Chabot, B., "L'impact des lois sur les problèmes de pollution liés au recyclage du papier journal", Journal des pâtes et papiers, pp. 22-26, nov.-déc. (1990).
- 2. Mullinger, J., "La crise de l'entreposage des déchets donne un nouvel élan au recyclage", Journal des pâtes et papiers, pp. 13-17, jan.-fév. (1990).
- 3. Anderson, S., "The Outer Limits of Paper Recovery and Recycling", Tappi J., 80 (4); 59 (1997).
- 4. Sjöström, L., Calmell, A., "Detachement of Printing Ink from Different Types of Fibres", 3^{ième} Forum de Recherche sur le Recyclage, pp. 1-7, novembre (1995).
- 5. Westenberger, D. W., "What is the Role of Clay in Flottation Deinking", Progress in Paper Recycling, 1 (2); 84 (1992).
- 6. Rao, R., Kuys, K., Abbot, J. "The Role of Coated Paper and Fillers in Flottation Deinking of Newsprint", Progress in Paper Recycling, 5 (2); 103-111 (1996).
- 7. Turvey, R.W., "Why Do Fibres Floats?", J. Pulp Paper Sci. 19 (2): J52-56 (1991).
- 8. Borchardt, J.K., "Ink Types: The Role of Ink in Deinking", Progress in Paper Recycling, 5 (1); 81-87 (1995).
- 9. Devost, A., "L'imprimerie au Québec : son historique, ses aspects socio-économiques, ses techniques, les risques pour la santé et la sécurité, la prévention de ces risques", Montréal : Commission de la santé et de la sécurité du travail du Québec, pp. 205-222 (1982).

- 10. Shrinath, A., Szewczak, J.T., Bowen, J., "A Review of Ink-removal Techniques in Current Deinking Technology", Tappi J., pp. 85-93, July (1991).
- 11. Jordan, B., O'Neill, M., Somerville, N., "The Brightness Loss in Newsprint from Natural Aging", J. Pulp Paper Sci. 21 (1), J9-12, January (1995).
- 12. Rao, R., Kuys, K., "Deinkability of aged paper", 49th Appita Annual General Conference: Proceedings (Appita) Session 4B, Paper no 43, pp. 601-608, (1995).
- 13. Le Ny, C., Rivals, P., « Bleaching of Recyclable Household Papers to High Brightness. Latest Developments at Chapelle Darblay Paper Mill., 4^{ième} Forum de Recherche sur le Recyclage, Québec, pp. 201-206 (1995).
- 14. Castro, C., Daneault, C., Dorris, G. M., "Analysis of the Accelerated Thermal Aging of Oil Ink Vehicles using isothermal Thermogravimetry", 3^{ième} Forum de Recherche sur le Recyclage, pp. 9-16, novembre (1995).
- 15. Ferguson, L.D., "Deinking Chemistry: part 1", Tappi J., 75 (7); 75-83 (1992).
- 16. Shrinath, A., Szewczak, J. T., Bowen, I. J., "A Review of Ink-removal Techniques in Current Deinking Technology", Tappi J., 74 (7); 85-93 (1991).
- 17. Carmichael, D. L., "The Use of Hydrogen Peroxide in the De-inking of Newsprint", Pulp & Paper Can. 91 (10); T365-368 (1990).
- 18. Renders, A., "Hydrogen Peroxide and Related Chemical Additives in Deinking Processes", Pulping Conference, Boston, Vol. 1, pp. 233-248 (1992).
- 19. Luceri, J., "Sodium Silicate Deinking Effectiveness for Newsprint and Magazines", Paper Age, pp. 28, November (1995).

- 20. Ali, T., Fairbank, F., Adiwinata, J., May, M., Evans, T., "Functional and Performance Characteristics of Soluble Silicates in Deinking. Part I: Alkaline Deinking of Newsprint/Magazine", J. Pulp Paper Sci. 20 (1); J3-8 (1994).
- 21. Fairbank, M.G., Colodette, J.L., Ali, T., McLellan, F., Whiting, P., "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp: 4. The Role of Silicate as a Buffer During Peroxide Brightening", J. Pulp Paper Sci. 15 (4); J132-135 (1989).
- 22. Colodette, L., Rothenberg, S., Dence C.W., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightning of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part II: Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Sodium Silicate", J. Pulp Paper Sci. 15 (1); J3-9 (1989).
- 23. Renders, A., Chauveheid, E., Dionne, P.Y., "The Use of Chemical Additives in Deinking", Paper Technology, 37 (2); 40-47 (1996).
- 24. Michalowski, R.J., Christiansen, S.H., "New Process Allows Silicate-free Bleaching of Mechanical Pulps", Pulp & Paper, 62 (6); 76-79 (1988).
- 25. Joachimides, T., Hache M., "Bleaching Deinked Pulps", Tappi J., 74 (1); 211-216 (1991).
- 26. Lapierre, L., Bouchard, J., Berry, R.M., VanLierop, B., "Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps: An Overview", J. Pulp Paper Sci. 21 (8): J268-273, August (1995).
- 27. Bambrick, D. R., "The Effect of DTPA on Reducing Peroxide Decomposition", Tappi J., 68 (6); 96-100 (1985).
- 28. Prasakis, J., Sain, M., Daneault, C., "Metal Management Improves Peroxide Bleaching of TMP", Tappi J., 79 (10); 161-166 (1996).

- 29. Guest, D., "Efficiency Gains Which are There for the Taking", Paper Europe, pp. 29-31, Jan.-Feb. (1996).
- 30. Borchardt, J., "A Primer for Surfactants Used in Deinking", Progress in Paper Recycling", 2 (1) ;55-63 (1992).
- 31. McCormick, D., "Chemistry of Flotation and Washing for Deinking Newsprint. Part II: Particle Interations and Systems", Papermakers Conference, Seatle, pp. 141-155 (1991).
- 32. Ferguson, L.D., "Deinking Chemistry: part 2", Tappi J. 75 (8); 49-58 (1992).
- 33. Hamilton, J.F., Kocurek, J.J., "La fabrication des pâtes et papiers Les Fibres Secondaires", Traductions de Villers-Côté INC., Trois-Rivières, Québec, pp. 107 (1991).
- 34. Bhatia, S., "Zeolite Catalysis Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton (1990).
- 35. Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves: Structures Chemistry and Use", New-York: Wiley, (1973), 771 pages.
- 36. Davis. M. E., "Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 30 (8): 1675-1683 (1991).
- 37. Brochure de PQ. Coorporation Zeolites and Catalysts "New Dimensions in Zeolite Chemistry", Valley Forges, Pennsylvania 19482, USA. Tel.: 800-651-4348
- 38. Corma, A., Martinez, A., "Zeolites and Zeotypes as Catalysts", Advanced Materials, 7 (2): pp. 137-144 (1995).
- 39. Kerr. G. T., "Chemistry of Cristalline Aluminosilicate" 72 (7): 2594-2597 July (1968).

- 40. Sain, M.M., Daneault, C., "Comparaison Between Peroxide Prebleaching and Postbleaching Sequence of ONP with Alternative Chemicals: Chances and Limitations", 82st Annual Meeting CPPA, Montréal, Canada, B91-95, February (1996).
- 41. Rivard, J., Sain, M., Daneault, C., "New Alternatives to DTPA and Na-Silicate in bleaching of TMP; MS thesis work, Jossé Rivard; Concours des papiers techniques-ACPP; Trois-Rivières, Québec, 21 mars (1996).
- 42. Sisto, J.D., Jackel, M., Ishikawa, M., "Excite", Uniform Ressource Locator, http://wwww-cmrc.sri.com/CIN/MarchApril96/Article03.htm/
- 43. Sain, M., Daneault, C., "Improved Peroxide Bleaching of Deinked ONP With Zeolite Based Replacement Chemicals", Appita journal, 50 (1); 61-67 (1997).
- 44. Llenado, R.A., "The Use of Sodium Type A Zeolite in Laundry Detergeant", in Proceedings of the 6th International Zeolite Conference, (eds. D. Olson and A. Bisio, Butterworth), pp. 940-956 (1984).
- 45. Leonhardt, W., Schmidt, K., Suess, H. U., Glaum, H. "Used of Zeolites in Peroxide Bleaching of Pulp", German Patent no. DE 4118899, October (1992).
- 46. Chen, R., Daneault, C., Garceau, J.J., "Pâtes Mécaniques et Chimico-Mécaniques", Editeur: Section technique Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, Montréal, Canada, pp. 218 (1989).
- 47. Milanova, E., Dorris, G.M., "Flotation of Model Inks. Part I: Experimental Methods", J. Pulp Paper Sci. 19 (5); J194-202 (1993).
- 48. Johnson, N. I., Stephenson, H. F., "The Influence of Geometric Tolerances on 45°/0° Colorimetric Measurement", 20th Session Intern. Commission on Illumination Proceeding, Amsterdam (1983).

- 49. Scott, W. E., Trosset, S., "Properties of Paper: An Introduction", TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A., pp. 75-76 (1989).
- 50. Jordan, B.D., Popson, S.J., "Measuring the Concentration of Residual Ink Recycled Newsprint", J. Pulp and Paper Sci., 20 (6); (1994).
- 51. Carré, B., Galland, G., Vernac, Y., Suty, H., "The Effect of Hydrogen Peroxide Bleaching on Ink Detachement During Pulping and Kneading", Fourth international wastepaper technology conference, pp. 89-98, June (1995).
- 52. Letshcher, M.K., Sutman, F.J., "The Effects of Magazine and Filler on Flotation Deinking of Newsprint", J. Pulp Paper Sci. 18 (6): J225-230 (1992).
- 53. Read, B.R. "The Chemistry of Flottation Deinking", Proc. TAPPI Pulping Conf., Orlando, Vol. 2, pp. 851-856 (1991).
- 54. Ajersch, M., Pelton, R., "Mechanisms of Pulp Loss in Flotation Deinking", 3^{ième} Forum de Recherche sur le Recyclage, pp. 27-40, novembre (1995).
- 55. Sain, M., Marchildon, L., Daneault, C., "A Correlation Between Ink Separation Chemistry and Deinked Properties Affected by Micro-Ink Flotation", Progress in Paper Recycling", 5 (1); 54-64 (1995).
- 56. Baumgarten, H. I., Grossmann, J., Eigl, J., Das Papier, 42 (10A); v166- v177 (1988).