UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAÎTRISE EN PÂTES ET PAPIERS

PAR GRACIELA BEATRIZ GAVAZZO

"COMPORTEMENT DES PÂTES THERMOMÉCANIQUES, CHIMICOTHERMOMÉCANIQUES ET CHIMICOMÉCANIQUES D'ÉPINETTE NOIRE AU COURS DU RECYCLAGE"

JUIN 1995

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

<u>Avertissement</u>

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

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

À mes parents

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de maîtrise Dr. Jacques L. Valade pour ses conseils judicieux et son support constant, et à mon codirecteur Dr. Jean Paris pour sa collaboration.

Des remerciements spéciaux au Dr. Kwei N. Law et M. Robert Lanouette, qui m'ont apporté une aide très précieuse tout au cours de mon travail.

Je tiens aussi à remercier mes copains de la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université de Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée et pour le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignés, tout en particulièrement à Victor Peña, Carlos Castro, Alain Marchand et Céline Leduc.

Mes remerciements s'adressent aussi aux autorités de la "Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Argentina" et au "Programa de Investigación de Celulosa y Papel", pour avoir permis et appuyé mes études au Québec.

J'exprime enfin ma gratitude au Ministère de l'Éducation du Québec, qui au travers de l'Université de Québec à Trois-Rivières, m'a accordé des bourses d'exemption de frais majorés de scolarité pour étudiants étrangers.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	ii
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 ÉTAT DE LA SITUATION	3
2.1 Les pâtes mécaniques et recyclées au Québec et au Canada	3
2.2 L'épinette noire	6
2.3 Le recyclage et les fibres récupérées	7
2.3.1 La simulation du recyclage	8
2.3.2 Les caractéristiques des pâtes recyclées et les	
phénomènes associés	10
2.3.2.1 Le phénomène d'hornification	11
2.3.2.2 Les mesures du degré d'hornification	12
2.3.2.2.1 Module d'élasticité	12
2.3.2.2.2 Point de saturation	
de la fibre	13
2.3.2.2.3 L'indice de rétention d'eau	15
2.3.3 Propriétés des pâtes recyclées	17
CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES	26

3.1	Plan d'essais	vi 26		
3.2	Approvisionnement et préparation des copeaux			
3.3	3.3 Obtention des pâtes			
	3.3.1 Obtention des pâtes thermomécaniques et			
	chimicothermomécaniques	27		
	3.3.2 Obtention des pâtes chimicomécaniques	29		
3.4	Simulation du recyclage	32		
3.5	Evaluation des pâtes	34		
CHAPITRE	4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	36		
4.1	Propriétés des pâtes vierges	36		
4.2	Propriétés des pâtes recyclées	38		
	4.2.1 Longueur de fibres	38		
	4.2.2 Densité	41		
	4.2.3 Indice d'égouttage	42		
	4.2.4 Résistance à la traction	42		
	4.2.5 Longueur de rupture à mâchoires jointives	45		
	4.2.6 Résistance à l'éclatement	45		
	4.2.7 Résistance à la déchirure	48		
	4.2.8 L'indice de rétention d'eau	48		
	4.2.9 Propriétés optiques	53		
	4.2.10 Résultats des régressions et des analyses de variance	53		
	4.2.11 Observations microscopiques	57		
CHAPITRE	5 CONCLUSIONS	69		
BIBLIOGRA	РНІЕ	70		
ANNEXES .		75		
	A - Propriétés des pâtes thermomécaniques			
	B - Propriétés des pâtes chimicothermomécaniques			
	C - Propriétés des pâtes chimicomécaniques 90			
	D - Propriétés des pâtes chimicomécaniques 87			

- E Propriétés des pâtes chimicomécaniques 85,5
- F Rejets Pulmac
- G Travail proposé au 28° Congrès Annuel de

Cellulose et Papier, São Paulo, Brasil; 6-10 Novembre 1995

LISTE DES TABLEAUX

2.1	L'évolution de l'utilisation mondiale des pâtes à haut rendement, sur le marché et usines integrées	4
2.2	Demande estimée de papier récupéré pour la production de papier journal en Amérique du Nord	5
2.3	Caractéristiques physiques et chimiques de l'épinette noire	7
2.4	Variation de la densité de la feuille pendant le recyclage	20
2.5	Variation de la résistance à la traction pendant le recyclage	21
2.6	Variation de la résistance à l'éclatement pendant le recyclage	21
2.7	Variation de la résistance à la déchirure pendant le recyclage	23
2.8	Variation de la résistance des fibres	24
3.1	Conditions utilisées pour l'obtention des pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques	29
3.2	Normes standards utilisées	35
4.1	Propriétés des pâtes vierges	37
4.2	Résultats de l'analyse statistique	58

LISTE DE FIGURES

2.1	Composition fibreuse au Canada	3
2.2	Cycle du recyclage pour le papier journal	6
2.3	Simulation du recyclage usuel	9
2.4	Modèle de Variation de la structure de la paroi au cours de l'hornification	12
2.5	Module d'élasticité après le séchage-remouillage	14
2.6	L'effet du contenu en eau des pâtes séchées à température ambiante sur le point de saturation de la fibre après la redissolution	15
2.7	Courbe de battage typique	22
3.1	Unité pilote Sunds Defibrator	28
3.2	Lessiveur de laboratoire M&K	30
3.3	Étapes des cuissons	31
3.4	Représentation schématique de l'expérience de recyclage	33
4.1	Distribution de la longueur de fibres de la pâte PTM	39
4.2	Distribution de la longueur de fibres de la pâte PCTM	39
4.3	Distribution de la longueur de fibres de la pâte PCM90	40
4.4	Distribution de la longueur de fibres de la pâte PCM87	40
4.5	Distribution de la longueur de fibres de la pâte PCM85,5	41
4.6	Effet du recyclage sur la densité	43
4.7	Variation de la densité par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	43
4.8	Effet du recyclage sur l'ndice d'égouttage	44
4.9	Variation de l'indice d'égouttage par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	44
4.10	Effet du recyclage sur l'indice de traction	46
4,11	Variation de l'indice de traction par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	46
4.12	Effet du recyclage sur la résistance à la rupture à mâchoires jointives	47

4.13	Variation de la résistance à la rupture à mâchoires jointives par rapport à la pâte vierge	47
4.14	Effect du recyclage sur l'indice d'éclatement	49
4.15	Variation de l'indice d'éclatement rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	49
4.16	Effect du recyclage sur l'indice de déchirure	50
4.17	Variation de l'indice de déchirure par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	50
4.18	Effect du recyclage sur l'indice de rétention d'eau	52
4.19	Variation de l'indice de rétention d'eau par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	52
4.20	Effect du recyclage sur la blancheur	54
4.21	Variation de la blancheur par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	54
4.22	Effect du recyclage sur l'opacité	55
4.23	Variation de l'opacité par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	55
4.24	Effect du recyclage sur le coefficient de diffusion de la lumière	56
4.25	Variation du coefficient de diffusion de la lumière par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage	56
4.26	Pâte thermomécanique (110X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	61
4.27	Pâte thermomécanique (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	62
4.28	Pâte chimicothermomécanique (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	63
4.29	Pâte chimicomécanique 90 (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	64
4.30	Pâte chimicomécanique 87 (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	65
4.31	Pâte chimicomécanique 87 (40X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	66
4.32	Pâte chimicomécanique 85,5 (40X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)	67
4.33	Boules; (A) pâte chimicomécanique 87-5 (440X); (B) pâte chimicomécanique 85,5-5 (440X)	68

х

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

ACPP: Association Canadienne des Pâtes et Papiers

ANOVA: analyse de variance

B: boule

C: fibres coupées, extrémités sans fibrillation

Coeff.: coefficient

Conf.: "Conferences"

CSF: indice d'égouttage (ml)

diff.: diffusion

É.U.: États Unis

Éd.: édition

F: fibre

FE: fente

Fi: fibrilles

Fn: fibrillation

Ind.: indice

Inter.: International

IRE: indice de rétention d'eau

P: parenchyme

PCM: pâte chimicomécanique

PCM85,5: pâte chimicomécanique à 85,5% de rendement

PCM87: pâte chimicomécanique à 87% de rendement

PCM90 : pâte chimicomécanique à 90% de rendement

PCTM: pâte chimicothermomécanique

PMM: pâte mécanique de meule

PMMP: pâte mécanique de meule pressurisée

PMR: pâte mécanique raffinée Po: ponctuation Proc.: "Proceedings" PSF: point de saturation de la fibre PTM: pâte thermomécanique R: ruban raff.: raffinée ou raffinage Ses.: session SR: degré Shopper-Riegler Symp.: "Symposium" Tappi: Technical Association of Pulp and Paper Industry Trans.: "Transactions" VARIAT.: variation Vol.: Volume

RÉSUMÉ

L'utilisation de fibres ligneuses recyclées n'est pas une nouveauté pour les fabriques canadiennes de pâtes et papiers. Depuis 1960, la proportion de fibres recyclées utilisées dans la fabrication du papier a augmenté de façon vertigineuse, d'une part à cause des pressions des mouvements environnementaux et, d'autre part, encouragé par le récent engouement du public pour le recyclage. De plus, les exigences posées par les acheteurs étrangers pour certains produits poussent le fabricant à inclure des fibres provenant de vieux papiers dans la composition du nouveau. Ces nouvelles tendances entraînent des changements technologiques et des problèmes reliés à l'utilisation d'une matière première inhabituelle. Pour profiter au maximum des fibres recyclées, une connaissance de l'influence qu'a le recyclage sur celles-ci devient nécessaire. Jusqu'à présent, plusieurs chercheurs ont regardé quelles étaient les conséquences de la réutilisation du papier sur les fibres. Certains d'entre eux ont étudié le comportement des fibres en examinant l'essence du bois d'origine, ou bien l'influence des procédés de mise en pâte. On remarque, parmi ces derniers travaux, que les pâtes à rendement élevé ne furent guère étudiées. À l'exception de quelques références sur le comportement des pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques pendant le recyclage, la plupart des études ont été conduites sur les pâtes chimiques. Une connaissance approfondie sur une possible altération des caractéristiques des fibres des pâtes à rendement intermédiaire s'avère nécessaire. À ce propos, l'objectif de ce travail de recherche a donc été d'étudier

le comportement pendant le recyclage des pâtes thermomécaniques, chimicothermomécaniques et chimicomécaniques de l'épinette noire (Picea mariana). Les pâtes furent produites soit à l'aide des mini-lessiveurs M&K, ou avec l'unité pilote Sunds Defibrator. Cinq pâtes ont été obtenues: une pâte thermomécanique, une pâte chimicothermomécanique, et trois pâtes chimicomécaniques, à 90 %, 87 %, et 85,5 % de rendement. Le rendement des pâtes chimicomécaniques a été mesuré comme perte en poids, et le niveau de sulfonation des cinq pâtes a été évalué par titration conductimétrique. Le recyclage a été exécuté en laboratoire, en suivant les étapes de désintégration, de formation de feuilles dans une formette anglaise avec recirculation d'eau blanche, de pressage standard en deux étapes, séchage dans une atmosphère conditionnée et de trempage des feuilles dans l'eau. Ce cycle a été accompli, pour chaque pâte à l'étude, cinq fois. À chaque cycle, des échantillons de pâte humide et des feuilles ont été gardées pour évaluer les caractéristiques et propriétés de la pâte. Les essais physiques et optiques usuels, plus les mesures de rétention d'eau et de résistance intrinsèque de fibre, ont été accomplis. De plus, la détermination de la longueur de fibres et l'observation microscopique des pâtes ont été faites. Au cours des essais, on a utilisé des méthodes standardisées (TAPPI et ACPP) et des méthodes proposées par les références. Les résultats montrent pâtes thermomécanique que les et chimicothermomécanique sont les moins influencées par le recyclage. Elles augmentent leur rétention d'eau, leur résistance intrinsèque de fibre et leur déchirure, et diminuent leur coefficient de diffusion de la lumière. Ces pâtes ne varient pas significativement dans les autres propriétés. Par contre, les trois pâtes chimicomécaniques montrent une diminution dans leur capacité de liaison pendant le recyclage. Elles augmentent leur indice d'égouttage, leur résistance intrinsèque de fibre et leur coefficient de diffusion de

la lumière, mais diminuent leur densité, leur résistance à la traction, leur résistance à la déchirure, leur résistance à l'éclatement, et leur valeur de rétention d'eau. Puisque la longueur de fibres n'a pas montré de variations significatives au cours du recyclage, le comportement des pâtes a été expliqué par des changements de leur capacité de liaison, relié aux variations de la plasticité des fibres. Les analyses de régression et de variance ont confirmé l'importance du recyclage sur les diverses pâtes étudiées.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le recyclage du papier et du carton n'est pas un phénomène nouveau. Par le passé, l'industrie a essentiellement utilisé des rebuts "avant consommation", c'est-à-dire des sous-produits provenant des procédés de fabrication de papiers et cartons.

De nos jours, l'industrie se tourne davantage vers les rebuts "après consommation", que sont le papier journal, le papier fin et les magazines récupérés dans le cadre des programmes municipaux et institutionnels de recyclage.

Il y a trois raisons principales qui justifient cette tendance: (a) bénéfices économiques, (b) conservation des ressources forestières et, (c) aspects environnementaux.

L'introduction des fibres déjà utilisées dans la composition de différentes sortes de papier, en plus des raisons mentionnées ci-haut, est encouragée par les exigences des acheteurs étrangers.

On estime que l'utilisation mondiale des fibres recyclées a augmenté de 75 millions de tonnes en 1988, qu'elle augmentera de 100 millions de tonnes en 1996, et qu'elle pourrait atteindre 130 millions de tonnes vers l'année 2001 (1).

Pour l'ensemble de la production canadienne de pâtes et papiers, le pourcentage de fibres provenant de vieux papiers est graduellement passé de 4,6% en 1965 à 11,4% en 1990 (2).

D'autre part, cette augmentation dans l'utilisation de fibres recyclées par l'industrie des pâtes et papiers entraîne des changements technologiques et des problèmes reliés à des utilisations nouvelles d'une matière première.

De plus, il devient nécessaire de connaître les effets que peut avoir le recyclage sur les propriétés des fibres. Au cours des dernières années, les études portant sur les conséquences du recyclage sur les fibres ont été concentrées principalement sur le comportement des pâtes chimiques (3-15). L'utilisation de plus en plus répandue des pâtes mécaniques et des pâtes à haut rendement, a amené certains chercheurs à étudier quelques-unes d'entre elles (3, 4, 8, 16-19). Toutefois, le comportement des pâtes démontrant un rendement situé entre 55% et 93% n'a pas encore fait l'objet d'une recherche.

L'objectif poursuivi dans ce travail est l'étude du comportement des pâtes thermomécanique, chimicothermomécanique et chimicomécaniques de l'épinette noire (*Picea mariana*), tout en analysant l'influence du rendement et du niveau de sulfonation.

De nombreuses études ayant été faites sur l'épinette, cette espèce a été choisie, pour les mises en pâte, à cause de la connaissance de ses caractéristiques. Il est à noter, de plus, que cette essence représente le plus grand volume forestier au Canada parmi les résineux, 39,8% en 1992 (20).

CHAPITRE 2

ÉTAT DE LA SITUATION

2.1 Les pâtes mécaniques et recyclées au Québec et au Canada

La figure 2.1 nous démontre l'importance qu'a la production des pâtes mécaniques et des différents types de fibres recyclées dans la composition des fibres utilisées au Canada, ainsi que son développement au cours des dernières années.

La production de pâtes mécaniques, en dépit d'une diminution de 8,9 % entre 1965 et 1992, représente la production la plus importante avec 3 926 000 tonnes métriques sur 6 971 000 tonnes de pâte totale (21). Dans la même période, la production de pâte chimique diminue de 24,6%, contrairement à l'augmentation de 278 % des pâtes recyclées.



FIGURE 2.1: Composition fibreuse au Canada (20, 21)

Au niveau mondial, l'utilisation des pâtes mécaniques sur le marché et dans les usines de production de pâtes et de papiers intégrés, a évolué comme le démontré au tableau 2.1 (23). L'utilisation actuelle des pâtes mécaniques de meule (PMM) et des pâtes mécaniques raffinées (PMR) poursuit la même tendance décroissante des dernières années. Par contre, l'utilisation, entre 1979 et 1992, des pâtes mécaniques de meule pressurisées (PMMP), des pâtes thermomécaniques (PTM), des pâtes chimicothermomécaniques (PCTM), et des pâtes chimicomécaniques (PCM) a augmenté considérablement, et il est prévu qu'elle augmentera davantage.

Les chiffres de la figure 2.1 et du tableau 2.1 mettent en évidence les mouvements de l'industrie des pâtes et papiers vers des procédés moins polluants et vers une réutilisation d'un rebut: le papier.

TABLEAU 2.1L'évolution de l'utilisation mondiale des pâtes à
haut rendement, sur le marché et usines intégrées
(en 000 tonnes métriques sèches à l'air par année) (23)

	1979	1984	199 2	Tendances futures	
PMM/PMR	24 200	15 700	12 500	Diminution (marché et usines integrées)	
PMMP/PTM	4 900	10 2 00	16 400	Augmentation (usines integrées)	
РСТМ/РСМ	800	3 200	7 200	Augmentation (marché et usines integrées)	

En ce qui concerne les pâtes recyclées, le recyclage du papier est en voie de devenir partie intégrante de la production canadienne de pâtes et papiers, notamment dans le secteur du papier journal.

Avant 1990, une seule fabrique canadienne produisait du papier journal contenant des fibres recyclées à partir de vieux papier journal, alors qu'aujourd'hui on en compte au moins 20. Dans l'ensemble du Canada, le nombre d'usines de désencrage est passé de une en 1988 à 16 en 1993, ce qui porte la capacité totale de production de papier journal recyclé à quatre millions de tonnes par année (24).

L'élément clé en ce qui touche cette recrudescence, spécialement pour le papier journal, est la législation aux États-Unis (É.U.). D'après des données récentes de la "Newspaper Association of America", neufs États ont des lois qui exigeront un contenu de 40% de fibres recyclées dans la composition du papier journal d'ici l'an 2000 (25).

En somme, la consommation de fibres recyclées dans la production du papier journal au Canada augmentera de plus de 3,5 fois entre 1991 et la fin de 1995 selon la CPPA, tableau 2.2 (25).

	1991	199 2	1993	1994	1995	Changement 1991-1995
Canada	480	1 120	1 345	1 410	1 595	1 115
États-Unis	1 790	2 240	2 680	2 755	2 795	1 005
Amérique du Nord	2 270	3 360	4 025	4 165	4 390	2 120

TABLEAU 2.2: Demande estimée de papier récupéré pour la production de papier journal en Amérique du Nord, en milliers de tonnes (25)

Sachant que le Canada exporte 77.2% de son papier journal vers les É.U., et qu'une partie du papier recyclé consommé provient des Américains, nous assistons à une sorte de cycle (figure 2.2) qui met en relief l'importance de la pâte mécanique en ce qui touche la récupération et le recyclage.



FIGURE 2.2: Cycle du recyclage pour le papier journal (20, 21)

2.2 L'épinette noire

L'épinette noire (Picea mariana), dont la croissance est habituellement lente, atteint une hauteur d'environ 9 à 15 m et un diamètre de 15 à 25 cm. Il croit partout au Canada (26).

Son bois est presque blanc. Il est d'ordinaire de droit fil et de texture assez fine. Les cernes annuels et le parenchyme ne sont pas très apparents, et les canaux transversaux sont plus petits que les canaux longitudinaux (27).

Les éléments qui font de l'épinette une essence de premier choix pour la pâte mécanique sont les suivants (28): (a) degré de blancheur élevé, et bois de coeur légèrement coloré; (b) masse volumique faible (forte proportion de bois de printemps); (c) faible teneur en résine et en produits extractibles.

Les caractéristiques physiques et chimiques de l'épinette sont données dans le tableau 2.3 (23, 29).

Longueur des fibres	3,5 mm
Diamètres de fibres	25-30 μm
Épaisseur des parois du bois de printemps	2,2 μm
Densité du bois	400 kg/m ³
Cellulose	41 %
Lignine	27 %
Arabino xylane	13 %
O-Acétyl-Galactoglucomannan	18 %
Divers (pectine, amidon, cendres, etc.)	1 %
Extractibles en alcool benzène	2,2 %

TABLEAU 2.3 Caractéristiques physiques et chimiques de l'épinette noire (23, 29)

2.3 Le recyclage et les fibres récupérées

Le recyclage des papiers, ayant comme but principal la récupération des fibres comme matière première, est une vieille technologie, mais les études à ce propos n'ont commencé qu'autour des années 60 (30).

Les propriétés du papier récupéré et son potentiel de recyclage dépendent de l'histoire du papier: essence du bois et procédé de mise en pâte, comment le papier a été fabriqué et comment il a été manipulé. Les études réalisées sont principalement concentrées sur l'influence des conditions de la mise en pâte et de la mise en papier sur la qualité des fibres à mesure qu'on les réutilise. Ce sont principalement ces études que nous avons passé en revue aux sections 2.3.1, 2.3.2 et 2.3.3.

Un deuxième groupe de travaux apporte de l'information sur la possibilité de récupérer les propriétés des fibres recyclées. D'abord, Law et al. (31) ont utilisé des traitements avec du sulfite pour revaloriser les propriétés des vieux journaux, et Lumiainen (32) a utilisé le raffinage à basse consistance pour améliorer la capacité de liaison des fibres recyclées.

Scott et Abubakr (33), décrivent les travaux reliés à la méthode de séparation des pâtes recyclées en deux fractions: une fraction de fibres longues et une autre fraction de fibres courtes. Les fractions peuvent être utilisées dans différentes formes ou dans différents proportions et ce, pour en arriver à des propriétés recherchées.

Parmi les travaux sur les mélanges des pâtes vierges et des pâtes recyclées, Valade et al. (34) ont trouvé qu'un mélange de 50% de pâte kraft vierge et 50% de pâte kraft recyclée minimise la diminution des propriétés des fibres usagées.

En liaison aux travaux qui utilisent des produits chimiques concernant l'améliotation des propriétés des vieux papiers, Ferguson (35) a étudié celles utilisés en désencrage; et Minor et al. (36) ont essayé des traitements avec de l'ozone sur des journaux défibrés à l'état sec.

2.3.1 La simulation du recyclage

Dans le but d'étudier la variation des caractéristiques et des propriétés des papiers recyclés, de même que l'influence des différents facteurs, diverses techniques ont été utilisées pour simuler le procédé de réutilisation des fibres.

Les études ont principalement utilisé des équipements de laboratoire ou d'usine pilote. En dépit des différences rencontrées sur certains détails expérimentaux, qui ne permettent aucun dénominateur commun, nous assistons à l'émergence de solides tendances.

En règle générale, des procédés de recyclage se sont reproduits comme suite: la répétition des cycles trempage - désintégration - formation des feuilles - pressage - séchage. Figure 2.3.



FIGURE 2.3 Simulation du recyclage usuel

La majorité des auteurs utilisent la formette anglaise traditionnelle pour le stade de formation des feuilles (3-8, 16, 17, 37). Par contre, plusieurs autres, se sont servis de la formation sur la machine pilote (9, 18), sur papier filtre (19, 38, 39), sur un appareil Rapid-Köthen (10), ou sur la formette dynamique (5, 11, 12, 40).

Pour fabriquer du papier, de l'eau doit obligatoirement être utilisée. Au cours de cette formation, il est possible de travailler avec de l'eau fraîche ou de l'eau recyclée. Cette eau résiduelle, aussi appelée eau blanche, peut être recirculée (3, 4, 6, 13, 14, 16,

19, 20, 39) afin de retenir le matériel fin dans le papier. On remarque cependant que certains travaux ont utilisés de l'eau fraîche (16). De plus, dans le but d'exclure l'influence des fines dans les résultats, le matériel qui traverse un tamis de 150 mailles a été éliminé avant de reproduire le cycle à nouveau (8, 41).

À certaines occasions, la pâte a été battue ou raffinée avant chaque cycle, jusqu'à une valeur de drainage, de densité ou de longueur de rupture déterminées (5, 6, 10-14, 37, 40).

La désintégration des feuilles a été accomplie par des désintégrateurs de laboratoire (3, 4, 10, 12, 17, 19, 38, 39) ou par des désintégrateurs industrièles (18, 40); à température ambiante (3, 4) ou à 70-95 °C (8, 18).

Le stade de pressage des feuilles humides a été effectué dans la presse standard (3, 4); ou dans une presse de cylindre (7, 11, 12, 38-40).

La feuille a été restreinte pendant le séchage (3, 4, 11, 12, 17, 19, 38, 39) ou non (11), à une température standardisée ou ambiante (20 °C) (3, 4, 11, 16, 41) ou à des hautes températures, entre 97° et 120°C (5, 6, 11-13, 16, 17, 19, 38, 40).

En rapport avec des méthodologies particulières, des auteurs ont étudié l'effet du désencrage en additionnant de l'hydroxyde de sodium (13, 17, 18). Des lavages acides des pâtes, dans le but d'avoir des groupes acidiques sous une forme ionique, ont aussi été accomplis avant la formation des feuilles (7, 42). De plus, l'influence du calandrage a été étudiée (14).

2.3.2 Les caractéristiques des pâtes recyclées et les phénomènes associés

D'une manière générale, il a été démontré que le principal changement dans les propriétés des pâtes recyclées est la diminution de la capacité de liaison des fibres. La

réduction de cette capacité de liaison est un phénomène reconnu, et a été décrit, traditionnellement, comme "hornification irréversible".

L'hornification est la perte de gonflement de la paroi des fibres cellulosiques résultant d'un cycle de séchage-remouillage. Ce phénomène est associé à un raidissement des fibres réduisant ainsi leur capacité de faire des liaisons interfibres. Nous observons que l'hornification est une caractéristique des pâtes à bas rendement et qu'elle est principalement produite par l'extraction de l'eau des parois des fibres et non par les traitements de chauffage qui y sont associés (41).

2.3.2.1 Le phénomène d'hornification

Le mécanisme d'hornification se définit comme une augmentation du degré d'enchaînement par liaisons transversales entre les microfibrilles due aux liaisons hydrogène additionnelles qui sont produites pendant le séchage et qui demeurent intactes pendant le remouillage. Pour les pâtes à haut rendement, la présence de la lignine et des hémicelluloses entre les microfibrilles empêche la formation des liaisons hydrogène. Pour les pâtes à bas rendement, l'absence de ces matériaux permet à l'hornification de se produire.

Scallan (41, 42) à adopté le mécanisme indiqué à la figure 2.4 pour expliquer le phénomène d'hornification.

Par l'action du gonflement, on assiste à une diminution dans les liaisons hydrogène entre microfibrilles, produisant une ouverture graduelle de la structure de la paroi, qui passe de A à D.

L'arrangement C représente la structure de la paroi d'une pâte, de façon à ce que, quand elle sèche complètement, elle retourne à A. Par contre, si on la trempe de nouveau, la structure s'ouvre seulement jusqu'à B. La structure B est moins gonflée, avec des pores plus petits qu'avec l'arrangement de la pâte vierge, C.



FIGURE 2.4 Modèle de changement de la structure de la paroi au cours de l'hornification (41)

2.3.2.2 Les mesures du degré d'hornification

2.3.2.2.1 Module d'élasticité

Les pores à l'intérieur de la structure de la cellulose sont remplies avec de la lignine-hémicellulose qui forme un gel lorsque mouillée. Les liaisons transversales ont lieu à travers le gel via un mélange de liaisons hydrogène et de liaisons covalentes. La mise en pâte modifie les propriétés du gel lignine-hémicellulose et produit une réduction du module d'élasticité. Par clivage des liaisons covalentes, le module d'élasticité tombe de 10 MPa à 100 % de rendement vers 3 MPa à 65% de rendement. À mesure que le gel est enlevé, les liaisons hydrogène prédominent entre les microfibrilles. Ces liaisons hydrogène se forment davantage pendant le séchage des pâtes à bas rendement. Celles-ci sont inaccessibles à l'eau durant le remouillage, et ne peuvent pas être brisées. Dans le

cas des pâtes à haut rendement, la présence du gel lignine-hémicellulose empêche les liaisons hydrogène entre microfibrilles.

Le module d'élasticité d'une pâte à haut rendement après le séchage-remouillage change à peine, mais pour des rendements plus bas, il augmente (13, 42) tel qu'indiqué à la figure 2.5. C'est donc un indice qui suggère que le recyclage devrait causer des augmentations dans les liaisons transversales. Comme les groupes acidiques ne changent pas pendant le séchage, il est soupçonné que le mécanisme privilégié est l'augmentation des liaisons hydrogène.

Par battage, on obtient une rupture de liaisons, phénomène appelé en général "fibrillation intérieure", accompagné d'un écart de microfibrilles. Le module d'élasticité diminue avec le nombre de révolutions de battage employées, démontrant une récupération de la structure des pâtes recyclées par l'action du raffinage (12, 42).

2.3.2.2.2 Point de saturation de la fibre

Comme l'hornification altère la structure interne des fibres, Scallan et al. (41) proposent d'étudier ce phénomène par des mesures dans le point de saturation de fibre (PSF).

En utilisant la technique d'exclusion de soluté avec une molécule aussi grosse que le plus grand des pores de la paroi cellulaire, il est possible de déterminer la quantité totale d'eau dans la structure poreuse de la fibre. Cette quantité totale d'eau présente dans les pores est appelée point de saturation de la fibre (PSF). De plus, en changeant la grandeur des molécules de polymère, il est possible de déterminer la distribution des dimensions de pores dans la paroi.



FIGURE 2.5 Module d'élasticité après le séchage-remouillage (42)

Des mesures du PSF, sur les pâtes de bas rendement séchées à l'air jusqu'à différents contenus d'humidité, après sa redispersion, montrent une diminution dans le contenu en eau (41). Le PSF se maintient quand le contenu en eau de la pâte partiellement séchée est supérieur au PSF de la pâte non séchée. Cette variation s'explique par une perte irréversible du volume des pores dès que le contenu d'humidité tombe au-dessous du PSF (figure 2.6).

Ce comportement démontre que l'hornification est provoqué par une perte d'eau, et non nécessairement par un traitement avec chaleur. Cette opinion est partagée par Carlsson et al. (7), qui ont observé que l'hornification se produit aussi au cours de l'élimination d'eau par pressage humide.

En règle générale, pendant le recyclage des pâtes kraft, le point de saturation des fibres montre une grand diminution (19, 38, 41, 42). Cette diminution est moins

prononcée pour les pâtes kraft raffinées que pour les pâtes kraft non raffinées et les pâtes au sulfite raffinées (4). Les variations dans le point de saturation des fibres sont en corrélation avec les variations des propriétés physiques. La corrélation entre PSF et la longueur de rupture est élevée ($\mathbf{R} = 0,97$) pour les pâtes kraft. Néanmoins, le niveau de gonflement perdu par le séchage-remouillage d'un pâte kraft peut être récupérée par le raffinage (41).



FIGURE 2.6 L'effet du contenu en eau des pâtes séchées à température ambiante sur le point de saturation de la fibre après la redissolution (41)

Les pâtes de rendement très élevé démontrent aussi une diminution du PSF accentuée (19, 38), tandis que les pâtes thermomécaniques présentent une réduction très faible ou nulle (28, 29,37).

2.3.2.2.3 L'indice de rétention d'eau

Les parois cellulaires des fibres du bois sont essentiellement non poreuses à l'état sec, mais capables d'absorber l'eau de façon spontanée par l'augmentation de leur volume.

Ce gonflement affaiblit les liaisons internes et rend flexible toute la structure fibreuse, facilitant ainsi la séparation des fibres et leur capacité ultérieure de liaison. Pendant la mise en pâte chimique, l'élimination de la lignine de la lamelle mitoyenne donnera une structure qui sera ouverte avec facilité par battage, mais qui cicatrisera sans difficulté pendant le séchage.

L'indice de rétention d'eau (IRE), mesuré selon la quantité d'eau retenue après centrifugation d'un tampon de pâte, a été amplement utilisé comme mesure du degré de fibrillation ou de porosité interne. La diminution du IRE, observée pendant le recyclage, est due principalement à la formation de liaisons hydrogène dans les regions noncristallines de la cellulose et des hémicelluloses, mais sans cristallisation additionnelle (43). Cette dernière réflexion n'a pas toujours été partagée: une augmentation dans la cristalisation de la cellulose à été observée pour des pâtes kraft (3, 8).

Les diminutions dans la rétention d'eau sont probablement dues à un changement dans la quantité de groupes hydroxyles accessibles à l'eau, groupes qui diminuent par traitement thermique en présence d'eau. Des esters devraient se former entre les groupes hydroxyles et carboxyles, mais une diminution dans le contenu des carboxyles n'a pas été détectée, et la formation des liaison hydrogène devrait être prédominante dans la réduction de l'IRE (43). Cette observation correspond avec la faible corrélation linéaire existant entre l'IRE et le contenu en groupes carboxyliques, R = 0,85 (18), en dépit des augmentations de l'IRE et du contenu en groupes carboxyliques des pâtes traitées avec de l' hydroxyde de sodium ou des solutions acides (18, 43).

En plus de la diminution de la structure interne par augmentation des liaisons interfibrillaires, la diminution de l'IRE a été attribuée à la perte de fines et à l'emplâtre des fibrilles sur la surface des fibres pendant le séchage (17).

Après le pressage humide, l'IRE se comporte en fonction du contenu en materiel solide (7). Il diminue avec l'augmentation du pourcentage en solides. Cette diminution est plus prononcée à mesure qu'augmente le degré de raffinage des pâtes chimiques. Les

pâtes mécaniques ne montrent presque pas de diminution de l'IRE, même avec des pourcentages en solides élevés.

En ce qui concerne le comportement des différentes fractions de pâte, l'IRE de la fraction de fibres longues montre une diminution plus marquée pendant le recyclage des pâtes chimiques que l'indice de la fraction des fines (6, 15, 17). La capacité de gonflement augmente dans le cas des pâtes thermomécaniques recyclées dans l'eau et dans un milieu alcalin, avec un pourcentage près de 7,9 % et 21 %, respectivement (18).

L'IRE présente aussi une diminution pendant le recyclage d'une pâte kraft raffinée chacun des cycles (6). Par ailleurs, le raffinage permet de récupérer approximativement 20 % de la capacité de gonflement de la pâte remouillée (12). Une diminution de l'IRE a été observée tant pour la fraction des fibres que pour le fraction des fines mais, si la capacité de gonflement de la fraction de fibres peut être récupérée par raffinage, celle de la fraction de fines est impossible (15). Cette récupération de la capacité de gonflement est directement reliée au resaisissement des propriétés de résistance des feuilles causé par le raffinage.

Un autre facteur influençant la capacité de gonflement d'une pâte postérieurement à son remouillage est la façon dont les feuilles ont été séchées. Les feuilles séchées avec restriction montrent une plus grande diminution de l'indice de rétention d'eau que les feuilles séchées librement (11). Ces différences ont été associées à des déformations de la paroi cellulaire pendant le séchage restreint.

2.3.3 Propriétés des pâtes recyclées

En général, la bibliographie nous indique des pourcentages très différents en ce qui a trait à la variation des propriétés des pâtes pendant le recyclage. Parfois, ces différences peuvent être expliquées par la méthodologie employée pour recycler. Mais, malheureusement, les différentes méthodes et équipements utilisés pendant les étapes de simulation, empêchent une étude plus approfondie sur l'influence que peuvent avoir les conditions employées. Dans les tableaux 2.4 à 2.8, on peut apercevoir les phénomènes ci-haut mentionnés; cependant, les directions suivies pour les différentes sortes de pâtes sont évidentes. Ces tableaux ont été construits à l'aide des résultats numériques ou en extrapolant sur les graphiques publiés dans la bibliographie. Dans les "commentaires" des tableaux on donne l'espèce du bois utilisée et le drainage comme indice d'égouttage (CSF), quand ils ont été fournis.

La *densité* des feuilles diminue en général, pour les pâtes chimiques, sauf dans le cas de la pâte kraft non blanchie et non raffinée qui exhibe le même comportement que les pâtes mécaniques: une augmentation pendant le recyclage (tableau 2.4).

Généralement, la densité est prise comme une mesure indirecte du degré de raffinage et, en conséquence, de la capacité de liaison. Mais les pâtes kraft ayant le même degré de raffinage entre les cycles, mesurés comme CSF, montrent une diminution. Ce comportement a été attribué à une réduction de la capacité de liaisons (6). Quand les pâtes raffinées entre cycles sont comparées à égale longueur de rupture, il n'y a pas de variation de la densité entre cycles (14).

En conclusion, les fibres des pâtes chimiques raffinées recyclées deviennent raides et moins conformes, donnant des feuilles plus volumineuses et diminuant de densité.

Les pâtes kraft non raffinées, quant à elles, montrent une augmentation de la densité de la feuille, expliquée par un aplatissement des fibres et par la liaison des fines sur la surface de ces fibres (19).

Les parois riches en lignine des fibres mécaniques empêchent la récupération de la structure originale après l'écrasement mécanique subi pendant le recyclage (19). Les fibres sont plus aplaties et deviennent plus flexibles (4), mais cet écrasement se produit sans liaison trans-lumen.

Les mesures de *résistance à la traction* et de *résistance à l'éclatement* ont le même comportement, pendant les cycles, que la densité: augmentation dans le cas des pâtes chimiques, et diminution pour les pâtes mécaniques (tableaux 2.5 et 2.6).

La longueur de rupture varie selon la densité. À mesure qu'avance le recyclage, la corrélation est positive pour les pâtes mécaniques et négative pour les pâtes chimiques raffinées (14).

Puisque le raccourcissement des fibres ne s'observe pas (8, 9) pendant le recyclage sans raffinage entre cycles, la diminution de la longueur de rupture des pâtes chimiques est attribuée au phénomène d'hornification (4, 8).

La diminution de la capacité de liaison des pâtes chimiques raffinées est aussi reliée à une perte d'hémicelluloses (9). Les hémicelluloses accessibles sont dissoutes pendant le recyclage, et leur élimination empêche la récupération de la plasticité humide des fibres. L'augmentation de la longueur de rupture des pâtes kraft non raffinées s'explique par des mesures de l'indice de roulage (4). La pâte vierge est initialement bouclée. Le recyclage déplie les fibres et, à cause d'une augmentation des surfaces en contact, la capacité de liaison augmente.

D'autre part, la température et les tensions que subit la pâte PTM pendant la redispersion, enlèvent une partie de la lignine de la surface des fibres (18). Les groupes hydroxyles deviennent plus accessibles, la capacité de liaison augmente et, en conséquence, la longueur de rupture et la résistance à l'éclatement augmentent.

Le tableau 2.7 donne les variations calculées pour la *résistance à la déchirure*. La plupart des résultats obtenus font état d'une augmentation continue de la résistance à la déchirure. Cette augmentation s'explique par un durcissement de la fibre accompagné par une diminution du potentiel de liaison. Il est plus probable qu'on assistera au détachement d'une fibre de la feuille qu'à une brisure de cette même fibre.

RÉFÉRENCE	PÂTE	% VARIAT. CYCLE 1	% VARIAT. CYCLE (n)	COMMENTAIRES
6	kraft non blanchie raff.	-5	-13 (6)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 185 CSF
13	kraft non blanchie raff.	-15	-23 (4)	pin (270 CSF)
14	kraft non blanchie raff.	constant	idem (6)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 30 °SR (≈ 287 CSF)
9	kraft semi - blanchie	-7	-10 (3)	rapporté comme vol. spécif., recyclage avec machine à papier (46°SR; ≈ 275 CSF)
8	kraft	-6	-15 (5)	pin; pâte cycle zéro sans fines (680 CSF)
4	kraft blanchie raff.	-7	-12 (5)	épinette noire (246 CSF)
4	kraft blanchie raff.	-6	-8 (5)	pruche (180 CSF)
4	kraft blanchie non raff.	constant	idem (5)	épinette noire (609 CSF)
19	kraft non blanchie; non raff.	+8	+15 (3)	épinette noire (688 CSF)
14	sulfite non blanchie raff.	Approx. constant	idem (6)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 30 °SR (≈ 287 CSF)
14	sulfite blanchie raff.	Légère augmentation	idem (6)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 30 °SR (≈ 287 CSF)
4	sulfite blanchie raff.	-10	-12 (5)	épinette noire (255 CSF)
18	PTM	+7	+10 (2)	épinette noire (136 CSF)
19	PTM	+3	+14 (5)	épinette noire (83 CSF)
8	PTM	-8	-7 (5)	pin (690 CSF)
19	PTM	+15	+22 (4)	épinette noire (142 CSF)
4	PMM	+10	+11 (5)	épinette noire (222 CSF)
8	PMM	+27	+14 (5)	épinette noire (670 CSF)
4	PCTM	+14	+18 (5)	épinette noire (80 CSF)

 TABLEAU 2.4
 Variation de la densité de la feuille pendant le recyclage.

RÉFÉRENCE	PÂTE	% VARIAT. CYCLE 1	% VARIAT. CYCLE (n)	COMMENTAIRES
6	kraft non blanchie raff.	-6	-23 (4)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 185 CSF
13	kraft non blanchie raff.	- 43	-73 (4)	pin (270 CSF)
8	kraft	-4	-35 (5)	pin; pâte cycle zéro sans fines (680 CSF)
4	kraft blanchie raff.	-5	-13 (4)	épinette noire (246 CSF)
17	kraft blanchie raff.	-2	-43 (4)	70/30 feuillus/résineux (480 CSF)
4	sulfite blanchie raff.	-15	-26 (4)	épinette noire (255 CSF)
4	PMM	+6	+15 (4)	épinette noire (222 CSF)
4	PTM	+4	+11 (4)	épinette noire (83 CSF)
18	PTM	+16	+44 (2)	épinette noire (136 CSF)
4	PCTM	+14	+13 (4)	épinette noire (80 CSF)

 TABLEAU 2.5
 Variation de la résistance à la traction pendant le recyclage.

TABLEAU 2.6 Variation de la résistance à l'éclatement pendant le recyclage

RÉFÉRENCE	PÂTE	% VARIAT. CYCLE 1	% VARIAT. CYCLE (n)	COMMENTAIRES
6	kraft non blanchie raff.	-14	-19 (4)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 185 CSF
13	kraft non blanchie raff.	-35	-17 (4)	pin
4	kraft blanchie raff.	-8	-18 (4)	épinette noire (246 CSF)
4	sulfite blanchie raff.	-15	-19 (4)	épinette noire (255 CSF)
4	PMM	+2	+7 (4)	épinette noire (222 CSF)
4	PTM	+5	+18 (4)	épinette noire (83 CSF)
18	PTM	+31	+52 (2)	épinette noire (136 CSF)
4	PCTM	+7	+4 (2)	épinette noire (80 CSF)
Quelquefois, la résistance à la déchirure montre un maximum ou un minimum pendant le recyclage (4, 14). Ce comportement peut être expliqué par la courbe typique de battage d'une pâte chimique (39) (figure 2.7). Si la pâte avant le recyclage est placée à la droite du maximum de la courbe, une diminution de la capacité de liaison augmentera la résistance à la déchirure. Si au bout du recyclage, la pâte est située à gauche du maximum, on observe une diminution de la résistance à la déchirure à mesure qui diminue la capacité de liaison.



FIGURE 2.7 Courbe de battage typique (28)

Parmi les caractéristiques des fibres, la *résistance des fibres individuelles* peut être évaluée par la résistance à mâchoires jointives. En dépit des resultats démontrant qu'elle ne varie pas pendant le recyclage (4) et, en conséquence, n'influe pas dans les variations des résistances physiques, des différences importantes ont été indiquées (tableau 2.8). Le

comportement moyen de la résistance des fibres des pâtes kraft de pin et de feuillus montre 7% de diminution entre le premier et le sixième cycle (5).

RÉFÉRENCE	PÂTE	% VARIAT. CYCLE 1	% VARIAT. CYCLE ()	COMMENTAIRES	
6	kraft non blanchie raff.	+6	+13 (4)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 185 CSF	
13	kraft non blanchie raff.	+22	-12 (4)	pin (270 CSF)	
4	kraft blanchie raff.	+10	+30 (4)	épinette noire (246 CSF)	
4	sulfite blanchie raff.	+9	+15 (4)	épinette noire (255 CSF)	
4	PMM	+1	+2 (4)	épinette noire (222 CSF)	
4	PTM	0	+2 (4)	épinette noire (83 CSF)	
18	PTM	+18	+58 (2)	épinette noire (135 CSF)	
4	PCTM	-9	-7 (4)	épinette noire (80 CSF)	

 TABLEAU 2.7
 Variation de la résistance à la déchirure pendant le recyclage

Cependant, la diminution de la résistance des pâtes pendant le recyclage est attribué à la diminution de la capacité de liaison plutôt qu'à une diminution de la résistance des fibres. Cette affirmation est reliée à la variation de la relation résistance à la traction/résistance à mâchoires jointives, qui montre une diminution exponentielle avec le nombre de cycles (37).

La *longueur des fibres* ne change presque pas au cours du recyclage sans raffinage entre les cycles (4, 8, 17). Par contre, si l'eau blanche a été recirculée pendant la formation des feuilles, de faibles variations de longueur seront attribuées à une légère augmentation de la fraction de fines, formés à l'étape de désintégration et accumulés dans le papier (4). Une fois le raffinage entre les cycles accompli, la longueur moyenne des fibres diminuera, causée par un raccourcissement des fibres augmentant la fraction des fines (6, 13, 44). Les feuilles formées sans recirculation d'eau blanche montrent une légère augmentation de la longueur de fibres moyenne, causé par la perte de fines à la formation (16, 18).

RÉFÉRENCE	PÂTE	% VARIAT. CYCLE 1	% VARIAT. CYCLE (n)	COMMENTAIRES
6	kraft non blanchie raff.	-5	-13 (4)	raff. initial et entre cycles jusqu'à 185 CSF
13	kraft non blanchie raff.	-12	-17 (4)	pin (270 CSF)
17	kraft blanchie raff.	-8	+8 (4)	70/30 feuillus/résineux (480 CSF)
4	kraft blanchie raff.	constante	constante	épinette noire (246 CSF)
4	sulfite blanchie raff.	constante	constante	épinette noire (255 CSF)
4	PMM	constante	constante	épinette noire (222 CSF)
4	PTM	constante	constante	épinette noire (83 CSF)
4	PCTM	constante	constante	épinette noire (80 CSF)

TABLEAU 2.8 Variation de la résistance des fibres

Caractéristique importante mais non étudiée en profondeur, la *flexibilité des fibres*, montre des légères augmentations pour une pâte thermomécanique, tandis que celle d'une pâte kraft diminue constamment au cours du recyclage. Celle d'une pâte sulfite à haut rendement diminue beaucoup dans le premier cycle et reste constante dans les suivants (19).

Par rapport à la variation des propriétés optiques, la mesure la plus importante est celle du *coefficient de diffusion de la lumière*. Ce coefficient augmente pendant le recyclage pour les pâtes kraft (4, 8) et diminue pour les pâtes qui ont une accumulation de fines dans les feuilles (18). Les pâtes thermomécaniques, chimicothermomécaniques et

les pâtes de meule montrent une diminution, reliée à une augmentation de la conformité des fibres (4, 16).

L'opacité d'une pâte recyclée augmente avec le raffinage, inversement au comportement d'une pâte vierge, dont le coefficient de diffusion de la lumière diminue avec le degré de raffinage (6).

La *blancheur* diminue avec le recyclage, probablement dû à l'absorption du fer contenu dans l'eau (6, 18).

CHAPITRE 3

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1 Plan d'essais

Le plan d'essais se divise principalement en trois parties:

1) Obtention des pâtes.

Les expériences ont débuté avec la préparation des pâtes nécessaires pour la simulation du recyclage. Cinq sortes de pâtes ont été obtenues: une pâte thermomécanique, une pâte chimicothermomécanique, et trois pâtes chimicomécaniques.

2) Simulation du recyclage.

La simulation du recyclage a été accomplie en laboratoire, pour un total de cinq cycles pour chacune des cinq pâtes étudiées.

3) Évaluation des caractéristiques et propriétés des pâtes.

Les pâtes vierges et les pâtes provenant de chaque cycle de recyclage ont été testées avec les techniques usuelles d'essais physiques et d'essais optiques. En plus, le degré de rétention d'eau et la longueur de fibres ont été mesurées.

Des observations microscopiques des caractéristiques des pâtes ont été effectuées.

3.2 Approvisionnement et préparation des copeaux

Les copeaux d'épinette noire, provenant de la compagnie Normick Perron de La Sarre, Québec, ont été fournis par l'usine de James McLaren à Masson, Québec.

Afin de réduire les problèmes lors du raffinage, et afin d'assurer une imprégnation correcte des copeaux pendant les étapes chimiques, ils ont été classés à l'aide d'un classificateur à disques rotatifs de type Rader, modèle M-2215. Seuls les copeaux dont l'épaisseur variait entre 0,5 et 6,0 mm ont été acceptés.

Avant le raffinage, les copeaux ont été lavés afin d'éliminer toute matière étrangère solide. Le lavage consiste à tremper ces derniers dans une cuvette d'eau tiède. Le forme de la cuvette permet aux particules plus denses que le bois (par exemple; pierres, sable, etc.) de se déposer au fond pendant qu'on retire les copeaux qui flottent.

3.3 Obtention des pâtes

3.3.1 Obtention des pâtes thermomécaniques (PTM) et chimicothermomécaniques (PCTM)

Les pâtes PTM et PCTM ont été produites à l'aide de l'unité pilote Sunds Defibrator du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université de Québec à Trois-Rivières. Cette unité comprend quatre parties principales: le système d'alimentation, l'imprégnateur, le lessiveur et le raffineur (figure 3.1).

Le système d'alimentation est constitué par une vis sans fin qui dirige les copeaux vers l'imprégnateur et qui permet la compression de de ceux-ci, afin d'en extraire le maximum d'eau et d'air possibles. Dans le cas de la mise en pâte PCTM, cela permet d'améliorer l'absorption des chimiques par les copeaux dans l'imprégnateur, qui aspirent la liqueur durant la décompression. Pour l'obtention de la pâte PTM, aucune liqueur n'est employée.

Par la suite, les copeaux sont conduits par deux vis verticales vers le lessiveur, où ils sont ramollis à l'aide de la vapeur. Le temps de rétention est ajusté en réglant la vitesse de rotation de la vis de décharge du lessiveur; et la température se règle à volonté en modifiant la pression de la vapeur.



FIGURE 3.1 Unité pilote Sunds Defibrator

À la fin de l'étape d'imprégnation et de cuisson des mises en pâte PTM et PCTM, les copeaux sont dirigés par un système de vis sans fin vers le raffineur. Le raffineur, modèle CD 300, est constitué de deux disques plats, dont l'un est fixe et l'autre mobile. En périphérie des disques plats, on retrouve également deux disques coniques. L'espacement entre les disques et l'eau de dilution ajoutée entre eux se règle à volonté, et selon les propriétés recherchées des pâtes.

La première stade de raffinage s'effectue sous pression tandis que la deuxième stade est à pression atmosphérique.

L'opération en mode atmosphérique requiert l'enlevèment du conduit de retour de vapeur, de façon à permettre l'alimentation de la pâte par un entonnoir qui reçoit la pâte provenant d'un convoyeur à courroie.

Entre les deux stades de raffinage, les pâtes sont lavées et épaissies à l'aide d'une lessiveuse commerciale dont le cylindre rotatif contient un sac en tissu de coton. Cette procédure est aussi répété à la fin du deuxième raffinage. Finalement, les pâtes sont gardées au réfrigérateur jusqu'à leur utilisation. Les conditions utilisées lors des mises en pâte thermomécanique et chimicothermomécanique sont montrées au tableau 3.1.

	РТМ		РСТМ	
Produit chimique d'imprégnation	÷		2,5% Na ₂ SO ₃	
Pression lessiveur (kPa)	152		152	
Rétention lessiveur (min)	5		10	
	1 ^{ère} stade	2 ^{ème} stade	1 ^{ère} stade	2 ^{ème} stade
Eau dilution entre disques plats (L/min)	1,97	0,95	1,97	0,95
Eau dilution entre disques coniques (L/min)	0,45	0,49	0,45	0,49
Distance entre disques plats (mm)	1,0	0.6	1,0	0,3
Distance entre disques coniques (mm)	0,7	1,2	3,0	0,9
Pression de raffinage (kPa)	159	atm.	152	atm.

 TABLEAU 3.1
 Conditions utilisées pour l'obtention des pâtes thermomécaniques et chimicothermomécaniques

3.3.2 Obtention des pâtes chimicomécaniques

Une pâte chimicomécanique est produite à partir de copeaux préalablement cuits qui sont mis en pâte par raffinage sous pression atmosphérique.

Le traitement chimique avec le sulfite de sodium sert à ramollir la lignine et à faciliter la séparation des fibres et sa fibrillation au cours du raffinage. Au moyen de la sulfonation, la lignine devient plus hydrophilique et la fibre hydrate et gonfle mieux. Comme résultat, les fibres sont plus flexibles, possédant une surface spécifique majeure

et, en conséquence, avec une capacité de liaison améliorée par rapport aux fibres mécaniques pures.

La cuisson des copeaux a été accomplie en utilisant deux lessiveurs de laboratoire de six litres de capacité, type M&K, dans lesquels la liqueur recircule et passe par un échangeur de chaleur pour maintenir la température choisie (figure 3.2).



FIGURE 3.2 Lessiveur M&K

La température est réglée à l'aide d'un contrôleur de température. Ce contrôleur nous permet une opération très stable lors des paliers d'imprégnation et de cuisson.

Chaque lessiveur permet la cuisson de 750 g de copeaux secs. La liqueur de cuisson, une solution de sulfite de sodium de 50 g/l, a été ajoutée dans une proportion de liqueur à bois de 5:1.

De façon à obtenir trois pâtes chimicomécaniques de différents rendements, le temps à température maximale a été modifié. En fonction des cuissons préliminaires et des références sur le procédé, les temps et les températures maximales choisis ont été de

30 min., 60 min., 90 min. et 160 °C, respectivement. La figure 3.3 montre les étapes suivies pour la cuisson.



FIGURE 3.3 Étapes des cuissons

Le rendement de chaque cuisson a été déterminé par une perte de poids de 50 g de copeaux secs cuit dans un panier à l'intérieur du lessiveur. Ces copeaux sont lavés à la fin de la cuisson, désintégrés avec un mélangeur de laboratoire, et séchés au four à 105 °C. Le rendement se détermine comme la relation (en pourcentage) entre le poids sec des copeaux désintégrés après la cuisson et le poids sec des copeaux avant celle-ci (en ce cas, 50 g).

De façon à obtenir suffisamment de copeaux pour optimiser les conditions de raffinage, quatre cuissons identiques ont été obtenues pour chaque condition choisie.

Après chaque cuisson, un échantillon de la liqueur résiduelle a été pris pour la détermination de sulfite résiduelle.

Les copeaux lavés ont été conservés au réfrigérateur jusqu'à l'étape de raffinage.

Le raffinage a été accompli en deux ou trois stades afin d'obtenir un indice d'égouttage de ± 200 ml (méthode TAPPI T227 om-85).

Entre les stades et à la fin du raffinage, la pâte a été lavée et épaissie avec le même appareillage utilisé lors des mises en pâte PTM et PCTM. La pâte épaissie fut gardée au réfrigérateur jusqu'à son utilisation.

3.4 Simulation du recyclage

La simulation du recyclage des pâtes a été basée sur la répétition du cycle désintégration - formation - pressage - séchage - trempage des feuilles, pour chaque pâte étudiée (voir figure 3.4).

La pâte vierge, qui a été gardée épaissie, a été désintégrée à chaud (90-95 °C) pendant deux minutes à l'aide d'un désintégrateur Domtar de laboratoire, à une consistance de 1,67 %. Cette désintégration permet aussi d'enlever la latence des pâtes.

La quantité de pâte vierge désintégrée était suffisante pour assurer la continuité du recyclage jusqu'à un total de cinq cycles. La suspension de pâte a été destinée aux étapes suivantes.

Une certaine quantité de suspension de pâte a été attribuée au mesurage de l'indice d'égouttage. Une autre partie fut filtrée et gardée humide au réfrigérateur jusqu'à son utilisation pour les mesures de la longueur de fibres, du degré de rétention d'eau et des caractéristiques microscopiques.

Pour la formation des feuilles, on a utilisé une formette anglaise modifiée pour permettre la recirculation d'eau blanche. Ça nous a permis de garder les fines dans les feuilles.

Les feuilles formées de 1,2 g et un grammage standard de 60 g/m², ont été pressées dans le presse usuellement utilisée à ce but (selon norme TAPPI T205 os-88). Ensuite,

les feuilles, avec leur plaque correspondante, ont été placées entre des anneaux de séchage et entreposées jusqu'au lendemain dans une chambre à atmosphère contrôlée où la température était maintenue à 20 °C et l'humidité relative à 50%.



FIGURE 3.4 Représentation schématique de l'expérience de recyclage

Une certaine quantité de feuilles ont été gardées dans le but de les analyser, et les feuilles restantes ont été trempées dans l'eau pendant une nuit.

Ces feuilles remouillées se sont désintégrées dans le désintégrateur Domtar, dans les mêmes conditions que la pâte vierge. À ce point commence le deuxième cycle de recyclage.

Cette procédure a été suivie pour les cinq pâtes à l'étude.

3.5 Evaluation des pâtes

Une classification Bauer McNett (T233 cm-82) et un taux de sulfonation selon la méthode de Katz (45) ont été réalisés sur les pâtes vierges. Ces pâtes vierges et les pâtes

provenant de chaque cycle de recyclage ont été analysées selon les normes présentées au tableau 3.2.

De plus, on a déterminé la distribution de la longueur de fibres (appareil Kajaani FS-100) et l'indice de rétention d'eau pour toutes les pâtes.

L'indice de rétention d'eau des pâtes a été obtenu en suivant la méthode suggérée à la référence (44) en utilisant une centrifugeuse de laboratoire. Les échantillons sont constitués de 26 ml de suspension de pâte à une consistance de 0,25%. On a utilisé une vitesse de centrifugation de 2500 rpm pendant 15 min pour former les tampons de pâte sur une toile de 100 mailles. Après la centrifugation, les bouchons ont été séchés au four (105 °C) jusqu'à un poids constant.

Les études microscopiques ont été effectuées à partir de lamelles préparées selon les techniques usuelles en utilisant le colorant safranine. Un microscope Zeiss III a permis leur observation et la prise de photographies.

À l'analyse des résultats, on a utilisé la statistique comme outil pour les interpréter. Les courbes de régression proposées par le logiciel utilisé (Statgraphics 6.0) ont été utilisées. Les analyses de variance (ANOVA) des régressions significatives sont annexées.

ESSAIS	NORMES A.C.P.P	NORMES TAPPI	
Enlèvement de la latence par désintégration à chaud (Domtar)	C.8 p	-	
Concentration de la pâte	D.16	T240 om-88	
Indice d'égouttage	C.1	T227 om-85	
Classification Bauer Mc Nett	-	T233 cm-82	
Confection des feuilles	C.4	T205 os-88	
Conditions standards et atmosphère controlée	A.4	T402 os-88	
Grammage du papier	D.3	T410 om-88	
Épaisseur	D.4	T411 om-89	
Longueur de rupture	D.6 H	T494 om-88	
Indice d'éclatement	D.8	T403 om-85	
Indice de déchirure	D.9	T414 om-88	
Résistance à mâchoires jointives	-	T231 cm-85	
Blancheur ISO (Technibrite)	E -1	T452 om-87	
Opacité ISO (Technibrite)	E - 2	T425 om-86	

TABLEAU 3.2 Normes standards utilisées

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Propriétés des pâtes vierges

La nomenclature utilisée pendant toute la présentation des résultats est la suivante:

- PTM: pâte thermomécanique;
- PCTM: pâte chimicothermomécanique;
- PCM90 : pâte chimicomécanique à 90% de rendement;
- PCM87: pâte chimicomécanique à 87% de rendement;
- PCM85,5: pâte chimicomécanique à 85,5% de rendement.

Dans le tableau 4.1 on présente les propriétés des pâtes vierges. Comme la PTM n'a eu aucun traitement chimique, le léger contenu en sulfonates présent suggère la présence de ces composants dans le bois d'origine. Les valeurs similaires dans le teneur en sulfonates des PCM87 et PCM85,5 nous démontrent qu'une augmentation du temps de cuisson de 30 min. modifie très peu le rendement, sans vraiment changer le niveau de sulfonation.

En regardant les propriétés des PTM et PCTM, on remarque des résultats similaires. La PCTM, malgré le traitement chimique et la forte consommation d'énergie pendant le raffinage, présente une densité et des résistances analogues à la PTM.

D'autre part, les pâtes PCM reflètent l'influence d'un traitement chimique plus sévère, ce qui produit des fibres plus flexibles ayant une capacité de liaison augmentée; elles (les pâtes) assistent à une augmentation de leur densité, de leurs propriétés de résistance mécaniques et de leurs propriétés optiques.

	PTM	РСТМ	PCM90	PCM87	PCM85,5
Energie de raffinage (mJ/kg)	7,84	8,46	8,05	5,65	6,15
Sulfonates (%)	0,02	0,14	1,28	1,76	1,77
Indice d'égouttage (ml)	128	161	96	262	334
Indice de rétention d'eau (%)	279	248	313	276	301
Densité (g/cm ³)	0,37	0,36	0,58	0,53	0,52
Indice de traction (N.m/g)	48,36	47,11	81,33	73,19	85,11
Indice d'éclatement (kPa. m²/g)	2,86	2,85	4,33	3,99	4,87
Indice de déchirure (mN.m ² /g)	9,56	9,47	11,20	13,96	11,96
Longueur de rupture à mâchoires	9,67	10,85	13,33	12,55	13,11
jointives (km)					
Longueur de fibres (mm)	1,77	1,93	1,41	1,60	1,98
Blancheur (ISO, %)	54,6	56,5	43,1	43,0	43,4
Opacité (ISO, %)	96,3	95,1	87,1	89,0	88,2
Coefficient de diffusion de	61	58	25	27	27
la lumière (m2/kg)					
Fractions des fibres					
R14 (%)	18,3	18,7	1,4	12,3	28,4
P14/R28 (%)	21,3	22,8	37,0	21,6	22,7
P28/R48 (%)	7,2	2,7	21,6	14,6	15,1
P48/R100 (%)	15,0	12,0	17,1	26,6	14,6
P100/R200 (%)	6,4	19,8	8,0	1,2	4,7
P200 (%)	31,8	24,0	14,9	21,7	14,5

TABLEAU 4.1 Propriétés des pâtes vierges

Les propriétés de la pâte PCM90 mettent en évidence un développement plus ample des fibres, produit par une action mécanique plus intense. Cette pâte possède l'indice d'égouttage et la longueur de fibres les plus bas, de même que la valeur de rétention d'eau la plus élevée. Les valeurs de l'indice de traction et de la densité de cette pâte démontrent l'influence de la capacité de liaison des fibres plutôt que la proportion d'éléments de différentes longueurs.

Le degré de fibrillation interne et externe des fibres peut être mesuré par leur capacité de retenir l'eau. Une fibre plus gonflée, plus fibrillée, retiendra plus d'eau. De plus, elle aura une surface spécifique plus grande et augmentera sa capacité de liaison. Il est connu que des améliorations dans la capacité de liaison conduisent à des augmentations dans la densité et dans les propriétés de résistance mécanique; caractéristique qu'on observe pour les propriétés des PCM quand on les compare avec les propriétés des PTM et PCTM.

4.2 Propriétés des pâtes recyclées

En ce qui concerne les propriétés des pâtes au cours de la répétition des cycles de la simulation du recyclage, on pressente une courbe de variation pour chaque propriété. De plus, un diagramme montrant le changement qui se produit à chaque cycle par rapport à la pâte vierge, est fourni. Le changement, en pourcentage, à été calculé comme suit:

(Valeur de la propriété de la pâte vierge) - (Valeur de la propriété de la pâte recyclée)

x 100

(Valeur de la propriété de la pâte vierge)

4.2.1 Longueur de fibres

Les figures 4.1 à 4.5 donnent la distribution en poids des éléments de différentes longueurs pour les pâtes vierges et après le cinquième cycle. On peut aussi s'apercevoir que la répétition des cycles ne cause aucun effet significatif sur la longueur des fibres des pâtes. Ces résultats sont en accord aux observations des références (4, 8, 17).

Les PTM et PCM90, quant à elles, changent légèrement leur distribution de fibres. Après le cinquième cycle, le déplacement de la courbe de la PTM (figure 4.1) indique une proportion plus grande de fibres plus longues. Ces résultats suggèrent que les fibres deviennent dépliées, moins tordues, et augmentent leur longueur à cause du recyclage.



FIGURE 4.1 Distribution de la longueur de fibres de la PTM. Les chiffres qui suivent l'appellation de la pâte indiquent le nombre de cycles.



FIGURE 4.2 Distribution de la longueur de fibres de la PCTM



FIGURE 4.3 Distribution de la longueur de fibres de la PCM90



FIGURE 4.4 Distribution de la longueur de fibres de la PCM87



FIGURE 4.5 Distribution de la longueur de fibres de la PCM85,5

4.2.2 Densité

La densité de la feuille, qui varie comme le démontrent les figures 4.6 et 4.7, a un comportement pendant le recyclage qui dépend de l'état initial des fibres. La densité du papier est directement liée aux propriétés fondamentales des fibres, comme la longueur moyenne, le diamètre, la flexibilité et la surface spécifique.

En regardant l'augmentation lors du premier cycle de la densité du papier fait à partir de la PTM, on suppose un développment de la flexibilité des fibres, ce qui augmentera la surface de liaison entre elles et, en conséquence, leur capacité de liaison. Les références (4, 18, 19, et tableau 2.4) nous révèlent des augmentations plus élevées, mais celles-ci sont pour des pâtes ayant des indices d'égouttage inférieurs. Un raffinage plus intense favorise le développement de la densité.

La densité de la PCTM ne change pas au cours des cycles, mais celle des PCM diminue. Les fibres d'une PCM se caractérisent par une plus grande flexibilité que celle

d'une PTM ou PCTM; elles aplatissent pendant le séchage et ne récupèrent pas leur capacité de gonflement: le phénomène de l'hornification se produit. Associé à ce phénomène, un raidissement des fibres se produit, ce qui donnera des réseaux fibreux plus ouverts, moins denses.

4.2.3 Indice d'égouttage

L'indice d'égouttage d'une pâte est influencé par plusieurs facteurs, parmi lesquels on trouve les dimensions et la morphologie des fibres, le degré de gonflement, le pourcentage des matières fines et la flexibilité des fibres.

L'indice d'égouttage des PTM et PCTM ne montrent pas des changements significatives (figures 4.8 et 4.9). Par contre, les PCM ont une augmentation de leur indice d'égouttage, augmentation qui se montre plus importante pour le premier et le deuxième cycle des pâtes PCM87 et PCM85,5 et qui continue pendant tous les cycles étudiés pour la PCM90. Les variations pour ces pâtes sont reliées à la contraction diamétrale irréversible des parois des fibres causée par la fermeture des pores intérieures, ce qui provoque aussi une augmentation de la rigidité des fibres. Ceci explique pourquoi le réseau fibreux est plus ouvert et présente un niveau d'égouttage plus élevé. Dans le cas des PCM, la variation de l'indice d'égouttage dépend du degré de raffinage initial de la pâte. Des valeurs de changement plus négatives se produisent pour la PCM90 davantage raffinée.

4.2.4 Résistance à la traction

Les variations de l'indice de traction montrent l'influence des traitements chimiques sur les pâtes vierges, indépendamment du degré de raffinage atteint (figures 4.11 et 4.12). Les PCM qui, initialement, ont eu un traitement chimique plus sévère, diminuent leur capacité de liaison de façon appréciable, sur tout lors des trois premiers cycles. Par contre, les PTM et PCTM voient une légère augmentation de leur résistance à la traction. Comme la longueur des fibres ne change pas pendant le recyclage, ces variations sont reliées à un changement dans les surfaces en contact, dû à une augmentation (PTM et PCTM) ou à une diminution (PCM) de la flexibilité des fibres.







FIGURE 4.7 Variation de la densité par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage



FIGURE 4.9 Variation de l'indice d'égouttage par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage

NOMBRE DE CYCLES

-40

D'autre part, il faut souligner l'importance de l'état de raffinage initial dans le comportement d'une PTM. Les PTM d'épinette noire ayant des indices d'égouttage plus bas que pour notre cas (4, 18, tableau 2.5) montrent une augmentation plus importante de leur résistance à la traction.

4.2.5 Longueur de rupture à mâchoires jointives

La longueur de rupture à mâchoires jointives est une mesure de la résistance intrinsèque des fibres. Son augmentation est toujours accompagnée d'une contraction des parois des fibres, en plus d'une adhérence des fibriles sur celles-ci. La répétition des cycles de séchage-remouillage favorise le développement de la résistances des fibres pour toutes les pâtes, sauf pour la PCM90 qui ne varie pas en cours de recyclage (figures 4.12 et 4.13).

Les tendances dans les variations montrent que les pâtes ayant un niveau élevé de sulfonation ont une prédisposition à diminuer leur résistance à partir du quatrième cycle (PCM87 et PCM85,5), tandis que les pâtes moins sulfonées (PTM et PCTM) maintiennent leur résistance de fibres dès le premier ou le deuxième cycle.

La pâte PCM90 a un comportement différent, relié à son degré de raffinage élevé. Cependant, il semble aussi que les variations puissent être en relation avec le degré de traitement chimique subit pour la pâte vierge (tableau 2.8, chapitre 2).

4.2.6 Résistance à l'éclatement

Les variations observées dans la résistance à l'éclatement, exprimées comme indice d'éclatement, manifestent de l'influence de traitements chimiques plus rigoureux (figures 4.14 et 4.15). Étant donné les changements similaires au cours de la répétition des cycles, il semble que les PCM présentant un niveau de sulfonation égal ou supérieur à 1,28%, aient des capacités de liaison comparables.



FIGURE 4.10 Effet du recyclage sur l'indice de traction



FIGURE 4.11 Variation de l'indice de traction par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage



FIGURE 4.13 Variation de la résistance à la rupture à mâchoires jointives par rapport à la pâte vierge

Le comportement constant que montrent les PTM et PCTM est différent des variations positives signalées par les références (4, 18, tableau 2.6). Il semble qu'un degré de raffinage plus élevé doive influencer le développement de la résistance de ces pâtes.

D'autre part, il est reconnu qu'il y existe une relation directe entre la résistance à la traction et la résistance à l'éclatement, et on s'attendrait à des changements du même ordre pendant le recyclage. Toutefois, il faut tenir compte que les forces appliquées sur la feuille pendant l'essai d'éclatement sont dans toutes les directions, tandis que, pendant l'essai à la traction, la force est appliquée dans un seul sens. Ce fait peut expliquer les légers changements (plus négatifs) que montrent les indices d'éclatement comparativement aux indices de traction.

4.2.7 Résistance à la déchirure

Généralement, la résistance à la déchirure varie inversement à la résistance à la traction. Ce comportement s'accorde à l'observation des changements de la résistance à la déchirure des PCM, mais pas dans le cas des PTM et PCTM (figures 4.16 et 4.17).

Il faut toutefois souligner l'inter-dépendance de la résistance à la déchirure et de la résistance des fibres individuelles (à une longueur de fibres constante). L'augmentation de la résistance des fibres, observée au cours de la répétition des cycles (figure 4.13), se manifeste par les variations positives de la déchirure.

De plus, et si on se rappelle des opinions exposées au chapitre 2 (section 2.3.3), on associe une augmentation ou une réduction de la déchirure, à mesure que diminue la capacité de liaison, à l'état de raffinage initial de la pâte (tableau 2.7).

4.2.8 L'indice de rétention d'eau

Le gonflement de la paroi de la fibre, mesuré par la rétention d'eau, est directement relié au degré d'écart des fibrilles. À ce jour, la majorité des recherches indiquent une diminution de la rétention d'eau causée par le séchage (6, 7, 11, 12, 15, 17, 43). Ces



FIGURE 4.14 Effect du recyclage sur l'indice d'éclatement



FIGURE 4.15 Variation de l'indice d'éclatement rapport à la pâte vierge au cours du recyclage



FIGURE 4.16 Effect du recyclage sur l'indice de déchirure



FIGURE 4.17 Variation de l'indice de déchirure par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage

diminutions, reliées au phénomène d'hornification, démontrent une accentuation pour le cas des pâtes chimiques. Toutefois, les pâtes thermomécaniques réduisent peu leur capacité de retenir l'eau (19) et, dans un seul cas rapporté, elle augmente (18).

Au cours de ce travail, les résultats obtenus pour les PTM et PCTM sont différents de la plupart des recherches antérieures. Afin de vérifier ces résultats, des modifications à la technique utilisée, en plus de répétitions jugées nécessaires pour différents points, ont été effectuées. À la fin, les valeurs moyennes entre les répétitions ont été graphiquement représentées (figures 4.18 et 4.19).

En général, les changements qu'on observe sont directement reliés au degré de traitement chimique. Les diminutions dans la rétention d'eau des PCM démontrent qu'elles subissent le phénomène d'hornification. Les pâtes ayant subies un traitement chimique plus sévère (PCM-87 et PCM-85,5), présentent des diminutions plus grandes. Il faut souligner que la modification des groupes terminaux, à cause des traitements chimiques, favorise la formation de liaisons hydrogène plus que ne seront pas ouvertes lors du remouillage des pâtes PCM. Par contre, l'indice de rétention d'eau de la PCM-90 diminue moins, en dépit d'avoir montré un gonflement initial maximal, mesuré comme indice d'égouttage (96 ml) et indice de rétention d'eau (313 %).

Les changements dans la rétention d'eau des PTM et PCTM indiquent que ces pâtes n'ont pas subi d'hornification. On remarque la présence d'une plus grande proportion de lignine dans ces pâtes, ce qui empêche la formation des liaisons hydrogène, et, en conséquence, empêche la fermeture des pores dans la paroi cellulaire pendant le séchage.

L'augmentation de l'indice de rétention d'eau s'accompagne toujours par une augmentation de la capacité de liaison (45). Les améliorations de la densité et de la résistance à la traction de la PTM sont en accord avec l'augmentation observée de l'indice de rétention d'eau. De plus, il faut signaler la corrélation positive des indices de traction et de rétention d'eau de la PCTM ($\mathbf{R} = 0.918$). Il semble que les conditions utilisées lors la désintégration de la pâte a favorisé la rupture des liaisons, en produisant de la porosité additionnelle.



FIGURE 4.18 Effect du recyclage sur l'indice de rétention d'eau



FIGURE 4.19 Variation de l'indice de rétention d'eau par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage

4.2.9 Propriétés optiques

Les variations produites dans la blancheur, l'opacité et le coefficient de diffusion de la lumière sont présentées aux figures 4.20 à 4.25.

Les mesures de la blancheur dépendent principalement de la couleur de la pâte, et celles de l'opacité dépendent de la couleur et du nombre d'interfaces air-fibres. Pour ces raisons, les légers changements dans la blancheur et l'opacité au cours du recyclage sont probablement reliés à l'influence des ions métalliques contenus dans l'eau utilisée pendant les différentes étapes des nombreaux recyclages.

Le coefficient de diffusion de la lumière est étroitement relié à la surface non liée à l'intérieur d'une feuille de papier. La diffusion de la lumière est donc influencée par la quantité de matières fines et par la grosseur des fibres. Les fibres qui ont une tendance à s'écraser et former une feuille dense auront un contenu d'air réduit. Par conséquent, le degré de la diffusion de la lumière est réduit.

La diminution du coefficient de diffusion de la lumière observée pour les PTM et PCTM signale qu'elles deviennent plus conformes au cours du recyclage. Néamoins, il faut mentionner que la blancheur, l'opacité et le coefficient de diffusion de la lumière peuvent diminuer à cause du raffinage, ou encore, à cause de la désintégration (46). Par contre, les augmentations observées pour les PCM sont un indice que les interfaces air-fibre augmentent. Ces fibres, plus raides, donnent des réseaux fibreux plus ouverts, donc, la lumière diffuse plus.

En somme, le comportement des PTM et PCTM est en accord avec les articles de la bibliographie (4, 16), et celui des pâtes PCM ressemble aux variations que présentent les pâtes kraft (4, 8).

4.2.10 Résultats des régressions et des analyses de variance

Les résultats des ajustements significatifs à une courbe modèle entre la variation d'une propriété et le nombre de cycles (variable indépendante) sont montrés au tableau 4.2. De plus, l'analyse de variance nous donne le coefficient de variation F, ce qui



FIGURE 4.20 Effect du recyclage sur la blancheur



FIGURE 4.21 Variation de la blancheur par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage



FIGURE 4.22 Effect du recyclage sur l'opacité



FIGURE 4.23 Variation de l'opacité par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage



FIGURE 4.24 Effect du recyclage sur le coefficient de diffusion de la lumière



FIGURE 4.25 Variation du coefficient de diffusion de la lumière par rapport à la pâte vierge au cours du recyclage

démontre l'effet du nombre de cycles sur la propriété considérée. En général, les propriétés qui varient selon un modèle donné, sont affectés de façon significative par le nombre de cycles (F>Fcritique).

Les pâtes moins affectées par le recyclage sont les PTM et PCTM. La seule propriété qui varie de façon significative pour la PTM est l'indice de rétention d'eau. Ce résultat s'accorde avec l'observation visuelle des courbes: le comportement de la plupart des propriétés est constant ou varie très peu après le premier cycle. La régression positive de l'indice de rétention d'eau et de la résistance à la déchirure de la PCTM suggèrent une augmentation de leur capacité de liaison au cours des cycles.

Les coefficients de régression et de l'analyse de variance des PCM montrent que le recyclage affecte la plupart de leurs propriétés. Les trois PCM varient de façon significative leurs indices de déchirure, d'éclatement et d'égouttage. De plus, l'indice de traction des PCM87 et PCM85,5 sont sensiblement affectés par le nombre de cycles. Par contre, l'indice de traction de la PCM90 ne s'ajuste pas à un courbe modèle, en dépit des changements observés (figure 4.11), ce qui nous suggère des variations significatives.

4.2.11 Observations microscopiques

Aux figures suivantes, on peut apprécier les photographies prises pendant l'observation microscopique. La nomenclature utilisée lors de la signalisation des éléments et des caractéristiques est la suivante:


	РТ	ГМ	РСТМ		PCM-90		PCM-87		PCM-85,5	
	r	F	r	F	r	F	r	F	r	F
		(†)		(+)		(†)		(†)		(†)
Ind. rétention d'eau	0,86	10,94	0,82	7,96	-	-	-0,87	12,06	-	-
		(m)		(m)				(1)		
Ind. de déchirure	-	-	0,91	19,36	0,82	8,02	0,93	27,22	0,94	32,65
				(e)		(1)		(e)		(1)
Ind. d'éclatement	-	-	÷	-	-0,98	125,3	-0,95	35,44	-0,98	125,3
						3 (l)		(e)		3 (l)
Densité	-	-	-	-	-0,96	52,33	-0,85	10,76	-	-
						(m)		(m)		
Coeff. de diff. de la	-	-	-	-	0,95	33,99	-	-	-	-
lumière						(m)				
Ind. d'égouttage	-	-	-	-	0,99	150,4	0,91	19,00	0,92	20,72
						5 (m)		(m)		(m)
Ind. de traction	-	-	-	-	-	-	-0,93	26,55	-0,99	195,7
								(l)		0 (e)

TABLEAU 4.2 Résultats de l'analyse statistique

r critique = 0,81 (significatif à 95%)

F critique = 7,71 (significatif à 95%)

- (**♦**) : équation d'ajustement modèle
 - (l): linéaire, y = a + bx
 - (e): exponentiel, $y = \exp(a + bx)$
 - (m): multiplicative, $y = ax^{b}$

Les photographies prises des PTM, figures 4.26 (A) et 4.26 (B), montrent des fibres moins courbées après le cinquième cycle.

La pâte vierge PTM montre des extrémités de fibres bien fibrillées (Fn), figures 4.26 (A) et 4.27 (A), et cette caractéristique s'observe encore après le cinquième cycle figure 4.27(B). De plus, les fentes (FE) créées pendant le raffinage (figure 4.27 (A)) s'observent après le recyclage (figure 4.27 (B)). Les matières fines de la PTM a été constitué par des petits morceaux de fibres, par des fibrilles (Fi), des cellules de parenchyme (P) et des fragments de paroi en forme de rubans (R). Après le cinquième cycle, on aperçoit encore ces éléments, et cette remarque est valide pour toutes les pâtes étudiées.

Par rapport à la PCTM, les fibres de la PCTM-5 semblent plus aplaties qu'à l'état vierge (figures 4.28 (A) et 4.28 (B)). Une grande quantité d'éléments en forme de rubans fut observée pour ces pâtes.

L'observation microscopique de la PCM90 vierge (figure 4.29 (A)) permet d'apprécier des fibres fortement coupées (C), sans fibrillation aux extrémités. Cette particularité s'observe encore après le cinquième cycle (figure 4.4.29 (B)) où, en plus, on peut apercevoir un ruban produit par la coupure transversale de plusieurs fibres.

Les caractéristiques des PCM87 et PCM85,5 sont similaires. Les photographies des PCM87 (figures 4.30 (A) et (B)) permettent d'établir que les fentes présentes dans la pâte vierge ne sont pas visibles après le cinquième cycle. C'est encore un indice que l'hornification se produit.

Une autre observation d'importance est la formation d'agglomérats des fines à la pâte PCM87; il se forme des boules (B) qui ne s'ouvrent pas au cours du recyclage (figure 4.31 (B)). En dépit du fait qu'on n'ait pas mesuré la concentration de la suspension de pâte utilisée aux lamelles, on peut apercevoir une variation dans la quantité de fines (figures 4.31 (A) et 4.31 (B)) qui restent collées ensemble. De plus, comme indiqué aux figures 4.32 (A) et 4.32 (B), ce phénomène est plus important pour la PCM85,5. Il faut

souligner que quelques boules ont aussi été observées pour la PCM90-5, et qu'elles ont été aussi aperçues pendant le recyclage d'une PTM (16). Les figures 4.33 (A) et 4.33 (B) montrent ces boules en détail.

Les boules observées peuvent être la raison de l'élévation du contenu de bûchettes Pulmac au cours des cycles (Annexe F). De plus, les propriétés qui dépendent fortement de la quantité de fines, comme par exemple l'indice d'égouttage, pourraient être affectées par ces éléments.



FIGURE 4.26 Pâte thermomécanique (110X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.27 Pâte thermomécanique (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.28 Pâte chimicothermomécanique (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.29 Pâte chimicomécanique 90 (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.30 Pâte chimicomécanique 87 (440X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.31 Pâte chimicomécanique 87 (40X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.32 Pâte chimicomécanique 85,5 (40X), à l'état vierge (A) et après le cinquième cycle (B)



FIGURE 4.33 Boules; (A) pâte chimicomécanique 87-5 (440X); (B) pâte chimicomécanique 85,5-5 (440X)

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS

La répétition du cycle désintégration - formation - pressage - séchage améliore la résistance intrinsèque des fibres et la résistance à la déchirure des pâtes qui ont un rendement entre 94 % et 85,5 %, sans toutefois affecter la longueur des fibres.

En ce qui concerne les autres propriétés étudiées, le comportement des pâtes est associé au traitement chimique des pâtes vierges. À l'exception de l'élévation observée dans la rétention d'eau, les propriétés des PTM et PCTM ne sont pratiquement pas affectées pendant le recyclage. Les PCM, quant à elles, montrent une diminution de leur capacité de liaison.

En général, les résultats démontrent une dépendance au traitement chimique subit par les pâtes vierges; toutefois, ils sont aussi profondément influencés par la morphologie des fibres en début de recyclage. Les changements que montrent les résultats de la pâte PCM 90, la pâte qui avait le degré de raffinage initial le plus élevé, ainsi en témoignent.

En définitive, les fibres des PCM ont subi le phénomène d'hornification. Cependant, les différents degrés de raffinage des pâtes ne nous permetent pas de déterminer à quel niveau de sulfonation l'hornification commence à se produire. Des études sur l'influence du recyclage sur le comportement des PCM de différent degrés de sulfonation mais de mêmes degrés de raffinage (mesurés comme l'indice d'égouttage), sont fortement suggérées pour un avenir prochain.

BIBLIOGRAPHIE

1 - Uutela, E.; Black, N.P. - "Recycled fibre use expected to grow by 41% and reach 130 million tons yearly by 2001" - Tappi 73 (7): 50-53 (1990).

2 - "Le recyclage à la québécoise" - Le Papetier 28 (2): 3-5 (1992).

3 - Bouchard, J.; Douek, M. - "The effects of recycling on the chemical properties of pulps" - 2nd. Research Forum on Recycling, Ste. Adèle, Québec, Candada, p.23-29, (1993).

4 - Howard, R.C.; Bichard, W. - "The basic effects of recycling on pulp properties", Journal of Pulp and Paper Science 19 (2): J151-159 (1993).

5 - Ellis, R.L.; Sedlachek, K. - "Recycled vs. Virgin fiber characteristics: a comparison" - Tappi Journal 76 (2): 143-146 (1993).

6 - McKee, R.C. - "Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics" - Paper Trade Journal 155 (21): 34-49 (1971).

7 - Carlsson, G.; Lindström, T. - "Hornification of cellulose fibers during wet pressing" - Svensk Papperstidning 87 (5): R119-R125 (1984).

8 - Marton, R.; Brown, A.; Granzow, S.; Koeppicus, R.; Tomlinson, S. - "Recycling and fiber structure". - Progress in Paper Recycling, , 2 (2): 58-70 (1993).

9 - Eastwood; F.G.; Clarke, B. - "Handsheet and pilot machine recycling degradation mechanisms" - Trans. BPBIF Symp. Fiber-Water Interactions in Papermaking (Oxford), p.835-848 (1977).

10 - Colom Pastor, J.F.; Torres López, A.L.; Pastor Martínez, R.B. - "Influencia del reciclado en las propiedades del papel fabricado con pastas de eucalipto" - Pretirés VII Congres Latino-américain de Cellulose et Papier, Chap. 11, p. 134 - 141, Caracas, Venezuela, Novembre 1994.

11 - Lundberg, R.; de Ruvo, A. - "The influence of drying conditions on the recovery of swelling and strenth of recycled fibers" - Svensk Papperstidning 81 (11): 355-358 (1978).

12 - Lundberg, R.; de Ruvo, A. - "The effect of lignin removal on the recovery of mechanical properties in recycled papers" - Svensk Papperstidning 81 (8): 266-269 (1978).

13 - Horn, R.A., - "What are the effects of recycling on fiber and paper properties?" - Paper Trade Journal 24 (2): 78-82 (1975).

14 - Bovin, A.; Hartler, N., Teder, A. - "Changes in pulp quality due to repeated papermaking" - Paper Technology 14 (10): 261-264 (1973).

15 - Szwarcsztajn, E.; Przybysz, K. - "The role of pulp fractions and processing variables in recycling" - Trans. BPBIF Symp. Fiber-Water Interactions in Papermaking (Oxford), p.857-876 (1977).

16 - Houen, P.J.; Helle, T.; Johnsen, P.O. - "Effect of recycling of thermomechanical pulp on some pulp and handsheet properties" - The 18th. International Mechanical Pulping Conference 1993, Oslo, p.350-372 (1993).

17 - Klofta, J.L.; Miller, M.L. - "Effects of deinking on the recyling potential of papermaking fibres" - Pulp and Paper Canada 95 (8): 41-44 (1994).

18 - Chakravarthi, S.N.; Schroeder, L.R.; Unbehend, J.E.; Ramarao, B.V. - "Changes in thermomechanical pulp on recycling" - Progress in Paper Recycling, 4 (2): 62-75 (1995).

19 - Chatterjee, A.; Roy, D.N.; Whiting, P. - "Effect of recycling on strength, optical and surface properties of handsheets" - 78th Annual Meeting, Technical Section, CPPA, p.A277-A282 (1992).

20 - L'Association Canadienne des pâtes et papiers - "Tables de statistiques " - 54 p. (1994)

21 - L'Association des Industries Forestières du Québec - "L' industrie des pâtes et papiers"- Dépliant (1993).

23 - Sharman, P.M. - "BCTMP growth, demand to continue worlwide during futures decades" - Modern mechanical pulping in the pulp and paper industry - Chap.22, 19 p. - Éditeur K. L. Patrick, (1989).

24 - Bourdages, J.-L. - "Le recyclage du papier au Canada: une nouvelle réalité"-Catalogue du Service de recherche, 19 p., Bibliothèque du Parlement (1994).

25 - Forrest, R.D. - "The Recycling Cycle" - Canadian Papermarker, 48 (1): 63-67 (1995).

26 - Mullins, E.J.; McKnight, T.S. - "Le bois du Canada: leurs proprietés et leurs usages" - Éditions du Pelican, Environnement Canada et le Centre d'édition du gouvernement du Canada.

27 - Brown, H.P.; Panshin, A.J.; Forsaith, C.C. - "Textbook of wood Technology.
Vol.1: Structure, Identification, Defects and Uses of Commercial Woods of the United States" - Mc Graw Hill. Chap. XV, pp. 467- 470 (1949).

28 - Smook, G.A. - "Manuel du technicien et de la technicienne en Pâtes et Papiers". Ed. CEGEP de Trois-Rivières, p.61 et p. 224 (1989).

29 - Garceau, J.J. (Rédacteur) - "Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques". Section technique Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, 299 p. (1989).

30 - Howard, R.C. - "The effects of recycling on paper quality" - Journal of Pulp and Paper Science 16 (5): J143-J149 (1990).

31 - Law, K.N.; Valade, J.L.; Li, Z.J. - "Replacement of chemical pulp in newsprint by chemical treated ONP" - Progress in Paper Recycling, 4 (2): 28-35, (1995).

32 - Lumiainen, J.J. - "Refining recycled fibers: advantages and disadvantages" - Tappi Journal, 75 (8): 92-97, (1992).

33 - Scott, G.M.; Abubakr, S. - "Fractionation of secondary fiber - A review" - Progress in Paper Recycling, 3 (3): 50-59, (1994).

34 - Valade, J.L.; Law, K.N.; Peng, Y.X. - "Influence of blending virgin pulp on the papermaking potential of reslushed fibres" - Progress in Paper Recycling, 3 (2): 60-67, (1994).

35 - Ferguson, L.D. - "Multiple recycling: the impact of chemical addition on optical and physical properties" - 1991 Recycling Forum, p.57-63.

36 - Minor, J.L.; Atalla, R.H.; Harten, T.M. - "Improving interfibre bonding of recycled fibres" - Journal of Pulp and Paper Science 19 (4): J152-J155 (1993).

37 - Cildir, H.; Howarth, P. - "The effect of re-use on paper strength" - Paper Technology 13 (5): 333-335) (1972).

38 - Chatterjee, A.; Lee, J.; Roy, D.N.; Whiting, P. - "Effect of recycling on surface characteristics of paper" - International Paper Physics Conference, p.129-141 (1991).

39 - Chatterjee, A.; Teki, S.; Roy, D.N.; Whiting, P. - "Effect of recycling on tear and fracture behaviour of paper" - International Paper Physics Conference, p.143-149 (1991).

40 - Lundberg, R.; de Ruvo, A. - "The influence of defibration and beating conditions on the paper making potential of recycled paper" - Svensk Papperstidning 81 (12): 382-386 (1978). 41 - Laivins, G.V.; Scallan, A.M. - "The mechanism of hornification of wood pulps" - Proc. Oxford Conf. 1993, p.1235 (1993).

42 - Scallan, A.M.; Tigerström, A.C. - "Elasticity of the wet fibre wall: effects of pulping and recycling" - 1991 Recycling Forum, p.149-154.

43 - Matsuda, Y.; Isogai, A.; Onabe, F. - "Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets" - Journal of Pulp and Paper Science, 20 (11): J323-J327 (1994).

44 - Allender, B.M.; Waterhouse, J.F. - "Morphological factors in the refining of Eucaliptus and Pinus radiata fiber" - Proc. Inter. Conf. On Advances in Refining Technologies (Birmingham, England, 9-11 Dec. 1986), Vol. II, Ses. III, paper 8, 21p.

45 - Katz, S.; Beatson, R.P.; Scallan, A.M. - "Strong and weak acidic groups in sulfite pulps" - Svensk papperstidning 87 (6):R48-R53 (1984).

45 - Mohlin, U.-B.; Miller, J. - "Industrial refining - effects of refining conditions on fibre properties" - Proc. Third Intern. Refining Conf. (Atlanta, É.U., 19-22 Mars 1995), Vol.I, paper 4, 13 p (1995).

46 - Clark, J. D'A. - "Pulp technology end treatment for paper" - 2ème éd., Miller Freeman Publications, Inc., pp.716-742 (1985).

ANNEXE A

Propriétés des pâtes thermomécaniques

Valeur de la propriété	NOMBRE DE CYCLES							
	0	1	2	3	4	5		
Indice d'égouttage (ml)	128	116	116	127	146	130		
Valeur de rétention d'eau (%)	280	286	299	319	331	308		
Volume spécifique (cm ³ /g)	2,70	2,57	2,43	2,68	2,58	2,58		
Densité (cm3/g)	0,37	0,39	0,41	0,37	0,39	0,39		
Longueur de rupture (km)	4,93	5,23	5,40	5,01	5,20	5,44		
Indice de traction (N.m/g)	48,36	51,34	53,01	49,20	51,01	53.39		
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	2,86	2,92	2,76	2,83	2,85	2,80		
Indice de déchirure (mN.m2/g)	9,56	9,12	8,57	11,30	10,60	9,98		
Long. de rupt. à mâchoires jointives (km)	9,67	10,18	11,52	11,18	11,48	11,85		
Blancheur ISO (%)	54,6	53,6	53,4	53,6	53,2	53,3		
Opacité ISO (%)	96,3	96,3	94,9	96,6	96,8	96,1		
Coeff. de diffusion de la lumière (m2/kg)	61	59	51	59	57	56		
Longueur de fibres moyenne (mm)	1,67	1,94	1,99	1,97	1,89	1,88		

Changement (%)	NOMBRE DE								
			CY	CLES					
	0	1	2	3	4	5			
Indice d'égouttage	0	-9,2	-9,4	-1,2	14,1	1,6			
Valeur de rétention d'eau	0	2,3	7,0	14,4	18,6	10,2			
Volume spécifique	0	-4,8	-10,0	-0,7	-4,4	-4,4			
Densité	0	5,4	10,8	0,0	5,4	5,4			
Longueur de rupture	0	6,1	9,5	1,6	5,5	10,3			
Indice de traction	0	6,2	9,6	1,7	5,5	10,4			
Indice d'éclatement	0	2,1	-3,5	-1,0	-0,3	-2,1			
Indice de déchirure	0	-4,6	-10,3	18,2	10,8	4,4			
Long. de rupt. à mâchoires jointives	0	5,3	19,1	15,6	18,7	22,5			
Blancheur ISO	0	-1,8	-2,2	-1,8	-2,6	-2,4			
Opacité ISO	0	0,0	-1,5	0,3	0,5	-0,2			
Coeff. de diffusion de la lumière	0	-3,3	-16,4	-3,3	-6,6	-8,2			

ANNEXE B

Valeur de la propriété			NO (MBRE CYCLE	DE S	
	0	1	2	3	4	5
Indice d'égouttage (ml)	161	152	145	145	152	156
Valeur de rétention d'eau (%)	248	292	301	282	297	302
Volume spécifique (cm ³ /g)	2,76	2,74	2,76	2,83	2,80	2,71
Densité (cm3/g)	0,36	0,37	0,36	0,35	0,36	0,37
Longueur de rupture (km)	4,80	5,05	5,07	5,06	5,13	5,05
Indice de traction (N.m/g)	47,11	49,50	49,75	49,66	50,36	49,59
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	2,85	2,77	2,80	2,60	2,76	2,72
Indice de déchirure (mN.m2/g)	18,94	19,11	20,31	20,89	21,55	20,97
Long. de rupt. à mâchoires jointives (km)	10,85	11,93	11,87	11,56	11,87	11,68
Blancheur ISO (%)	57	55	54	55	54	54
Opacité ISO (%)	95	95	96	96	96	96
Coeff. de diffusion de la lumière (m2/kg)	58	56	56	57	57	55
Longueur de fibres moyenne (mm)	1,93	1,94	2,02	1,98	2,04	1,91

Propriétés des pâtes chimicothermomécaniques

Changement (%)	NOMBRE DE								
			(CYCLE	S				
	0	1	2	3	4	5			
Indice d'égouttage	0	-5,6	-9,9	-9,9	-5,6	-3,1			
Valeur de rétention d'eau	0	17,9	21,5	14,0	19,9	22,0			
Volume spécifique	0	-0,7	0	2,5	1,4	-1,8			
Densité	0	2,8	0	-2,8	0	2,8			
Longueur de rupture	0	5,2	5,6	5,4	6,9	5,2			
Indice de traction	0	5,2	5,6	5,4	6,9	5,2			
Indice d'éclatement	0	-2,8	-1,8	-8,8	-3,2	-4,6			
Indice de déchirure	0	0,9	7,2	10	14	11			
Long. de rupt. à mâchoires jointives	0	9,9	9,4	6,5	9,4	7,6			
Blancheur ISO	0	-2,5	-3,7	-3,2	-4,6	-4,4			
Opacité ISO	0	0,2	0,9	1,4	1,1	1,3			
Coeff. de diffusion de la lumière	0	-3,4	-3,4	-1,7	-1,7	-5,2			

ANNEXE C

Valeur de la propriété	NOMBRE DE CYCLES						
	0 1 2 3 4					5	
Indice d'égouttage (ml)	96	120	165	187	196	209	
Valeur de rétention d'eau (%)	313	322	280	304	314	270	
Volume spécifique (cm ³ /g)	1,71	1,83	1,88	1,90	1,90	1,90	
Densité (cm3/g)	0,58	0,55	0,53	0,53	0,53	0,52	
Longueur de rupture (km)	6,89	6,75	7,20	6,87	7,03	6,67	
Indice de traction (N.m/g)	81,33	76,97	70,63	67,36	68,96	65,43	
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	4,33	3,85	3,69	3,23	3,31	3,06	
Indice de déchirure (mN.m2/g)	11	13	13	15	14	14	
Long. de rupt. à mâchoires jointives (km)	13,33	13,33	13,64	13,64	13,06	13,53	
Blancheur ISO (%)	43	44	44	45	44	44	
Opacité ISO (%)	87	91	92	91	92	93	
Coeff. de diffusion de la lumière (m2/kg)	25	29	31	31	31	32	
Longueur de fibres moyenne (mm)	1,65	1,44	1,45	1,46	1,41	1,41	

Propriétés des pâtes chimicomécaniques 90

Changement (%)	NOMBRE DE CYCLES								
	0	1	2	3	4	5			
Indice d'égouttage	0	25	72	95	104	118			
Valeur de rétention d'eau	0	2,8	-10,5	-2,9	0,1	-13,9			
Volume spécifique	0	7	9,9	11	11	11			
Densité	0	-5,2	-8,6	-8,6	-8,6	-10			
Longueur de rupture	0	-2	4,5	-0,3	2	-3,2			
Indice de traction	0	-5,4	-13,2	-17,2	-15,2	-19,5			
Indice d'éclatement	0	-11	-15	-25	-24	-29			
Indice de déchirure	0	19	16	32	29	27			
Long. de rupt. à mâchoires jointives	0	0,0	2,3	0,1	-2,0	1,5			
Blancheur ISO	0	1,2	2,1	3,2	1,9	2,8			
Opacité ISO	0	4,5	5,2	4,8	5,2	6,2			
Coeff. de diffusion de la lumière	0	16	24	24	24	28			

ANNEXE D

Propriétés des pâtes chimicomécaniques 87

Valeur de la propriété	NOMBRE DE CYCLES						
	0	1	2	3	4	5	
Indice d'égouttage (ml)	262	407	414	428	441	457	
Valeur de rétention d'eau (%)	276	253	243	256	242	205	
Volume spécifique (cm ³ /g)	1,88	2,05	2,11	2,15	2,15	2,09	
Densité (cm3/g)	0,53	0,49	0,47	0,46	0,46	0,48	
Longueur de rupture (km)	7,46	6,91	6,42	5,89	5,65	5,86	
Indice de traction (N.m/g)	73,19	67,76	62,96	57,81	55,45	57,51	
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	3,99	3,49	3,2	2,93	2,66	2,79	
Indice de déchirure (mN.m2/g)	14	14,2	15,2	15	16,4	16,2	
Long. de rupt. à mâchoires jointives (km)	12,55	13,01	14,56	14,23	13,89	13,17	
Blancheur ISO (%)	43	44,4	43,7	44,1	44	43,5	
Opacité ISO (%)	89	90,8	92	91,6	92,1	91,4	
Coeff. de diffusion de la lumière (m2/kg)	27	31	31	31	32	30	
Longueur de fibres moyenne (mm)	1,60	1,68	1,62	1,67	1,63	1,68	

Changement (%)	NOMBRE DE							
				CYCLE	ES			
	0	1	2	3	4	5		
Indice d'égouttage	0	55,3	58,0	63,4	68,3	74,4		
Valeur de rétention d'eau	0	-7,5	-12,0	-7,3	-12,5	-25,8		
Volume spécifique	0	9,0	12,2	14,4	14,4	11,2		
Densité	0	-7,5	-11,3	-13,2	-13,2	-9,4		
Longueur de rupture	0	-7,4	-13,9	-21,0	-24,3	-21,4		
Indice de traction	0	-7,4	-13,9	-21,0	-24,3	-21,4		
Indice d'éclatement	0	-12,5	-19,8	-26,6	-33,3	-30,1		
Indice de déchirure	0	1,3	8,9	7,1	17,4	15,7		
Long. de rupt. à mâchoires jointives	0	3,7	16,0	13,4	10,7	4,9		
Blancheur ISO	0	3,3	1,6	2,6	2,3	1,2		
Opacité ISO	0	2,0	3,4	2,9	3,5	2,7		
Coeff. de diffusion de la lumière	0	14,8	14,8	14,8	18,5	11,1		

ANNEXE E

Valeur de la propriété	NOMBRE DE CYCLES						
	0	1	2	3	4	5	
Indice d'égouttage (ml)	334	434	493	516	503	492	
Valeur de rétention d'eau (%)	301	259	211	253	254	211	
Volume spécifique (cm ³ /g)	1,93	1,92	1,97	1,94	2,26	2,08	
Densité (cm3/g)	0,52	0,52	0,51	0,52	0,44	0,48	
Longueur de rupture (km)	8,68	8,07	7,41	7,21	6,88	6,32	
Indice de traction (N.m/g)	85,11	79,13	72,68	70,72	67,51	62,00	
Indice d'éclatement (kPa.m ² /g)	4,87	4,41	4,08	3,86	3,72	3,17	
Indice de déchirure (mN.m2/g)	12	14,5	16,1	16,4	18,4	17,9	
Long. de rupt. à mâchoires jointives (km)	13,11	14,66	15,01	15,04	15,22	14,05	
Blancheur ISO (%)	43,4	43,4	43,5	43,3	44	43,9	
Opacité ISO (%)	88,2	89,4	90,9	91,2	91,4	91,9	
Coeff. de diffusion de la lumière (m2/kg)	27	28	29	29	33	30	
Longueur de fibres moyenne (mm)	1,98	1,97	1,98	1,98	1,92	1,98	

Propriétés des pâtes chimicomécaniques 85,5

Changement (%)	NOMBRE DE							
	0	1	2	$\frac{CYCLE}{3}$	25	5		
Indice d'égouttage	0,0	29,9	47,6	54,5	50,6	47,3		
Valeur de rétention d'eau	0	-14,0	-3,0	-16,0	-15,7	-30,0		
Volume spécifique	0,0	-0,5	2,1	0,5	17,1	7,8		
Densité	0,0	0,0	-1,9	0,0	-15,4	-7,7		
Longueur de rupture	0,0	-7,0	-14,6	-16,9	-20,7	-27,2		
Indice de traction	0	-7,1	-14,6	-16,9	-20,7	-27,1		
Indice d'éclatement	0,0	-9,4	-16,2	-20,7	-23,6	-34,9		
Indice de déchirure	0,0	21,2	34,4	37,3	53,9	50,0		
Long. de rupt. à mâchoires jointives	0	11,8	14,5	14,7	16,9	7,2		
Blancheur ISO	0,0	0,0	0,2	-0,2	1,4	1,2		
Opacité ISO	0,0	1,4	3,1	3,4	3,6	4,2		
Coeff. de diffusion de la lumière	0,0	3,7	7,4	7,4	22,2	11,1		

ANNEXE F

Rejets Pulmac

Contenu en bûchettes (%)

	PTM	РСТМ	PCM-90	PCM-87	PCM-85,5
0	2,29	0,09	0,02	0,02	0,05
1	0,09	0,06	0,02	0,06	0,27
2	0,15	0,08	0,13	0,28	0,62
3	0,13	0,09	0,36	0,39	0,73
4	0,12	0,09	0,46	0,16	0,70
5	0,22	0,12	0,61	0,35	0,64

ANNEXE G

Travail proposé au 28° Congrès Annuel de Cellulose et Papier,

São Paulo, Brasil; 6-10 Novembre 1995

(aux pages suivantes)

COMPORTAMIENTO DE PULPAS TERMOMECÁNICAS, QUIMITERMOMECÁNICAS Y QUIMIMECÁNICAS DE PICEA NEGRA DURANTE EL RECICLADO

Graciela Beatriz Gavazzo Universidad Nacional de Misiones - Posadas - Misiones - Argentina Jacques L. Valade (*) Kwei-Nam Law (*) (*) Université du Québec à Trois-Rivières - Trois-Rivières - Québec - Canada Jean Paris École Polytechnique à Montréal - Montréal - Québec - Canada

INTRODUCCIÓN

El reciclado del papel y del cartón no es un fenómeno nuevo. En el pasado, la industria utilizó para la producción de nuevo papel esencialmente los desperdicios "anteriores al consumo", es decir, los subproductos provenientes de los procesos de fabricación de papeles y cartones.

Actualmente, se utilizan principalmente los desperdicios "posteriores al consumo", como lo son el papel periódico, papeles finos y revistas recuperados por programas municipales o empresariales de reciclado.

Hay tres razones principales que justifican esta nueva tendencia: (a) beneficios económicos, (b) conservación de fuentes forestales y extensión de recursos renovables y (c) seguimiento de nuevas leyes ambientales.

Este incremento en la utilización de fibras recicladas conduce a cambios tecnológicos y provoca la necesidad de un mayor conocimiento de como el reciclado afecta las propriedades de las fibras.

Los cambios irreversibles que se producen en las fibras generalmente reducen el potencial papelero del papel recuperado. La degradación de la capacidad de enlace de las fibras es evidente cuando se reciclan pulpas de bajo rendimiento como las pulpas kraft o al sulfito.

"Trabalho apresentado no 28° Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 6 a 10 de novembro de 1995". Por otro lado, se reconoce que la pérdida de propriedades inherentes a las fibras ocurre principalmente durante el secado, y que est asociada al endurecimiento irreversible de las fibras, fenómeno tambien llamado "hornificación".

La hornificación es el cerramiento permanente de los poros de la pared celular por formación de enlaces hidrógeno entre microfibrilas; enlaces que no se rompen cuando la pulpa se vuelve a sumergir en el agua.

En caso de pulpas mecánicas y pulpas de alto rendimiento, el espacio entre microfibrilas se encuentra ocupado por un gel lignina-hemicelulosa, él cual impide el contacto directo entre superficies de diferentes fibras durante el secado. En este caso la hornificación es mucho menos severa (1,2).

La mayor parte de los estudios de reciclado se han realizado utilizando pulpas químicas (3-15). Muy pocos son los trabajos sobre pulpas mecánicas y de alto rendimiento (6, 8, 13, 16-19). Por los motivos expuestos, y en la búsqueda de una mayor conocimiento de como influye el reciclado en las características de las pulpas termomecánicas, quimitermomecánicas y quimimecánicas, hemos examinado los cambios que se producen en estos tipos de pulpa.

EXPERIMENTAL

Obtención de las pulpas virgenes

En una primera etapa, se obtuvieron las cinco pulpas que se destinaron posteriormente al reciclado en laboratorio. La especie utilizada en todos los casos fué picea negra (*Picea mariana*).

La nomenclatura utilizada es la siguiente:

- TMP: pulpa termomecánica, rendimiento estimado 94%;
- CTMP: pulpa quimitermomecánica, rendimiento estimado 92%;
- CMP 90: pulpa quimimecánica de 90% de rendimiento,
- CMP 87: pulpa quimimecánica de 87% de rendimiento,
- CMP 85,5: pulpa quimimecánica de 85,5% de rendimiento.

Las pulpas TMP y CTMP fueron producidas en una unidad piloto Sunds Defibrator CD300. Las pulpas CMP fueron refinadas en ésta misma unidad.

El tratamiento químico de las pulpas CMP se realizó en digestores de laboratorio, de 5 litros de capacidad, con recirculación de licor y control de

temperatura. El rendimiento al final de la cocción se determinó como la pérdida porcentual en peso de una cantidad de astillas conocida, una vez que éstas han sido lavadas y desintegradas en un mezclador de laboratorio.

Las condiciones utilizadas en los pulpados fueron las siguientes:

- TMP: 126 °C, 5 min., energía de refinación de 7,84 mJ/kg;

- CTMP: 2,5% de sulfito de sodio, 126 °C, 10 min, energía de refinación de 8,46 mJ/kg;

- CMP 90: sulfito de sodio de 50 g/l y pH 9,5, en una relación licor a madera de 5:1, 30 min, 160 °C, energía de refinación de 8,05 mJ/kg;

- CMP 87: sulfito de sodio de 50 g/l y pH 9,5, en una relación licor a madera de 5:1, 60 min, 160 °C, energía de refinación de 5,65 mJ/kg;

- CMP 85,5: sulfito de sodio de 50 g/l y pH 9,5, en una relación licor a madera de 5:1, 90min, 160 °C, energía de refinación de 6,15 mJ/kg.

La determinación del grado de sulfonación de las pulpas se realizó por conductimetría, siguiendo el método propuesto por Katz et al. (20).

Procedimiento de reciclado

La simulación del procedimiento de reciclado en laboratorio se basó en la repetición del ciclo *desintegración - formación de hojas - prensado - secado - remojado* para cada pulpa estudiada. Ver figura 1.



FIGURA 1: Procedimiento de reciclado

Para la etapa de desintegración se utilizó un desintegrador tipo Domtar de laboratorio. Las pulpas se desintegraron en agua caliente (90-95 °C) a una consistencia de 1,67% durante 2 min. Una parte de la suspensión de la pulpa se destinó a las medidas de drenaje (TAPPI T227 om-85), longitud de fibras (aparato Kajaani) y retención de agua (21).

Una vez desintegradas las pulpas virgenes se formaron hojas estandares de 1,2 g (método TAPPI T205 om-88) en una formadora provista de un sistema de recirculación de agua blanca. Las hojas formadas se prensaron de acuerdo con el método utilizado. Luego de prensadas, las hojas se secaron al aire, entre anillos, en una atmósfera acondicionada a 23 °C y 50% de humedad relativa (TAPPI T402 om-88).

Una parte de las hojas secas se destinaron a ensayos físicos (TAPPI T220 om-88) y ópticos, y a las medidas de resistencia de fibra. Las medidas de resistencia de fibra se evaluaron como resistencia a la tracción con distancia cero entre mordazas, utilizando un aparato Pulmac Trouble Shooter. Las medidas del coeficiente de difusión de la luz se realizaron en un aparato Technibrite.

Las hojas restantes se destinaron al ciclo de reciclado, que comienza con el remojado de las mismas en agua durante una noche.

El procedimiento descrito arriba se llevó a cabo para obtener un total de cinco ciclos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se presentan los resultados de las pulpas virgenes.

En este trabajo, las propiedades de las pulpas recicladas se presentan como una variación porcentual con respecto al valor de la misma propiedad para la pulpa virgen (ciclo cero).

Longitud de fibras

La longitud de fibras, medida durante todos los ciclos, no mostró variaciones apreciables. En las figuras 2 y 3 se muestran la distribución de los elementos presentes en las pulpas CTMP y CMP 87 en función de la longitud. Curvas similares se obtuvieron para las demás pulpas, lo que indica que las variaciones encontradas en las propiedades abajo indicadas no se explican en términos de una variación en la longitud de fibras.

	TMP	СТМР	CMP	СМР	CMP
			90	87	85,5
Sulfonatos (%)	0,02	0,14	1,28	1,76	1,77
Indice de drenaje (ml)	128	161	96	262	334
Valor de retención de agua (%)	279	254	305	276	301
Densidad (g/cm³)	0,37	0,36	0,58	0,53	0,52
Indice de tracción (N.m/g)	48,36	47,11	81,33	73,19	85,11
Indice de reventamiento (kPa. m²/g)	2,86	2,85	4,33	3,99	4,87
Indice de rasgado(mN.m ² /g)	9,56	9,47	11,20	13,96	11,96
Longitud de rotura cero (km)	9,6 7	10,85	13,33	12,55	13,11
Longitud de fibras (mm)	1,77	1,93	1,41	1,60	1,98
Coef. de difus. de la luz (m ² /kg)	61	58	25	27	27

Tabla 1 Propiedades de las pulpas virgenes

Densidad

La figura 4 muestra que el proceso de reciclado afecta inversamente la densidad de las pulpas CMP, mientras que la densidad de la pulpa CTMP no muestra cambios y la de la pulpa TMP aumenta ligeramente. Estos resultados son un indicio de un cambio en la plasticidad de las fibras, que se manifiesta como un aumento o disminución de la flexibilidad, en función de las condiciones de obtención de las pulpas virgenes.

Indice de tracción

La variación del índice de tracción durante el reciclado demuestra la influencia del tratamiento químico de las pulpas virgenes, independientemente del grado de refino alcanzado (figura 5).

Las pulpas que inicialmente tuvieron un tratamiento químico mas severo, las pulpas CMP, disminuyen su capacidad de enlace apreciablemente, sobre todo en los primeros tres ciclos. Por otro lado, las pulpas TMP y CTMP mejoran ligeramente su resistencia a la tracción.

Indice de reventamiento

Las variaciones del índice de reventamiento (figura 6) siguen un comportamiento muy similar al presentado por el índice de tracción.

Estos resultados indican, nuevamente, el efecto significativo del tratamiento químico de las pulpas sobre la calidad de las fibras recicladas.

Resistencia intrínseca de fibras

La resistencia intrínseca de las fibras, medida como longitud de rotura con distancia cero entre mordazas, aumenta para la mayoría de las pulpas con el reciclado. Como se puede apreciar en la figura 7, el reciclado actua positivamente sobre la resistencia de las fibras, sugieriendo un aumento del enlace interfibrillar durante el secado.

Resistencia al rasgado

La resistencia al rasgado varia usualmente en sentido inverso a la resistencia a la traccion, y se encuentra asociada a la resistencia intrínseca de las fibras (a longitud de fibras constante). El aumento observado de la resistencia íntrinseca de fibras se manifiesta en mejoras significativas de la resistencia al rasgado a medida que transcurre el reciclado (figura 8).

Indice de drenaje

El drenaje de una pulpa varia en función de la plasticidad y morfologia de las fibras, y de la cantidad de finos.

Los resultados que se presentan en la figura 9, sugieren la hornificación de las fibras de las pulpas quimimecánicas durante los ciclos estudiados, teniendo en cuenta que el porcentage de finos no varia,. Debido a la hornificación, las fibras se vuelven más rígidas, la red fibrosa es más abierta y retiene menos agua. El aumento del drenaje de las pulpas CMP 87 y CMP 85,5 ocurre principalmente durante los dos primeros ciclos; mientras que la pulpa CMP 90 aumenta su drenaje a lo largo de todos los ciclos. Además del pretratamiento químico, el mayor grado de refino inicial de la pulpa CMP 90 influye en su comportamiento al drenaje.

El drenaje de las pulpas TMP y CTMP prácticamente no se ve afectado durante el reciclado.

Valor de retención de agua

El valor de retención de agua, que es un indice del grado de hinchamiento de las fibras, disminuye durante el reciclado de las pulpas CMP (figura 10). Esto demuestra que la fibrilación interna creada durante el pulpado no se recupera durante el remojado y desintegración de estas pulpas. Por otro lado, la sulfonación afecta fuertemente el valor de retención de agua.

Por el contrario, las pulpas TMP y CTMP muestran un aumento de la retención de agua, resultado que concuerda con las leves mejoras de la capacidad de enlace y variación de densidad de estas pulpas.

Coeficiente de difusión de la luz

La difusión de la luz, que varía directamente con el número de interfases aire-fibra, nos sugiere una estructura de la hoja progresivamente más abierta a medida que se reciclan las pulpas CMP. Figura 11.

Las pulpas TMP y CTMP, por el contrario, difunden menos la luz a medida que el número de ciclos aumenta, señalando una red fibrosa más cerrada.

Nuevamente, los resultados muestran un cambio en la conformabilidad de las fibras, relacionado a la flexibilidad de las mismas.

CONCLUSIONES

La reiteración del ciclo desintegración - formación - prensado - secado produce mejoras en la resistencia íntrinseca de las fibras y en la resistencia al rasgado de pulpas de un rendimiento entre 94 % y 85,5 %, sin afectar la longitud de fibras.

El comportamiento de las pulpas en lo que respecta a las otras propiedades estudiadas, está directamente asociado al tratamiento químico de las pulpas virgenes.

Las propiedades físicas y ópticas de las pulpas TMP y CTMP no se ven prácticamente afectadas durante el reciclado, mientras que las pulpas CMP muestran una disminución de su capacidad de enlace.



FIGURA 2 Distribución de la longitud de fibras de la pulpa CTMP virgen y después del quinto ciclo



FIGURA 3 Distribución de la longitud de fibras de la pulpa CMP 87 virgen y después del quinto ciclo







FIGURA 5 Efecto del reciclado sobre el indice de tracción



FIGURA 6 Efecto del reciclado sobre el índice de reventamiento



FIGURA 7 Efecto del reciclado sobre la longitud de rotura con distancia cero entre mordazas











1.





FIGURA 11 Efecto del reciclado sobre el coeficiente de difusión de la luz
BIBLIOGRAFIA

Laivins, G.V.; Scallan, A.M. - "The mechanism of hornification of wood pulps"
 Proc. Oxford Conf. 1993, p.1235.

2) Scallan, A.M.; Tigerström, A.C. - "Elasticity of the wet fibre wall: effects of pulping and recycling" - 1991 Recycling Forum, p.149-154.

3) Horn, R.A., - "What are the effects of recycling on fiber and paper properties?"Paper Trade Journal 24(2),78-82 (1975).

4) McKee, R.C. - "Effect of repulping on sheet properties & fiber characteristics" -Paper Trade Journal 155(21),34-49 (1971).

5) Bovin, A.; Hartler, N., Teder, A. - "Changes in pulp quality due to repeated papermaking" - Paper Technology 261-264, octobre 1973.

6) Marton, R.; Brown, A.; Granzow, S.; Koeppicus, R.; Tomlinson, S. - "Recycling and fiber structure". - Progress in Paper Recycling, February 1993, p.58-70.

7) Eastwood; F.G.; Clarke, B. - "Handsheet and pilot machine recycling degradation mechanisms" - Trans. BPBIF Symp. Fiber-Water Interactions in Papermaking (Oxford), p.835-848 (1977).

8) Howard, R.C.; Bichard, W. - "The basic effects of recycling on pulp properties"
1991 Recycling Forum, p.81-93; Journal of Pulp and Paper Science 19(2), J151 (1993).

9) Szwarcsztajn, E.; Przybysz, K. - "The role of pulp fractions and processing variables in recycling" - Trans. BPBIF Symp. Fiber-Water Interactions in Papermaking (Oxford), p.857-876 (1977).

10) Lundberg, R.; de Ruvo, A. - "The effect of lignin removal on the recovery of mechanical properties in recycled papers" - Svensk Papperstidning n°8, 266-269 (1978).

11) Lundberg, R.; de Ruvo, A. - "The influence of drying conditions on the recovery of swelling and strenth of recycled fibers" - Svensk Papperstidning n°11, 355-358 (1978).

12) Ellis, R.L.; Sedlachek, K. - "Recycled vs. Virgin fiber characteristics: a comparison" -Tappi Journal 76(2), 143-146 (1993).

13) Bouchard, J.; Douek, M. - "The effects of recycling on the chemical properties of pulps" - 2nd. Research Forum on Recycling (1993), p.23-29.

14) Carlsson, G.; Lindström, T. - "Hornification of cellulose fibers during wet pressing" - Svensk Papperstidning n°15, R119-R125 (1984).

15) Colom Pastor, J.F.; Torres López, A.L.; Pastor Martínez, R.B. - "Influencia del reciclado en las propiedades del papel fabricado con pastas de eucalipto" - Actas del VII Congreso Latinoamericano de Celulosa y Papel, Cáp. 11, 134-141, Caracas, Venezuela, Noviembre 1994.

16) Klofta, J.L.; Miller, M.L. - "Effects of deinking on the recyling potential of papermaking fibres" - 2nd. Research Forum on Recycling (1993), p.207-220; Pulp and Paper Canada 95(8),41-44.

17) Chakravarthi, S.N.; Schroeder, L.R.; Unbehend, J.E.; Ramarao, B.V. -"Changes in thermomechanical pulp on recycling" - Progress in Paper Recycling, Febrero 1995, 62-75.

18) Chatterjee, A.; Roy, D.N.; Whiting, P. - "Effect of recycling on strength, optical and surface properties of handsheets" - 78th Annual Meeting, Technical Section, CPPA, p.A277-A282.

19) Houen, P.J.; Helle, T.; Johnsen, P.O. - "Effect of recycling of thermomechanical pulp on some pulp and handsheet properties" - The 18th. International Mechanical Pulping Conference 1993, Oslo, p.350-372.

20) Katz, S.; Beatson, R.P.; Scallan, A.M. - "Strong and weak acidic groups in sulfite pulps" - Svensk papperstidning 87(6),R48-R53 (1984).

21) Allender, B.M.; Waterhouse, J.F. - "Morphological factors in the refining of Eucaliptus and Pinus radiata fiber" - Proc. Inter. Conf. On Advances in Refining Technologies (Birmingham, England, 9-11 Dic., 1986), Vol. II, Ses. III, paper 8, 21p.

•