

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
Abdesselem Sifi

ALKYLBENZÈNES SULFONÉS DANS LE DÉSENCRAGE DE VIEUX PAPIERS

JUILLET 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

J'exprime mes vifs remerciements à mon directeur, le Docteur Claude Daneault qui m'a permis de me lancer dans cette expérience enrichissante. Mes sincères remerciements vont aussi à mon codirecteur de recherche le Docteur Bruno Chabot qui a su me diriger, me désigner la bonne documentation et orienter dans la bonne voie toutes les expérimentations réalisées

Je remercie enfin le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour la mise à ma disposition des équipements de désenrage ainsi que pour toute l'aide apportée.

Résumé

Les vieux papiers constituent pour le secteur papetier une matière première à part entière. En recyclant ceux-ci, le secteur papetier contribue à solutionner une partie importante de la problématique des déchets et son impact environnemental. Les fibres de bois s'abîmant à chaque cycle de récupération, le recyclage a bien sûr ses limites. Au cours des prochaines années, l'augmentation croissante de l'utilisation des vieux papiers doit donc toujours se faire en préservant un certain équilibre avec l'utilisation de fibres vierges plus résistantes, souvent indispensables à la fabrication de produits papetiers de haute qualité.

De cette façon, l'industrie papetière canadienne est engagée dans un processus de préservation de l'environnement. Suite au récent rapport Coulombe commandé par le gouvernement québécois, le désencrage des vieux papiers se veut donc une solution partielle dans la réduction de la fibre vierge exigée par le rapport à l'industrie québécoise.

Une utilisation croissante des pâtes désencrées, due aussi bien à des raisons économiques (coûts), qu'écologiques (élimination et recyclage des déchets), nécessite une amélioration de leur qualité, alors que celle des vieux papiers reste constante ou même se dégrade. Seuls un système de désencrage perfectionné et l'emploi de produits chimiques adaptés peuvent conduire à une pâte désencrée de meilleure qualité. On peut compenser les variations de la matière première par la collecte sélective et le tri des vieux papiers mais on peut également tenter de modifier les systèmes de désencrage habituels.

L'ensemble d'un procédé de désencrage comporte les étapes suivantes : décrochage de l'encre, dispersion des particules d'encre, l'élimination de ces particules et le blanchiment de la pâte. Dans nos travaux, nous avons regardé plus particulièrement l'élimination des particules par la flottation. L'objectif principal de notre projet consistait à remplacer l'oléate de sodium couramment utilisé comme agent tensioactif dans la flottation par un détergent à base d'alkylbenzène. Considérant que ce détergent est bio-

dégrable, nous avons évalué son impact environnemental sur les eaux résiduaires du procédé.

Nos résultats ont montré que le détergent à base d'alkylbenzène doit être sulfoné pour être efficace dans une flottation d'un mélange de papier journal et de magazine. Nous avons comparé l'efficacité de trois détergents à base d'alkylbenzène sulfoné à l'oléate de sodium

En conclusion, il ressort que l'utilisation du détergent à base d'alkylbenzène sulfoné plutôt que l'oléate de sodium est avantageuse et moins polluante en ce qui concerne les charges des eaux résiduelles.

Mots Clés

Désencrage, fibres, papier journal, alkylbenzène, tensioactifs, toxicité, détergents, flottation, fibre recyclée, traitement des eaux, eaux usées.

Table des Matières

Remerciements	ii
Résumé	iii
Mots Clés	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	ix
Liste des Abréviations et symboles	x
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Problématique	1
1.1.1 Désencrage des vieux journaux	1
1.2 Décrochage de l'encre.....	3
1.2.1 Produits chimiques utilisés lors de la trituration	4
1.3 Élimination de l'encre.....	8
1.3.1 Physico-chimie de la flottation	9
1.3.2 Système colloïdal	10
1.3.2.1 La phase solide	10
1.3.2.2 La phase liquide	10
1.3.2.3 La phase gazeuse	11
1.3.2.4 Théorie de la double couche.....	11
1.3.3 Chimie des surfaces	12
1.3.3.1 Agents tensio-actifs	13
1.3.3.2 Adsorption des tensioactifs	16
1.3.3.3 Mouillabilité.....	17
1.3.3.4 Moussage.....	18
1.4 Flottation.....	18

1.4.1	Accrochage des particules	19
1.4.2	Conditions de la flottation	20
1.4.3	Consistance de la pâte.....	20
1.4.4	Débit d'air.....	21
1.4.5	Temps de flottation.....	21
1.4.6	Le pH	22
1.5	Traitement des eaux dans l'industrie du désencrage.....	22
1.5.1	Utilisation des eaux	22
1.5.2	Système de traitement.....	23
1.5.3	Paramètres de contrôle.....	24
	Chapitre 2 - Alkylbenzène linéaire.....	25
2.1	Introduction.....	25
2.2	Industrie des détergents.....	26
2.2.1	Production de l'alkylbenzène linéaire (ABL).....	28
2.2.2	Production de l'alkylbenzène linéaire sulfoné (LAS).....	30
2.2.3	Utilisation de l'alkylbenzène linéaire sulfoné (LAS)	31
2.2.4	Processus de biodégradation de l'alkylbenzène linéaire sulfoné.....	33
	Chapitre 3 - Matériels et méthodes	36
3.1	Matériaux utilisés.....	36
3.2	Impression du papier journal	36
3.3	Détergents	36
3.3.1	Neutralisation de l'acide sulfonique	37
3.4	Produits chimiques.....	38
3.5	Équipements utilisés	39
3.5.1	Triturateur	39
3.5.2	Cellule de flottation	39
3.6	Paramètres de la trituration	40
3.6.1	Préparation de la suspension fibreuse avant la flottation.....	41
3.7	Paramètres de la cellule de flottation	41
3.8	Préparation de feuilles.....	42

3.9	Évaluation du niveau de blancheur	42
3.10	Concentration en encre résiduelle	42
3.11	Perte de fibre	43
3.12	Caractérisation des eaux résiduaires	43
3.12.1	Détermination du carbone organique et inorganique	43
3.12.2	Détermination de la demande chimique en oxygène	44
	Chapitre 4 - Résultats et discussion	45
4.1	Utilisation des alkylbenzènes sulfonés à la trituration.....	45
4.2	Alkylbenzènes comme agent dispersant et moussant à la flottation.....	45
4.2.1	Oléate de sodium	46
4.2.2	Évaluation du moussage des tensioactifs P500-Q et P550-Q	46
4.3	Évaluation des tensioactifs dans des conditions de désencrage industrielles	48
4.3.1	Concentration de tensioactifs dans la cellule de flottation	49
4.3.2	Désencrage selon des conditions industrielles.....	50
4.3.3	Réduction de la turbidité de nos effluents	53
4.4	Tensioactif à base de P585-Q	55
4.4.1	Évaluation de l'efficacité du P585-Q lors de la flottation	55
4.4.2	Concentration de calcium	58
4.5	Mélange des tensioactifs à une température de 45 °C	58
4.6	Caractérisation des eaux résiduelles	61
	Chapitre 5 - Conclusions.....	63
	Bibliographie.....	65

Liste des Figures

Figure 1.1	Procédés utilisés selon la taille des particules d'encre.....	3
Figure 1.2	Mécanisme de décrochage de l'encre	7
Figure 1.3	L'oléate de sodium.....	8
Figure 1.4	Potentiel Zeta et double couche sous l'effet des sels	12
Figure 1.5	Hydrophobicité et hydrophilicité	14
Figure 1.6	Micelle d'un tensioactif	17
Figure 1.7	Angle du mouillage d'un solide.....	18
Figure 1.8	Modèle de flottation de Larsson	19
Figure 1.9	Accrochage des particules.....	20
Figure 1.10	Encre résiduelle en fonction du temps de flottation.....	21
Figure 2.1	Alkylbenzène linéaire	25
Figure 2.2	Sulfate de sodium et de lauryle	27
Figure 2.3	Alkylbenzène sulfonate de sodium	28
Figure 2.4	Schéma de procédé de l'usine d'ABL.....	30
Figure 2.5	Fabrication du LAS.....	31
Figure 2.6	Procédé industriel de fabrication du LAS	32
Figure 2.7	Processus de biodégradation de la molécule de LAS	34
Figure 3.1	Triturateur de laboratoire	39
Figure 3.2	Cellule de flottation	40
Figure 3.3	Analyseur de carbone organique et inorganique DC-190	44
Figure 4.1	Blancheur en fonction de la concentration de P500-Q	49
Figure 4.2	ERIC en fonction de la concentration de P500-Q.....	50
Figure 4.3	Impact de l'ajout de polyacrylamide sur l'encre résiduelle	53
Figure 4.4	Impact de l'ajout de polyacrylamide sur la blancheur	54
Figure 4.5	Impact de l'ajout de polyacrylamide sur la turbidité.....	54
Figure 4.7	Efficacité de la présence de P585-Q dans un mélange de tensioactifs.....	60

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Balance hydrophile-lipophile de certains tensio-actifs	15
Tableau 2.1 Composition de l'encre offset.....	36
Tableau 3.2 Produits chimiques pour la trituration	40
Tableau 4.1 Résultats de l'oléate de sodium	46
Tableau 4.2 Planification des expériences.....	47
Tableau 4.3 Évaluation du moussage	48
Tableau 4.4 Conditions de désencrage avec les tensioactifs.....	51
Tableau 4.5 Résultats de désencrage avec l'oléate, le P500-Q et le P550-Q.....	51
Tableau 4.6 Lavage de la pâte après trituration en présence de P500-Q	52
Tableau 4.7 Planification des expériences avec le P585-Q	56
Tableau 4.8 Blancheur et ERIC de la flottation avec le P585-Q	57
Tableau 4.9 Perte de fibres dans la flottation avec le P585-Q.....	57
Tableau 4.10 Contrôle de la concentration de CaCO_3	58
Tableau 4.11 Mélange de tensioactifs.....	59
Tableau 4.12 Caractérisation des eaux résiduelles	61

Liste des Abréviations et symboles

A	Absorbance
ACPP	Association Canadienne de Pâte et Papier
CMC	Concentration critique micellaire
DCO	Demande chimique en oxygène
BHL	Balance hydrophile lipophile
DLVO	Deryaguin-Landau et Verwey-Overbeek
EPA	Environmental Protection Agency
ERIC	Effective Residual Ink Concentration
NDRI	Détecteur à infra rouge non dispersant
RPM	Rotation Par Minute
mm	millimètre
nm	nanomètre
μm	micromètre
Θ	angle de contact
ζ	Potentiel zêta
γ_{SL}	tension interfaciale solide / liquide
γ_{LG}	tension interfaciale liquide / gaz

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Problématique

L'utilisation des fibres secondaires pour la fabrication du papier a constamment augmenté au cours de ces dernières années. La demande croissante de vieux papiers oblige les désencreurs à employer des qualités de vieux papiers de plus en plus mauvaises. Cela pose en particulier des problèmes lorsque les vieux papiers désencreés doivent aussi être utilisés pour les papiers d'impression pour lesquels des blancheurs élevées sont nécessaires.

Au cours des dernières années, on n'a pas connu de développement dans la technologie (cellule de flottation) du désencreage. Dans ces conditions, la production de pâtes désencreées à blancheur élevée ne sera possible qu'avec le développement de produits chimiques.

Le but de notre recherche est d'évaluer la possibilité d'utiliser des tensioactifs à base d'alkylbenzène dans la cellule de flottation en remplacement des acides gras couramment employés dans l'industrie de désencreage. Nous évaluerons également l'impact environnemental de cette utilisation sur le traitement des eaux résiduaires.

1.1.1 Désencreage des vieux journaux

La durée de vie moyenne du papier journal est d'environ une journée. Il est ensuite récupéré et entreposé jusqu'à sa remise en pâte. Près de 5 millions de tonnes sont rejetées annuellement au Québec et se retrouvent en partie dans les sites d'enfouissement [1]. Ces sites se saturent rapidement et des problèmes de disponibilités et de disposition des déchets sont imminents [2].

La législation à travers différents états américains exige depuis 1991 un taux de recyclage des fibres de 25% à 90% dans certains cas [3]. Au Québec la quantité de

papier journal récupérée est d'environ 500 000 tonnes métriques [4]. Ces quantités demeurent insuffisantes pour notre industrie du désencrage, une importation de 46% de vieux papiers doit provenir des États-Unis pour combler le manque de fibres des entreprises canadiennes [5]. Dans les années 1970 à 1980, le niveau moyen annuel de récolte était de 22 à 24 millions de mètres cube, dans les dix dernières années l'augmentation a été de 30 millions [6].

Dernièrement le rapport Coulombe recommandait au gouvernement québécois pour une meilleure gestion de la forêt publique, une réduction de l'approvisionnement en fibres vierges de 20% à l'industrie papetière [7]. Cette recommandation s'inscrivait dans le cadre de la préservation des ressources naturelles du Québec en ayant recours à moins de coupe d'arbres dans les forêts dans la fabrication des pâtes à papier.

Cette situation ne sera pas sans effets sur l'industrie papetière québécoise, le désencrage du vieux papier journal devient donc une alternative pour l'industrie québécoise et son approvisionnement en fibres. Par contre, il faut être réaliste, cette nouvelle demande en fibres recyclées réduira la qualité de cette fibre sur le marché.

Il faut se rappeler que le processus de désencrage permet d'éliminer les encres utilisées durant l'impression. Ce processus se heurte cependant à certains aspects qui empêchent une bonne élimination des encres. En l'occurrence des additifs inertes, le temps d'entreposage du papier journal, la grosseur des particules d'encre et les particules d'encre qui se redéposent aux fibres.

L'élimination de cette encre est réalisée par différents procédés : le lavage, la flottation, l'épuration et le tamisage. Le type de procédé utilisé est lié à la nature de l'encre mais également à la dimension des particules d'encre en présence [8]. La figure 1.1 montre les divers procédés utilisés pour éliminer l'encre [8].

Les particules d'encre ayant une dimension comprise entre 10 et 100 μm sont plus aisément débarrassées grâce à la flottation. Dans la flottation la différence des potentiels d'interface, entre les liquides de la solution, les solides des particules d'encre et la phase

gazeuse due à l'injection forcée de l'air, joue un rôle important dans l'élimination de l'encre.

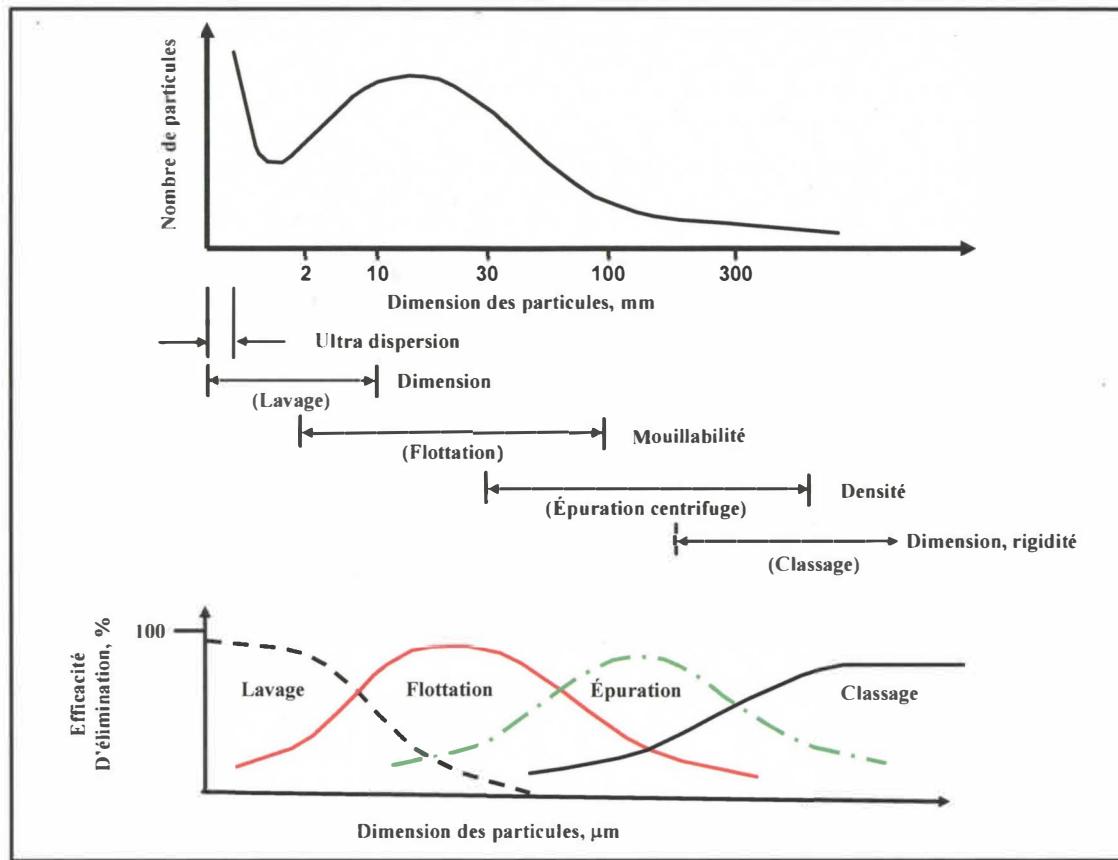


Figure 1.1 Procédés utilisés selon la taille des particules d'encre

1.2 Décrochage de l'encre

Le désenrage consiste à décrocher l'encre de la surface des fibres, puis à éliminer celle-ci de la suspension. Le décrochage de l'encre intervient généralement simultanément à la mise en pâte des vieux papiers. Il est le résultat d'une action mécanique dans le triturauteur et d'une action chimique. La désintégration individualise les composants de l'imprimé (fibres et encre), qui diffèrent par leurs caractéristiques géométriques (longueur), physiques (densité) ou physico-chimiques (mouillabilité).

L'élimination des particules d'encre de la suspension fibreuse n'a lieu que si elles sont entièrement détachées des fibres.

Les paramètres influençant le décrochage de l'encre sont :

- a) la composition et le séchage de l'encre
- b) la température
- c) l'action mécanique
- d) le mélange des agents chimiques
- e) la concentration de la pâte
- f) la durée de l'entreposage des vieux papiers
- g) la surface du support

Pour obtenir un bon décrochage de l'encre, la trituration nécessite un milieu alcalin (pH 9,5 à 10,5). La soude donne le pH désiré et provoque le gonflement des fibres, les rendant perméables à la solution de désencrage. Cet effet, en liaison avec l'action mécanique de la trituration, favorise le détachement de l'encre.

Dans une installation de désencrage, la chimie de surface est impliquée dans presque toutes les étapes du procédé (trituration, flottation). Dans un premier temps, les conditions chimiques dans le triturateur doivent être telles que le film d'encre soit décroché efficacement de la surface des fibres et dispersé en particules de taille adaptée à leur élimination.

1.2.1 Produits chimiques utilisés lors de la trituration

Les produits chimiques ajoutés habituellement dans le triturateur sont : la soude, le silicate de sodium, le peroxyde d'hydrogène, des agents complexants d'ions métalliques et des détergents (tensioactifs)

1) Soude caustique

La soude caustique (NaOH), permet de régler le pH du milieu. L'alcalinité fait aussi gonfler les fibres et facilite ainsi le détachement des particules d'encre. Elle saponifie les liants des encres et permet de les détacher des fibres.

Toutes ces propriétés combinées aux forces de cisaillement mises en œuvre lors de la trituration permettent le détachement efficace de l'encre du papier et sa fragmentation.

Elle entraîne un jaunissement de la pâte mécanique que l'on peut éviter avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène.

2) **Silicate de sodium**

Le silicate de sodium est un agent alcalin. Il s'agit d'une autre source d'alcalinité contenant environ 11.5% en poids de NaOH libre. Le dosage du silicate de sodium est ajusté en fonction du dosage de la soude. Le groupement hydroxyle est libéré dans le milieu de la trituration selon la réaction suivante :



Le silicate de sodium agit donc comme :

- agent tampon afin de maintenir le pH de la pâte. Il permet d'éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène en désactivant partiellement les ions métalliques.
- agent agglomérant des particules d'encre supérieures à 10 microns. Cette propriété va aider dans le processus de flottation pour évacuer les particules d'encre.
- Agent contrant la déposition à nouveau des particules d'encre sur les fibres.

3) **Peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène est un puissant oxydant, il se décompose comme suit :



Le peroxyde d'hydrogène est fortement utilisé comme agent de blanchiment dans les pâtes mécaniques. Son action sur les chromophores de la lignine est attribuée à l'ion perhydroxyle, OOH^- en milieu basique avec un pH compris entre 10,5 et 11,0.

Dans le domaine du désencrage, le peroxyde d'hydrogène empêche le jaunissement des pâtes mécaniques en milieu alcalin. Il permet également d'améliorer le degré de blancheur. Bien que la concentration de la pâte n'affecte que peu le rapport optimum soude/peroxyde d'hydrogène, elle agit de façon déterminante sur la blancheur.

Une augmentation de la concentration de 5 à 15% peut entraîner une élévation de 4 points du degré de blancheur [9].

4) Agents complexants

La présence de métaux lourds dans notre suspension fibreuse entraîne la décomposition du peroxyde d'hydrogène ainsi pour permettre au peroxyde de jouer entièrement son rôle, on utilise des agents complexants (séquestrants) pour former des complexes métalliques. L'agent séquestrant le plus utilisé est l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, (DTPA).

Ces agents complexants remplacent également le silicate de sodium.

5) Détergents tensioactifs

Ces produits de par leurs propriétés mouillante et détergente, favorisent le décrochage de l'encre de la surface des fibres.

L'addition d'un agent tensioactif abaisse la tension superficielle de l'eau et facilite le mouillage des vieux papiers. Cet agent réduit la liaison entre l'encre et la fibre. Ce rôle peut être joué par des savons, mais à condition d'être en milieu de faible dureté calcique. Les savons de calcium, étant très hydrophobes, ils tiennent une place déterminante dans la flottation.

Le choix du détergent sera donc fonction du procédé ultérieure d'élimination de l'encre :

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

Le savon ou les tensioactifs synthétiques favorisent le décrochage de l'encre sur la surface des fibres et la stabilisent dans la suspension. Le choix du tensioactif se fait en fonction du procédé ultérieur d'élimination de l'encre. Dans le cas de la flottation, on utilise un produit permettant de rendre la particule d'encre hydrophobe.

Il n'existe pas encore de modèle définitif des mécanismes du décrochage de l'encre. En général, les modèles reposent sur le fait que l'addition de soude augmente l'ionisation des groupes carboxyliques des fibres cellulosiques. Cette ionisation augmente la dispersion et la répulsion entre les fibres mais aussi entre les fibres et les particules d'encre. Ce phénomène est renforcé par l'addition des tensioactifs et du savon. L'agent tensioactif est adsorbé à la surface des fibres et des particules d'encre. Les forces de cisaillement agissant dans le trituateur entraînent le décrochage final de l'encre (figure 1.2) [10].

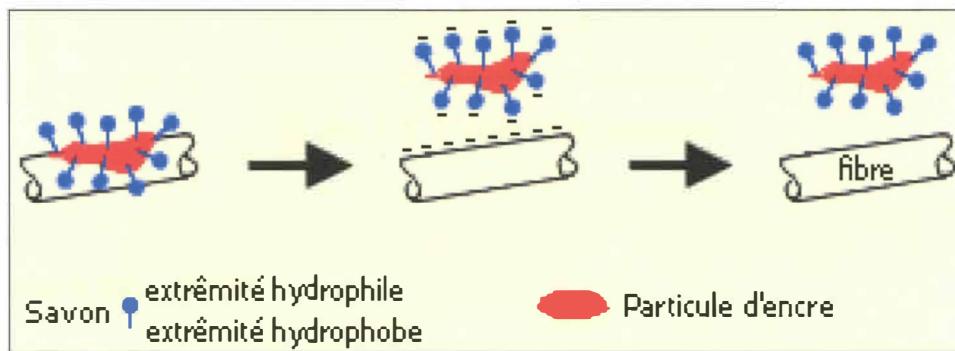


Figure 1.2 Mécanisme de décrochage de l'encre

L'oléate de sodium est l'agent tensioactif couramment utilisé dans les usines de désempânage, il est un acide gras préparé à partir de l'acide oléique par saponification avec l'hydroxyde de sodium.



L'oléate de sodium est constitué de deux parties distinctes; une partie ayant une affinité pour l'eau (hydrophile) et l'autre ayant une affinité pour les huiles (hydrophobe). La partie hydrophobe est constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène (chaîne hydrocarbonée), l'autre partie hydrophile assure sa mouillabilité (figure 1.3).

L'addition de l'oléate de sodium au trituateur est utilisée pour favoriser le décrochage de l'encre à la surface des fibres et réduire la tension superficielle de l'eau permettant ainsi une meilleure pénétration de produits chimiques à l'intérieur des fibres.

L'oléate de sodium a comme fonction de disperser les particules d'encre au trituateur et de les agglomérer en présence d'un agent collecteur à la flottation, par exemple le CaCl_2 .

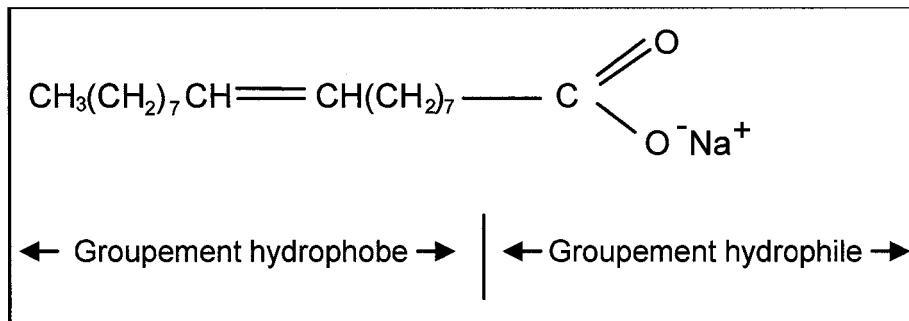


Figure 1.3 L'oléate de sodium

6) Chlorure de calcium

Le chlorure de calcium est un agent durcisseur de l'eau que l'on ajoute à la flottation. En présence de chlorure de calcium, les acides gras sont précipités à un pH élevé.

La précipitation des acides gras permet de regrouper des particules d'encre sous forme de micelles qui sont chargées sur les bulles d'air sous l'effet des détergents et sont amenées en surface lors de la flottation.

1.3 Élimination de l'encre

Les techniques de désencrage développées industriellement (lavage et flottation) se distinguent essentiellement par le mode d'élimination de l'encre. Elles sont basées sur les différences géométriques (forme, longueur) et physico-chimiques (mouillabilité).

L'efficacité du désencrage dépend en particulier de la grosseur des particules. L'ensemble du traitement doit permettre l'élimination de divers types de particules et d'impuretés très différents les uns des autres :

- a) le classage sépare par différence de dimensions et de rigidité
- b) l'épuration centrifuge sépare principalement par différence de densité
- c) la flottation utilise les différences de propriétés de surface
- d) le lavage permet d'éliminer les petites particules, généralement d'un diamètre inférieur à 10 μm

Dans notre étude, nous avons utilisé le procédé de flottation, la flottation utilisant les différences de propriétés de surface, c'est un procédé chimico-mécanique qui entraîne en surface par des bulles d'air les particules d'encre décrochées des fibres, où elles sont éliminées avec la mousse.

Les effets de la chimie de surface ont leur importance, ils déterminent si une telle particule entrant en contact avec une bulle d'air se fixera à elle ou non.

1.3.1 Physico-chimie de la flottation

Dans la flottation, la trop faible dimension des particules et leur dispersion conduisent à une mauvaise séparation dans les cellules.

Pour ces petites particules, la cellule devient donc un milieu où sont impliquées autant des réactions chimiques que des interactions physico-chimiques entre les différentes particules en suspension. Nous sommes en présence d'un milieu colloïdal avec des particules de l'ordre de 1nm à 1 μm . Les particules de 1 μm et plus ont la propriété de sédimentier et donc de se réunir au fond de la solution. Cette sédimentation est régit par la loi de Stokes, elle définit la vitesse de sédimentation.

La particularité de la dimension des particules réside dans le fait que plus elles sont fines plus leur surface spécifique est grande. Les différents comportements d'un système colloïdal sont fonction des tensions de surface des particules mises en présence et des énergies des tensions interfaciales. L'équilibre de ces énergies conduit à des phénomènes de détergence, de dispersion, de mouillage, d'agrégation, de moussage.

La séparation des particules d'encre par la flottation fait donc appel à des notions de chimie des colloïdes et à la chimie des surfaces.

1.3.2 Système colloïdal

Un système colloïdal est constitué de particules solides dispersées dans un milieu liquide. Ce système est l'état que l'on recherche pour la trituration et le lavage, compte tenu que nous utilisons la flottation, nous recherchons la déstabilisation du système pour permettre la floculation des particules.

Les différents systèmes colloïdaux rencontrés dans l'industrie des pâtes et papiers mettent donc en présence des phases interne et externe qui peuvent être gazeuse, liquide ou solide.

1.3.2.1 La phase solide

La phase solide est constituée de particules d'encre. L'encre utilisée est composée de trois éléments :

- le pigment, constitué de noir de carbone
- le support, adhésif accroche le noir de carbone sur le papier
- le véhicule, solvant qui aide à l'application de l'encre sur le papier.

Dans le cas du papier journal, l'encre offset est employée pour imprimer le papier. Cette encre une fois déposée sur la surface du papier va polymériser sous l'influence de la lumière en présence de l'oxygène de l'air.

1.3.2.2 La phase liquide

La phase liquide est constituée d'eau. Les procédés de flottation utilisent l'eau comme milieu principal représentant près de 95 % de la masse traitée. Dans la solution d'eau

sont également présents outre des agents tensio-actifs, d'autres additifs tels les alcalis, les liants d'encre, les agents de blanchiment etc.

1.3.2.3 La phase gazeuse

La phase gazeuse est mise en œuvre par de l'air injecté dans la solution à flotter. L'air injectée de par la présence d'agents tensioactifs provoque des bulles d'air. Ces bulles font office de phase gazeuse. La dimension de bulles est un facteur important dans le transport des particules d'encre.

La dimension de bulles est établie en fonction du débit d'air et de leur dimension dépend l'accrochage de particules de différentes grosseurs pour obtenir une flottation optimale.

Le diamètre des bulles dans une flottation doit se situer au dessus de 0,3 à 0,5 mm. La taille optimale est d'environ 1 mm. Si les bulles sont trop petites, elles vont se fixer sur les fibres et provoquer une grande perte en les entraînant.

1.3.2.4 Théorie de la double couche

Le désencrage est favorisé par deux phénomènes qui sont la coalescence et l'agrégation des micelles.

L'injection de gaz dispersant dans les solutions de flottation répond à la coalescence, soit l'adhésion, des particules d'encre sur les bulles d'air. L'agrégation des particules permet un regroupement de micelles capables d'être véhiculé hors de la solution. Cette agrégation dépend des forces d'adhésion ou de répulsion de particules et est régie par la théorie de la double couche électrique ou théorie de DLVO (Deryaguin-Landau et Verwey-Overbeek).

La théorie de la double couche électrique se base sur les forces d'attraction ou de répulsion des particules. La première quantification du potentiel électrique à la surface des particules a été développée par Gouy et Chapman. Ils ont considéré une solution

d'eau avec des particules chargées. La charge, à une très grande distance de la particule, est appelée zone d'électroneutralité. La différence de potentiel entre la couche immobile et la zone d'électroneutralité est désignée comme le potentiel zéta ζ . Ce potentiel dépend de la concentration des ions et de leur valence ainsi que de la température de la solution. Selon ce potentiel, nous obtenons de la coalescence ou de l'agrégation des particules.

L'ajout d'ions de calcium Ca^{++} lors d'une flottation, grâce à leur précipitation, diminue ce potentiel par rapport au potentiel de surface et permet aux particules d'encre chargées d'accrocher sur la bulle d'air non chargée.

La figure 1.4 montre la compression de la double couche sous l'effet des ions de sodium, ce qui amène une réduction de près de moitié du potentiel zéta. Le même effet est obtenu avec des ions de calcium, la relation entre le potentiel zéta et le potentiel de surface est principalement dû à la présence d'ion dans la solution.

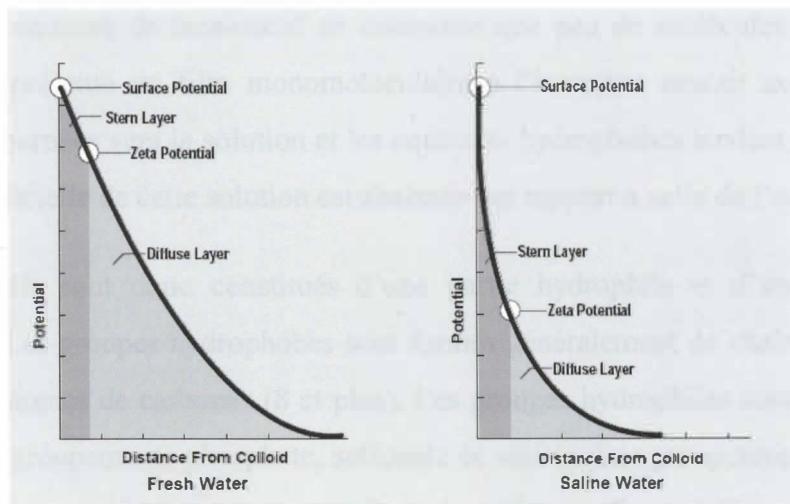


Figure 1.4 Potentiel Zeta et double couche sous l'effet des sels

1.3.3 Chimie des surfaces

Les réactions de surface jouent un rôle très important dans le désencrage. Des molécules comportant une partie hydrophile (qui a une affinité pour l'eau) et une partie hydrophobe (qui n'a pas d'affinité pour l'eau), altèrent la tension de surface des phases en contact.

Dans la flottation, la trop faible dimension des particules et leur dispersion conduisent à une mauvaise séparation dans les cellules. Les particules trop petites ne pénètrent pas dans la couche limite de la bulle et restent en suspension. Afin de les extraire, elles sont rendues hydrophobes et agglomérées jusqu'à une taille suffisante par l'emploi d'un agent tensio-actif, qui en pratique est un savon d'acide gras dans le trituateur.

On considère qu'il est adsorbé par sa partie hydrophobe à la surface de la particule d'encre, et que sa partie hydrophile permet de maintenir les particules en suspension.

1.3.3.1 Agents tensio-actifs

Les agents tensio-actifs modifient donc les propriétés des surfaces en s'adsorbant sur les différentes interfaces. Ils sont capables, même à de faibles concentrations, de modifier la dispersabilité, la mouillabilité, le moussage, et la détergence.

Une solution aqueuse de tensioactif ne comporte que peu de molécules de tensioactif isolées. Elle présente un film monomoléculaire à l'interface eau/air avec les «têtes» hydrophiles tournées vers la solution et les «queues» hydrophobes tendant à en sortir. La tension superficielle de cette solution est abaissée par rapport à celle de l'eau.

Les tensioactifs sont donc constitués d'une partie hydrophile et d'une autre partie hydrophobe. Les groupes hydrophobes sont formés généralement de chaînes paraffinées de plusieurs atomes de carbones (8 et plus). Les groupes hydrophiles sont généralement composés de groupements phosphate, sulfonate et sulfate. Les groupements hydrophiles utilisés dans nos expériences seront constitués de sulfonate (figure 1.5).

Le comportement de ces tensio-actifs est connu comme étant totalement biodégradable. Des études ont été menées et leurs résultats font ressortir cette biodégradabilité [11]. De fait, ce type de tensio-actif est moins dommageable pour l'environnement que les phosphates et les savons d'acides gras, d'où l'intérêt de son utilisation dans le domaine des papetières.

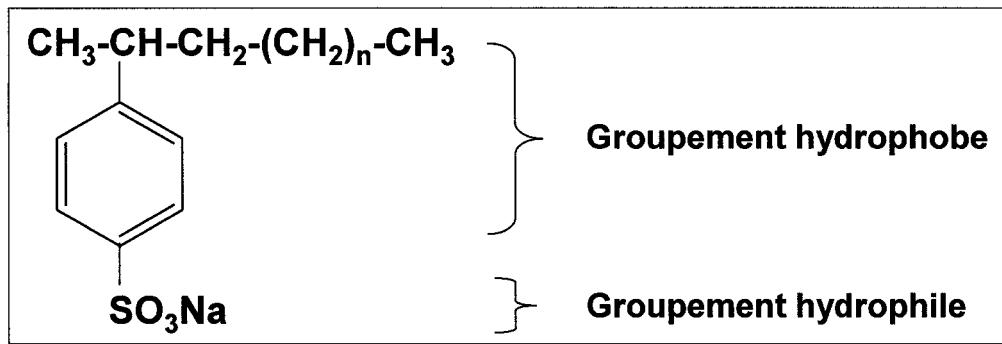


Figure 1.5 Hydrophobicité et hydrophilicité

L'action des tensioactifs lors du désencrage a fait l'objet de nombreuses publications [12], ces études nous ont indiqués que :

- Un tensioactif utilisé pour le désencrage par flottation ne doit pas présenter des propriétés dispersantes trop prononcées lors de la flottation.
- La quantité de tensioactif requise est d'autant plus faible que sa concentration micellaire critique (CMC) est basse, ce qui a une incidence directe sur les coûts associés à son usage.
- La plupart des tensioactifs non ioniques ont une détergence maximale lorsque leur point de mixtion se situe autour de 60 à 66 °C. Lorsqu'ils sont employés à une température trop basse par rapport à ce point, les tensioactifs non ioniques produisent beaucoup trop de mousse
- L'effet de détergence d'un tensioactif envers une huile ou une autre matière lipophile semble maximale lorsque la valeur de la balance hydrophile-lipophile (BHL) se situe autour de 12 à 15. Pour le papier journal, une BHL de 14,5 à 15,5 semble idéale. Le tableau 1.1 montre où se situe la balance hydrophile-lipophile de l'alkylbenzène linéaire sulfoné.

L'indice BHL est une échelle semi empirique qui va de 1 à 40. Cette méthode prédit, à partir de la structure des molécules, quelles sont leurs propriétés émulsionnantes.

Tableau 1.1 Balance hydrophile-lipophile de certains tensio-actifs

Tensio-actifs	BHL
Oléate de lithium	10
Oléate de sodium	15
Oléate de potassium	20
Sulfate d'alkyle (lauryle)	33
Alkylbenzène sulfoné linéaire (11 carbones)	30

Cette approche est basée sur le fait que les molécules ont des groupes hydrophiles, d'autres ont des groupes lipophiles et d'autres enfin ont les deux types de groupes. Le pourcentage en poids de chacun des deux groupes dans une molécule ou dans un mélange prédit quel comportement a une structure moléculaire particulière.

Il est long et difficile de mesurer ces indices; on préfère plutôt les calculer en se basant sur la composition chimique de l'émulsionnant (groupes polaires). Des agents stabilisant pour des émulsions de type E/H ont un indice BHL plutôt bas, de l'ordre de 4. Ils sont peu solubles dans l'eau. Les composés qui se trouvent en haut de cette échelle sont les surfactants hydrophiles qui possèdent une grande solubilité dans l'eau et qui sont de bons solubilisants. Les détergents et les stabilisateurs d'émulsions de type H/E sont des nombres BHL intermédiaires. Pour les acides gras on utilise la formule de Griffin :

$$\text{Indice BHL} = 20 (1 - S/A)$$

S est l'indice de saponification de l'acide gras et A son indice d'acide

La longueur de chaîne hydrocarbonée est importante pour la production de mousse. Les chaînes de sulfonate d'alkylbenzène possédant de 10 à 14 atomes de

carbone sont les plus performantes. Le nombre idéal pour le moussage est de 9,5 carbones dans la chaîne alkyle.

- e) Pour les tensioactifs non ioniques du type alcool linéaire éthoxylé, une réduction du nombre de carbones hydrophobes conduit à une réduction de la CMC ainsi que du pouvoir moussant. L'effet sur la tension interfaciale est minime.
- f) La réduction du nombre des fonctions oxyéthyléniques pour un tensioactif non ionique a pour effet de diminuer la valeur de la CMC, la tension interfaciale et la capacité de moussage.
- g) Lors de l'utilisation d'acides gras, la présence de doubles liaisons favorise la collecte de l'encre de type toner. Cependant, l'absence de doubles liaisons favorise le décrochage de l'encre au tritrateur et augmente le rendement global du procédé de désencrage. Il semble que le contraire survient avec les encres issues d'un mélange de vieux journaux et de magazines.

1.3.3.2 Adsorption des tensioactifs

Les tensioactifs sont solubles dans l'eau grâce à leur partie hydrophile. Lorsque les tensioactifs se retrouvent en interface avec l'eau, les groupes hydrophobes s'orientent vers la phase gazeuse et les groupes hydrophiles vers la phase liquide. Le pouvoir moussant s'explique par la formation d'un film à l'interface eau/air.

À partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique CMC, il y a formation au sein de la solution de micelles (figure 1.6) qui sont des agglomérats de quelques centaines de molécules avec leurs groupes carboxylates tournés vers l'extérieur. Ces micelles sont le véhicule des particules d'encre à éliminer. L'adhérence des particules va dépendre de leur mouillabilité.

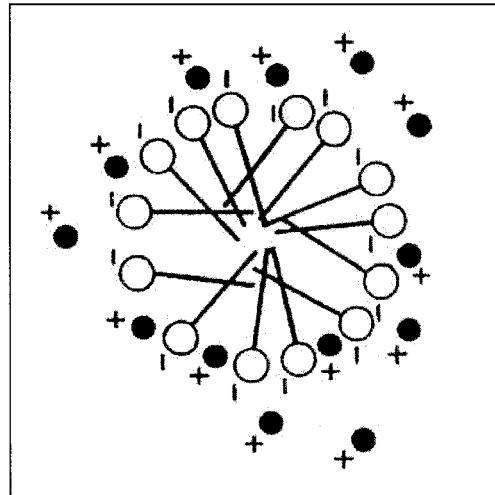


Figure 1.6 Micelle d'un tensioactif

1.3.3.3 Mouillabilité

Une des formes de la formule de Young fait ressortir, en éliminant la tension de surface du solide et celle entre les deux phases, que selon l'angle de contact Θ , la capacité de mouillage d'un solide sera importante ou pas. Elle fait appel à la notion de travail de mouillage W_{SL} .

$$W_{SL} = \gamma_{SL} (1 - \cos \Theta)$$

γ_{SL} : tension interfaciale entre les phase solide/liquide ; Θ est l'angle de contact; il est mesuré en laboratoire par mesure optique.

Pour un angle supérieur à 90 le solide est difficile à mouiller, entre 0 et 90, le solide est mouillable. De ce fait, lors de la trituration, il est recommandé de baisser les tensions interfaciales des solutions de désencrage pour permettre un meilleur mouillage des substances et leur maintien en suspension. La figure 1.7 illustre le rapport des trois phases en présence [12].

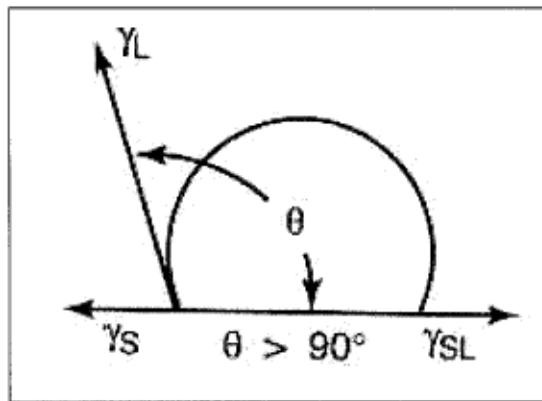


Figure 1.7 Angle du mouillage d'un solide

1.3.3.4 Moussage

L'agitation d'une solution d'eau contenant un tensioactif provoque l'apparition de bulles. Les alkylbenzènes sulfonés avec des chaînes de 10 à 14 carbones moussent très bien. Dans ce processus les chaînes hydrophobes sont dirigées vers l'intérieur de la bulle d'air.

Le processus de moussage est optimal avec une concentration de tensioactif supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). Une couche de tensioactif enduit la bulle et la suit dans son déplacement du sein de la solution jusqu'à la surface de la solution.

1.4 Flottation

Les principaux modèles de flottation sont ceux développés par les groupes de Larsson et de Putz [13]. Le cas étudié est basé sur des particules hydrophobes d'encre offset. Ces particules adsorbent le détergent qui les recouvre avec la partie hydrophile dirigée vers le milieu liquide. Ceci rend les particules hydrophiles et leur permet de rester en suspension dans l'eau.

Dans le modèle de Larsson [14], le tensioactif à base de calcium Ca^{++} se combine aux savons d'acide gras ce qui diminue la charge des particules et les enduit d'une couche insoluble de savon les rendant hydrophobes. Les particules hydrophobes sont capables de

s'accrocher aux bulles d'air et être transportées hors de la solution de flottation (figure 1.8).

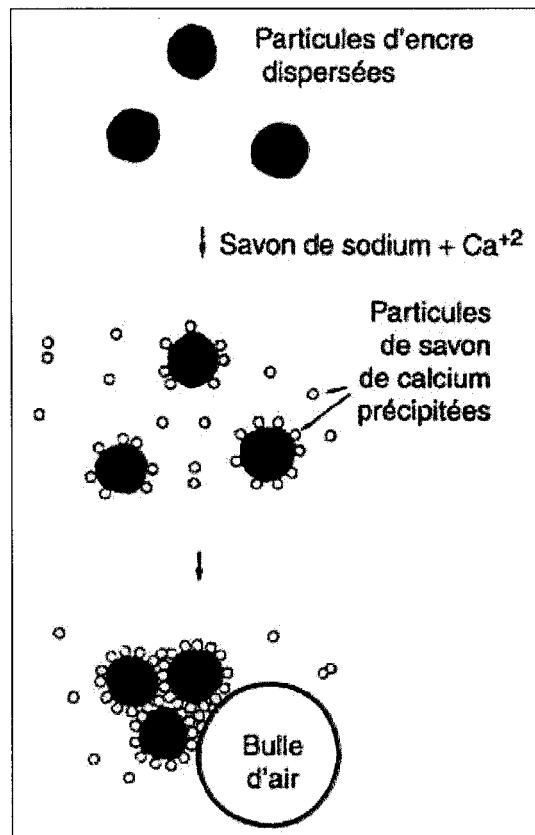


Figure 1.8 Modèle de flottation de Larsson

1.4.1 Accrochage des particules

L'accrochage des particules répond à des critères d'étalement du liquide sur la particule solide. L'accrochage est rendu possible si le coefficient d'étalement à l'interface solide-gaz est inférieur à zéro.

Si l'angle de contact est égal à zéro le mouillage du solide est complet ce qui empêche l'accrochage (figure 1.9). De ce fait plus l'angle est grand plus la condition d'accrochage et de flottation est assurée [15].

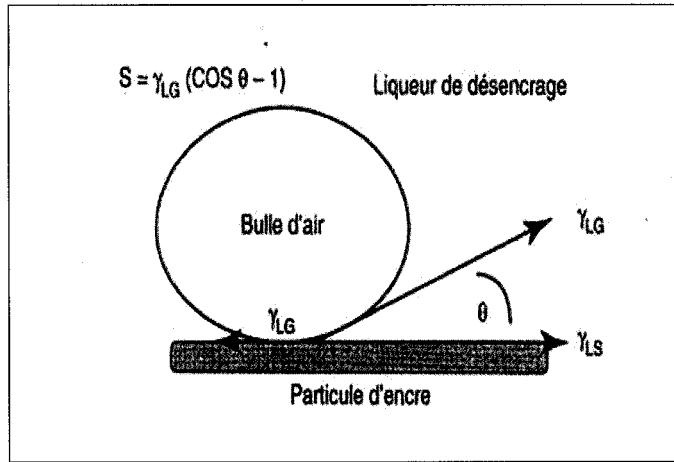


Figure 1.9 Accrochage des particules

1.4.2 Conditions de la flottation

La flottation est un processus complexe dont différents paramètres restent des variables d'exploitation. Nous citerons :

- la consistance de la pâte.
- le débit d'air.
- la température.
- le temps de flottation.
- le pH.

1.4.3 Consistance de la pâte

De la consistance du mélange (poids fibres/poids de la suspension) va dépendre l'efficacité de la flottation, ainsi une forte consistance peut provoquer un entraînement des fibres entre les bulles d'air chargées de particules d'encre [16, 17]. Ceci aboutit à une perte importante de fibres avec les particules d'encre. De même, une faible concentration pourra nuire à une bonne flottation en défavorisant le rapprochement entre les particules d'encre et les bulles d'air. Une consistance de 0,5 à 2% est recommandée dans la littérature.

1.4.4 Débit d'air

Le débit influe directement sur la quantité de particules éliminées. Une partie de l'air injecté s'échappe tel quel de la solution, la partie transformée en mousse reste la partie efficace. Le ratio d'injection d'air versus le volume de la pâte peut varier fortement et passer de 10% à 1000% selon le type de cellule utilisée.

Le débit d'air va varier aussi en fonction de l'agitation qui est généralement maintenue à 1200 RPM [18]. Du débit d'air peut dépendre la taille et le nombre de bulles, l'entraînement des fibres et de l'eau sur les bulles. De même Adler [19] a fait ressortir que l'agitation permet l'agglomération de particules de même taille. Cette agglomération des particules d'encre a un effet bénéfique sur l'efficacité de la flottation [20].

1.4.5 Temps de flottation

Le temps de flottation est un paramètre important dans l'élimination des particules d'encre (figure 1.10). L'élimination presque totale s'opère lors des premières dix minutes de l'opération comme le montre la courbe qui suit. Ces résultats ont été obtenus en laboratoire dans des cellules de flottation [14].

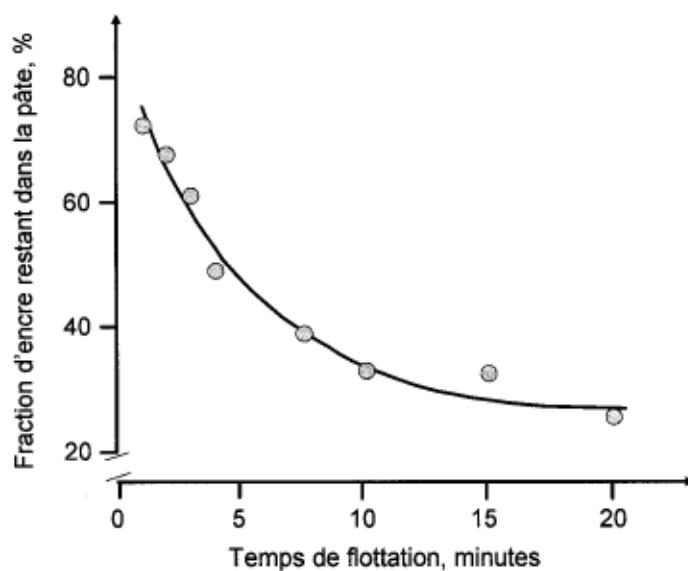


Figure 1.10 Encre résiduelle en fonction du temps de flottation

1.4.6 Le pH

Un pH alcalin favorise généralement une bonne flottation. Ceci vient du fait qu'en milieu alcalin les tensioactifs utilisés sont ionisés. Ceci freine l'adsorption des tensioactifs sur les particules d'encre. A défaut de quoi, l'adsorption des tensioactifs sur les particules d'encre gêne le processus de flottation [21].

À bas pH, inférieur à 5, les tensioactifs provoquent une mousse avec de grosses bulles qui sont instables; tandis qu'à un pH alcalin c'est le phénomène inverse. Le pH alcalin favorise une mousse dense de petites bulles qui peut se fixer sur les fibres et les entraîner au détriment des particules d'encre. Par contre, une forte alcalinité provoque un jaunissement de la pâte obligeant le recours à plus de produits de blanchiment.

1.5 Traitement des eaux dans l'industrie du désencrage

Les eaux usées en provenance du procédé de désencrage sont traitées pour éliminer les contaminants en provenance principalement des filtres, des nettoyeurs mécaniques, de la flottation et des éclaircisseurs.

Les exigences environnementales vis-à-vis des rejets dans les industries de papier ont poussé à la réutilisation au maximum de leurs eaux. Ces eaux sont donc traitées et recyclées. Ceci ne règle pas complètement le problème car le processus de recyclage pose un autre problème en matière d'accumulation des contaminants et d'énergie que les industries doivent corriger.

1.5.1 Utilisation des eaux

Aux États-Unis, la nouvelle législation de l'EPA (Environmental Protection Agency) oblige toute nouvelle installation de se doter d'un système fermé sans rejet. Ces systèmes posent comme problèmes fondamentaux :

- l'accumulation des solides dissous

- l'accumulation des solides en suspension
- l'accumulation de l'énergie thermique

L'accumulation des solides dissous et en suspension peut augmenter les bouchages et les dépôts dans les circuits des unités de désencrage. L'accumulation de la chaleur, quant à elle, peut aider dans les installations d'essorage, cependant un gain important de chaleur va exiger de réviser à la hausse la ventilation dans les salles de machines. Les solides en suspension causent de même de la corrosion et peuvent déclencher une prolifération bactérienne nécessitant un traitement anti bactérien.

Il reste évident que le recyclage des eaux, malgré les problèmes qu'il pose, est la solution d'avenir pour une préservation de l'environnement et une économie d'énergie. Déjà, en 1978, l'économie se chiffrait à 50 000\$ US/année pour une usine d'une capacité de 210 tonnes /jour recyclant 120 mètres cube d'eau par heure [22].

Ceci nous amène à la conclusion de la nécessité de réduire à la source l'utilisation des produits chimiques dans toutes les étapes de la chaîne de production. Nous faisons ressortir dans notre étude que le recours à des détergents de type alkyl sulfonés peut améliorer la situation d'aujourd'hui.

1.5.2 Système de traitement

Plusieurs systèmes de traitement sont en vigueur de par le monde. Le système de flottation par air dissous reste le plus commun. Le procédé est basé sur le fait que la plupart des particules ont une charge négative. L'ajout d'un neutralisant de la charge à l'aide d'un polymère cationique et d'un floculant [23] permet l'élimination jusqu'à 99% des particules solides. Ce procédé n'éliminant pas les solides dissous, il ne réduit la DCO que de 10 à 15% [24]. De ce fait, le traitement des eaux, une fois les solides en suspensions éliminées se poursuit par une filtration à l'aide de membranes (osmose inverse) et un traitement biologique. Dépendamment de la teneur des solides dissous un type de traitement peut être choisi prenant en considération principalement l'aspect

financier. Le traitement biologique nécessite des investissements plus coûteux plus important que ceux utilisant des filtrations à membranes. Cependant le coût d'exploitation du traitement biologique est de 40% inférieur [25].

1.5.3 Paramètres de contrôle

Dans les unités de désencrage les paramètres les plus critiques qui font l'objet de suivi sont :

- la demande chimique en oxygène (DCO)
- la conductivité
- la teneur en chlorure

Une usine de désencrage dans la Nouveau Mexique, région pauvre en eau, réutilise totalement des eaux. Les eaux sont traitées par un système de flottation à air dissous, une micro filtration avant l'osmose inverse [26-27]. Ces traitements permettent d'amener les eaux recyclées à une DCO de 500 à 1000 mg/L.

Chapitre 2 - Alkylbenzène linéaire

2.1 Introduction

Pourquoi ne pas utiliser comme tensioactif l'alkylbenzène linéaire sulfoné dans les procédés de désencrage? Ce tensioactif est produit au Canada, il est envisageable de remplacer l'oléate de sodium actuellement en utilisation dans les procédés de désencrage des vieux papiers.

Peut-on utiliser ce tensioactif dans la trituration ou dans la flottation, quel rôle peut-il jouer, comment se comportera-t-il en présence des autres adjuvants chimiques déjà présents dans le papier? À quel endroit, dans les différentes étapes du procédé de désencrage, serait-il le plus adéquat? Comment ce produit se comportera-t-il dans les eaux résiduelles?

Nous nous sommes donnés comme objectif d'essayer de répondre à ces questions. Dans le cadre de nos travaux, nous avons eu recours à trois grades de tensioactifs à base d'alkylbenzène (figure 2.1).

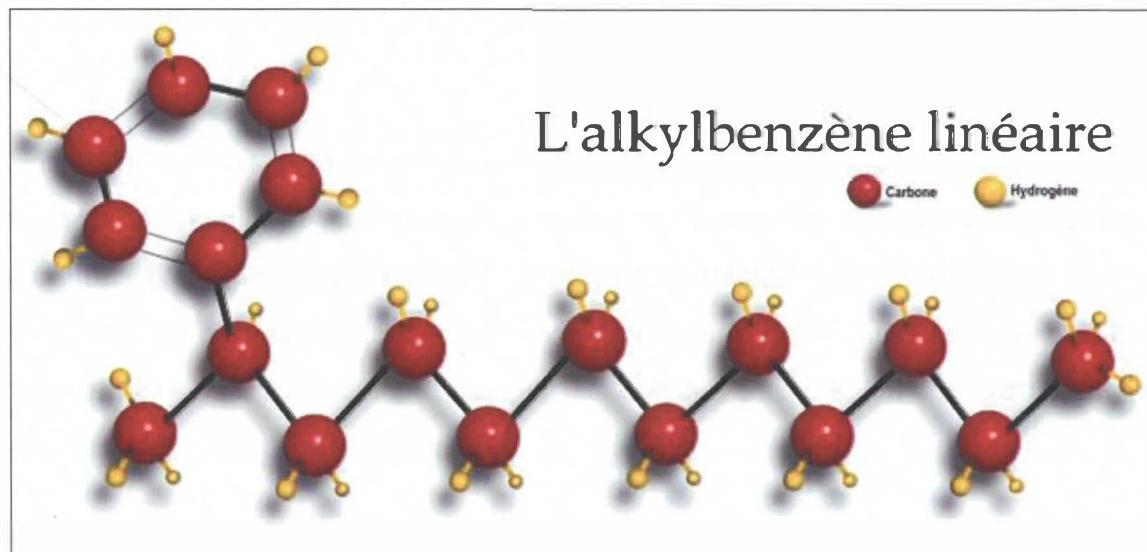


Figure 2.1 Alkylbenzène linéaire

La différence entre chacun des grades se situe au niveau de la longueur de la chaîne hydrophobe, qui a varié entre 10 et 14 carbones.

Dans la dernière partie de nos travaux, nous avons évalué sa performance vis-à-vis de l'environnement.

2.2 Industrie des détergents.

Depuis plusieurs années, la production mondiale de détergents synthétiques a dépassé celle des savons ordinaires. Le besoin de détergents est dû à deux problèmes que pose l'utilisation des savons ordinaires non améliorés. Premièrement, les savons ordinaires sont inefficaces à pH faible, c'est-à-dire en milieu acide, parce que l'acide gras à longue chaîne précipite. Le second problème, c'est qu'ils forment des sels insolubles avec les ions calcium et magnésium ou les ions ferriques présents dans l'eau «dure». Ces sels insolubles sont responsables de dépôts de toutes sortes. Pour résoudre ces problèmes, au moins partiellement, on peut ajouter des phosphates, lesquels forment des complexes solubles avec les ions métalliques et les empêchent de former des sels insolubles avec les savons ou les détergents. L'emploi exagéré de phosphates a fait qu'ils se sont retrouvés dans les cours d'eau. Leur présence favorise la prolifération de la végétation qui provoque, par eutrophisation, la mort de toute vie aquatique sur les plans d'eau. L'utilisation des phosphates dans les détergents n'a pas disparu, mais elle est limitée par la loi à des niveaux raisonnables.

Une manière de résoudre ces problèmes environnementaux a été de synthétiser des détergents bon marché et plus efficaces. Comme ces savons, les détergents devaient être constitués d'une longue chaîne lipophile et d'une extrémité polaire ou ionique, hydrophile [30]. De plus, cette extrémité ne devrait pas former de sels insolubles avec les cations présents dans l'eau dure, ni changer l'acidité de l'eau, il fallait donc remplacer le groupe carboxylate du savon ordinaire.

Les premiers détergents synthétiques étaient des sels de sodium de sulfates acides d'alkyles. À titre d'exemple on traitait l'alcool laurylique avec de l'acide sulfurique pour en faire un sulfate acide d'alkyle, qu'on neutralise ensuite avec de la soude (figure 2.2).

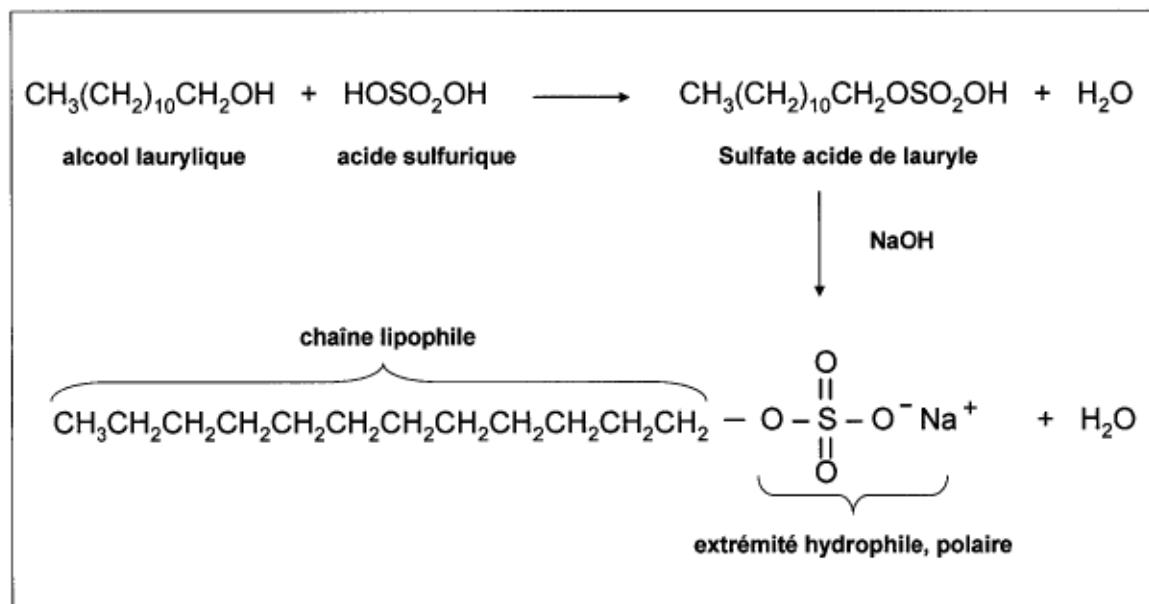


Figure 2.2 Sulfate de sodium et de lauryle

Par exemple, le sulfate de sodium et de lauryle est un excellent détergent. Il est constitué à partir d'un acide fort et d'une base forte. Les solutions de ce sel sont pratiquement neutres. En présence de sels de calcium et de magnésium il ne précipite pas et il est utilisable, aussi bien dans l'eau dure que dans l'eau douce. Par contre, il n'est pas accessible en quantités illimitées, d'où la nécessité de synthétiser et d'avoir recours à d'autres détergents.

Actuellement, les détergents les plus largement utilisés sont les alkylbenzène sulfonates à longue chaîne. On les prépare en trois étapes. On traite d'abord les alcènes à longue chaîne (10 -14 carbones) par du benzène avec un catalyseur de Friedel-Crafts (AlCl_3 ou HF) pour former l'alkybenzène (figure 2.3). On opère ensuite une sulfonation, puis la neutralisation par une base.

La chaîne alkyle ne doit pas être ramifiée. Les premiers alkylbenzènes sulfonates avaient des chaînes ramifiées et n'étaient pas biodégradables. Ils ont posé de sérieux problèmes de pollution dans les années 50, notamment par les énormes volumes de mousse dans les égouts des usines et sur les plans d'eau. Depuis 1965, on n'utilise plus que des alkylbenzènes sulfonates à chaîne linéaire qui sont totalement biodégradables par les micro-organismes et qui ne s'accumulent plus dans l'environnement.

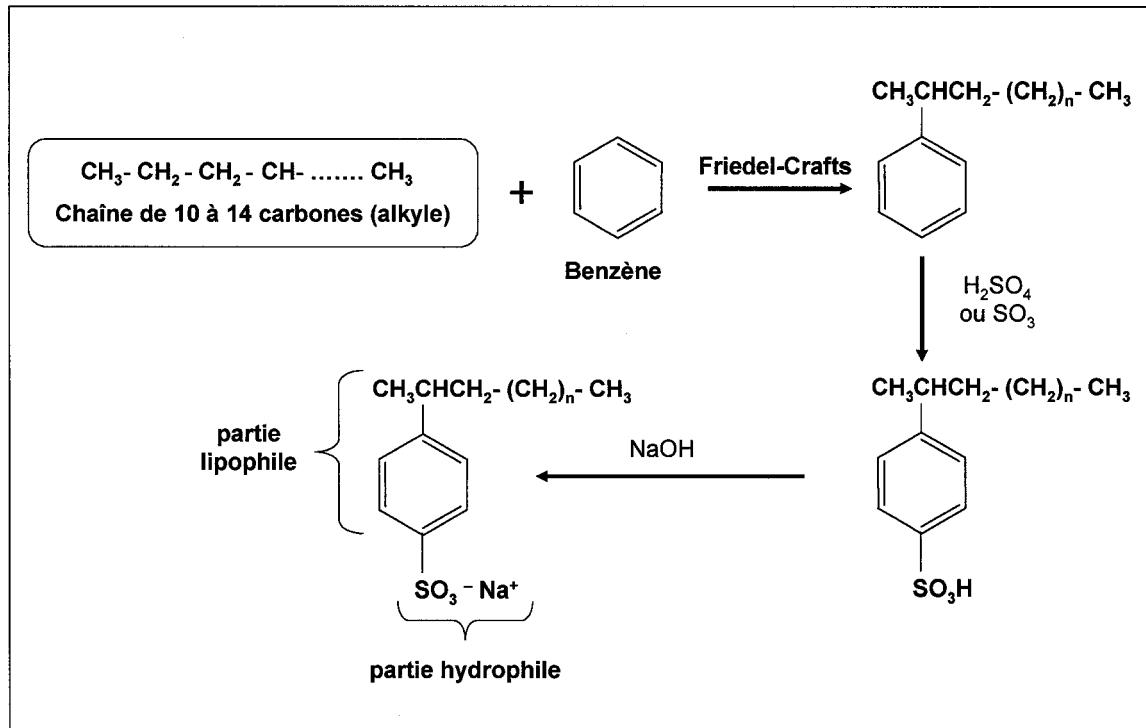


Figure 2.3 Alkylbenzène sulfonate de sodium

2.2.1 Production de l'alkylbenzène linéaire (ABL).

L'industrie des détergents se caractérise par trois étapes fondamentales :

- la production de l'alkylbenzène linéaire
- la production de l'acide sulfonique et de sa neutralisation

Véritable innovation technologique, le procédé de fabrication de l'usine de Bécancour a été mis au point par Petresa lors d'essais en laboratoire et dans une usine pilote en Espa-

gne. Il ne fait pas appel aux catalyseurs traditionnels et représente une percée majeure dans l'élimination des risques environnementaux. La production de l'alkylbenzène linéaire est réalisée à partir de deux matières premières, soit de la paraffine et du benzène.

La paraffine est un mélange de molécule comprise entre dix et quatorze carbones. Différentes distributions du nombre de carbone allant des mélanges les plus légers au plus lourds permet de produire trois grades d'alkylbenzènes ($C_{10}-C_{12}$; $C_{11}-C_{13}$; $C_{12}-C_{14}$). Les molécules de paraffine sont dépourvues de ramifications ce qui permet la production d'un alkylbenzène linéaire.

La première transformation concerne la paraffine, qui par un processus de déshydrogénéation donne une oléfine dans l'unité PACOL (PArafin Converted to OLefins). Cette déshydrogénéation, endothermique, est conduite à une température moyenne de 450°C sur un catalyseur au platine. L'hydrogène recyclé dans le procédé sert comme modérateur de la réaction de déshydrogénéation.

Lors de la déshydrogénéation, des produits secondaires (aromatiques) non recommandés pour les étapes des réactions suivantes, sont extraits au niveau de tamis moléculaires. Les oléfines réagissent avec le benzène ajouté dans le réacteur de l'unité de DETAL (DETergent Alkylation) sur un lit de catalyseur fluoré acide.

Après un processus de purification dans des colonnes de distillation, l'alkylbenzène linéaire est envoyé au stockage pour une dernière vérification de sa qualité avant expédition aux clients.

Lors des différentes étapes de production les produits intermédiaires sont analysés en vue d'obtenir un produit final en conformité avec les exigences des clients. Le procédé général est présenté dans la figure 2.4.

Dans le procédé de production de l'ABL, de l'alkylbenzène lourd (Heavy Alkyl Benzene: HAB) est produit. Chauffé dans un four ce produit est utilisé comme huile caloporeuse dans les équipements chauffants de l'usine. Outre cette utilisation, à défaut d'être commercialisée, l'huile peut être utilisée comme combustible de chauffage.

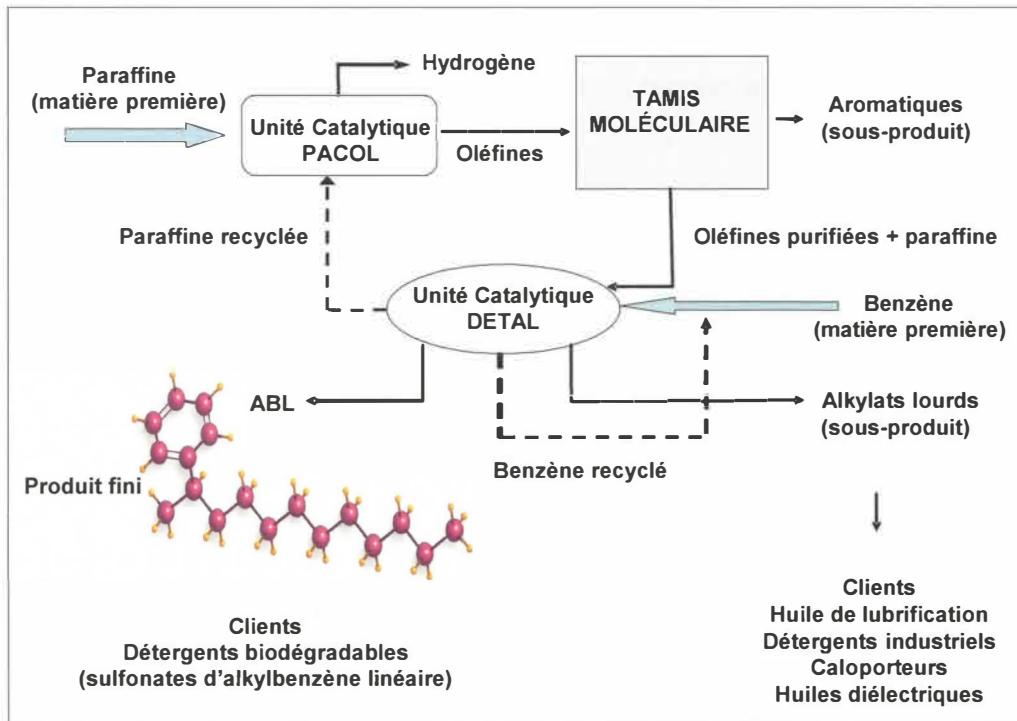


Figure 2.4 Schéma de procédé de l'usine d'ABL

2.2.2 Production de l'alkylbenzène linéaire sulfoné (LAS)

Plus de 98% de la production mondiale d'ABL est sulfonée en acide sulfonique qui est neutralisée en différents sels (sodium, ammonium..). Ces sels sont par la suite utilisés dans la formulation de différents détergents.

La réaction de sulfonation est conduite dans un réacteur multitungue à film. L'ABL est écoulé en film le long des parois des tubes avec dans le même sens un flux gazeux d'anhydride sulfureux (SO_3).

Le processus de sulfonation s'effectue à une température de 40 à 50 °C pour éviter la dégénérescence de la couleur du produit. Les tubes du réacteur sont refroidis à l'eau. Après la réaction de sulfonation, une étape de digestion et une d'hydrolyse s'effectue et nous obtenons de l'acide sulfonique. L'étape suivante est une étape de neutralisation avec une solution de soude. Avec cette neutralisation, nous obtenons un sel qui est la base des tensioactifs.

La figure 2.5 représente les différentes étapes du processus de sulfonation. Le produit final obtenu est totalement biodégradable et ne présente aucune accumulation dans l'environnement [26].

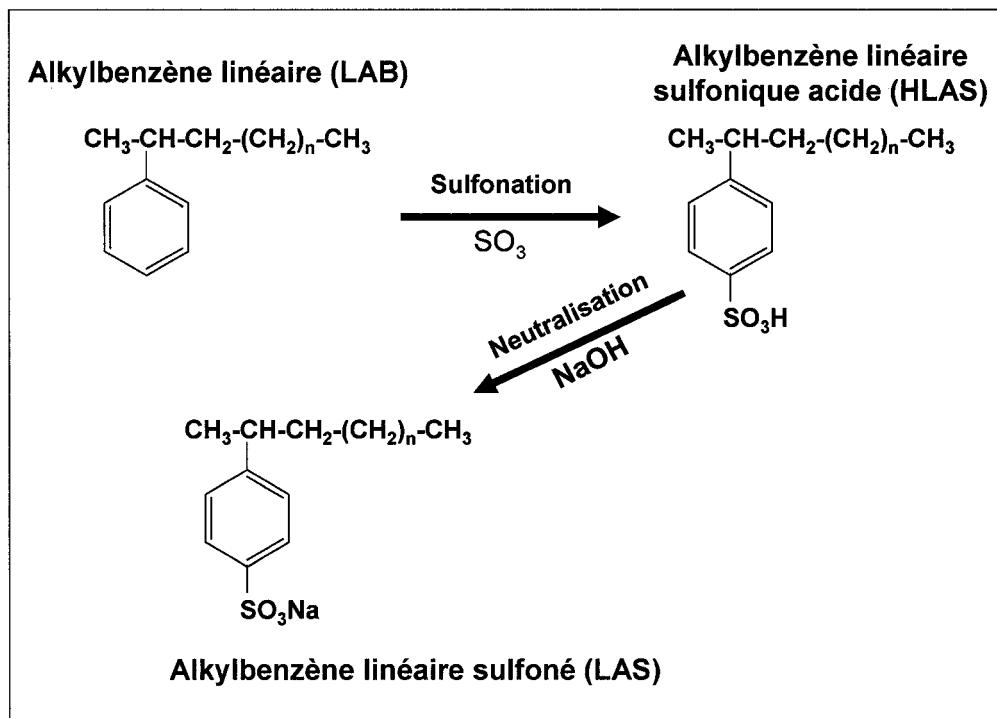


Figure 2.5 Fabrication du LAS

La figure 2.6 représente schématiquement le procédé général de la fabrication de l'alkylbenzène sulfoné linéaire (LAS) à l'usine de Bécancour.

2.2.3 Utilisation de l'alkylbenzène linéaire sulfoné (LAS).

L'alkylbenzène linéaire sulfoné est utilisé comme adjuvant dans la préparation des détergents domestiques pour le nettoyage des vêtements ou des ustensiles de cuisine dans un lave vaisselle. Généralement les détergents à usage vestimentaire utilisés dans les machines à laver sont commercialisés sous forme de poudre. Les détergents à vaisselle sont commercialisés pour la plupart liquides.

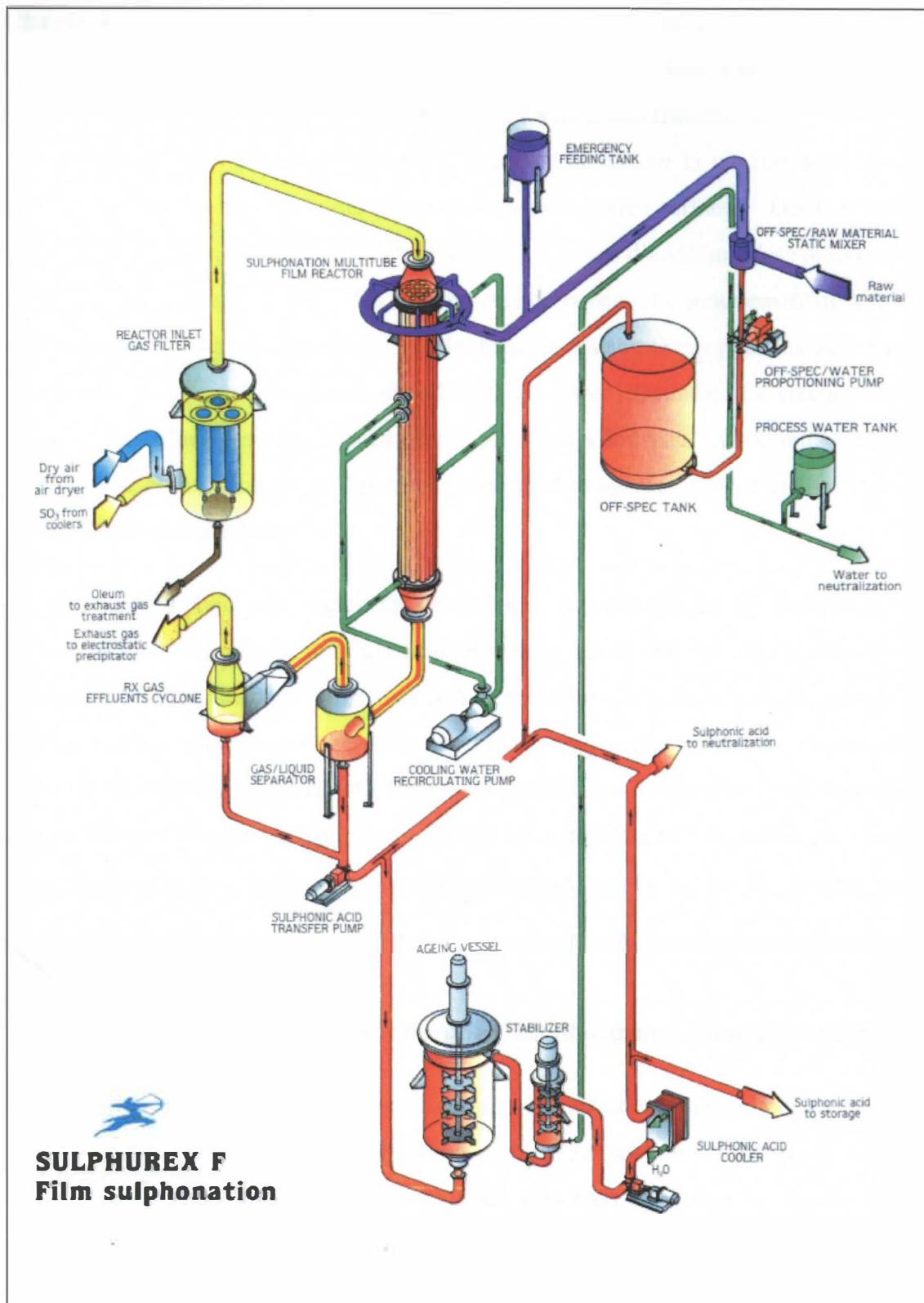


Figure 2.6 Procédé industriel de fabrication du LAS

Chaque détergent est constitué de plusieurs composants chimiques entre dix à douze composants. Chaque composant a un rôle à jouer, comme le blanchiment, l'action anti bactérienne, la réduction de la dureté de l'eau, l'action adoucissante pour les mains et autre propriétés. Les LAS ont la propriété première de baisser la tension de surface de l'eau pour aider au mouillage des fibres des tissus et autres surfaces. Les LAS jouent aussi le rôle de tensio-actifs, grâce à leur apport les forces d'adhésion des souillures aux fibres des tissus et aux surfaces des équipements de cuisine. Le mouvement de brassage des machines à laver ou des mains finit de détacher les souillures pour les disperser en suspension dans le milieu aqueux avec lequel elles sont éliminées. Le changement du potentiel de surface des particules empêche leur dépôt à nouveau sur les fibres ou sur les ustensiles. L'élimination est rendue aisée grâce au regroupement sous forme de micelles des particules des souillures.

Le processus répond aux règles de décrochage, d'empêchement de redéposition et d'élimination. Cet enchaînement des trois processus nous a fait penser à l'utilisation de ces mêmes tensioactifs dans l'élimination des encres dans le processus de désencrage par flottation des vieux journaux. Un autre aspect encourageant le recours à ces tensioactifs vient de leur biodégradabilité une fois rejetés dans l'environnement. Dans le chapitre suivant nous allons montrer comment les LAS en se dégradant ne s'accumulent pas dans les milieux naturels recevant les rejets urbains et par là même ne nuisent pas à l'environnement.

2.2.4 Processus de biodégradation de l'alkylbenzène linéaire sulfoné

Dans la biodégradation des détergents comme les alkylbenzènes sulfonates linéaires, c'est la chaîne carbonée qui est oxydée en premier par les microorganismes. Le cycle benzénique se transforme par la suite en acide gras sous l'action d'un enzyme qui est alors dégradé en chaînes d'hydrocarbures de plus en plus petites.

Si sur le cycle benzénique, la chaîne est ramifiée, il y a un stade intermédiaire de formation d'un hydroxy-ester à un alcool tertiaire et non secondaire qui dépend de la position de la ramification. Cela bloque le stade d'oxydation ultérieur et la dégradation de la

chaîne carbonée. D'où l'impossibilité de la biodégradation totale des alkylbenzènes sulfonytes ramifiés.

L'alkylbenzène linéaire sulfoné non ramifié commence son processus de biodégradation une fois rejeté dans les égouts. La biodégradation est totale au niveau des unités de traitement des eaux usées. La figure 2.7 présente les étapes principales de la destruction de la molécule. Nous pouvons constater que seuls ne persistent dans l'environnement que du dioxyde de carbone et des sulfates.

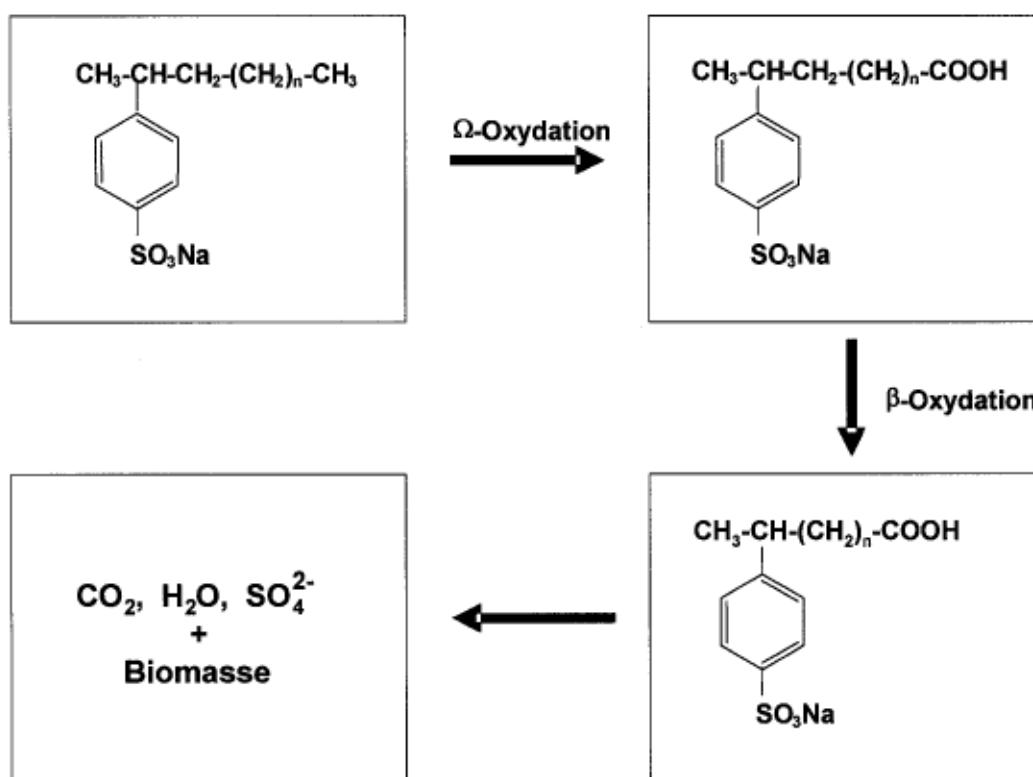


Figure 2.7 Processus de biodégradation de la molécule de LAS

Dans le processus d'oxydation, nous avons une formation d'un groupement acide suite à l'oxydation Ω , s'ensuit une oxydation β qui provoque l'élimination de deux carbone à la fois. Ce processus est mené sur différentes périodes de temps dépendamment de l'adaptabilité des différents groupes de bactéries nécessaires à la dégradation du LAS. Le processus se poursuit jusqu'à l'obtention des éléments de base et de la biomasse.

Ce processus de biodégradation a fait l'objet de plusieurs études autant en Europe qu'en Asie et aux Amériques. Les conclusions de ces études sont unanimes quant aux résultats de biodégradation, ils ont également été confirmés par l'Institut de la santé et de la protection des consommateurs au niveau européen [11].

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Matériaux utilisés.

Le vieux papier journal utilisé a été le quotidien *Le Nouvelliste*, un quotidien imprimé à Trois-Rivières sur des presses offset. Le papier était âgé entre deux et trois mois.

3.2 Impression du papier journal

Le journal a été imprimé à l'aide d'une encre lithographique (offset). Cette encre contient du noir de carbone comme pigment. Elle est adsorbée par les pores du papier avant de sécher. L'huile et la résine polymérisent sous l'influence de l'oxygène de l'air et forme un film qui se fixe au papier. Cette encre du fait de sa forte pigmentation donne une coloration supérieure à l'impression. Le tableau 2.1 montre la composition typique d'une encre offset [13].

Tableau 2.1 Composition de l'encre offset

Composition de l'encre offset	
Composants	%
Pigments	12
Huiles minérales	53
Distillats pétroliers	17
Bitumes	2
Résines aromatiques	8

3.3 Détergents

Notre étude a porté sur trois alkylbenzènes linéaires fabriqués à l'usine de Bécancour. Les trois détergents utilisés étaient :

- A) Le P500-Q qui est un alkylbenzène linéaire contenant une chaîne d'alkyle de 10 à 13 atomes de carbone, ayant en moyenne 11,3 atomes. Le poids moléculaire se situant entre 233 et 237 g/mol..
- B) Le P550-Q qui est un alkylbenzène linéaire contenant une chaîne d'alkyle de 10 à 13 atomes de carbone, ayant en moyenne 11,7 atomes. Le poids moléculaire se situant entre 239 et 243 g/mol.
- C) Le P585-Q qui est un alkylbenzène linéaire contenant une chaîne d'alkyle de 10 à 14 atomes de carbone, ayant en moyenne 12,7 atomes. Le poids moléculaire se situant entre 253 et 259 g/mol.

Nous avons en premier lieu sulfoné les trois détergents dans les laboratoires de l'usine de Bécancour. La deuxième étape qui concernait la neutralisation a été réalisée juste avant l'utilisation du détergent dans les processus de trituration et de flottation, la procédure de neutralisation est présentée à la section suivante.

3.3.1 Neutralisation de l'acide sulfonique

La neutralisation des alkylbenzènes sulfonés s'effectue dans un bécher, après avoir pesé une quantité du sulfonat à neutraliser, on ajout graduellement la soude en agitant avec une tige de verre jusqu'à homogénéité entre chaque ajout. Il faut faire très attention car il y a un dégagement de chaleur. La neutralisation ne s'effectue pas par une titration, c'est une neutralisation par poids de nos réactifs.

Procédure de neutralisation de l'acide sulfonique du tensioactif à base de P500-Q

Masse molaire ABL = 233,1 g/mol

Masse molaire SO₃ = 80,7 g/mol

Masse molaire de l'alkylbenzène sulfoné = 233,1 g/mol + 80,7 g/mol = 313,8 g/mol

Pour neutraliser, nous devons donc faire réagir 1 mol d'alkylbenzène sulfoné avec une molécule d'hydroxyde de sodium (NaOH) dont la masse molaire est de 40 g/mol.

Neutraliser 313,8 g d'alkylbenzène sulfoné (P500-Q) nécessite 40,0 g de NaOH si nous utilisons des pastilles, par contre, si nous utilisons une solution à 50% de NaOH, la quantité à ajouter est de 80,0 g.

Exemple de calcul d'une neutralisation avec une solution NaOH à 50%

$$\frac{313,8 \text{ g} + 40,0 \text{ g} \text{ (masse solide)}}{313,8 \text{ g} + 40,0 \text{ g} + 40,0 \text{ g eau}} = \frac{353,8 \text{ g}}{393,8 \text{ g}} = 89,8\%$$

Procédure de neutralisation de l'acide sulfonique du tensioactif à base de P550-Q

Masse molaire ABL = 240,4 g/mol

Masse molaire SO_3 = 80,7 g/mol

Masse molaire de l'alkylbenzène sulfoné = 240,4 g/mol + 80,7 g/mol = 321,1 g/mol.

Nous appliquons la même procédure pour la neutralisation que pour le tensioactif à base de P500-Q

Procédure de neutralisation de l'acide sulfonique du tensioactif à base de P585-Q

Masse molaire ABL = 253,7 g/mol

Masse molaire SO_3 = 80,7 g/mol

Masse molaire de l'alkylbenzène sulfoné = 253,7 g/mol + 80,7 g/mol = 334,4 g/mol

Nous appliquons la même procédure pour la neutralisation que pour le tensioactif à base de P500-Q.

3.4 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés lors de la trituration et de la flottation provenaient de la compagnie Aldrich, ils ont été utilisés sans aucune purification.

Le polyacrylamide (PAM 15) utilisé lors de la flottation provenait de la compagnie LPM Technologies inc.

3.5 Équipements utilisés

3.5.1 Triturateur

Le papier journal a été au préalable découpé en lanières avant d'être incorporé dans un triturateur. La mise en pâte est effectuée de façon discontinue dans un triturateur hélicoïdal de laboratoire possédant une décharge à la base (figure 3.1). La puissance du moteur est de 0,75 kW, le triturateur a une capacité de 10 litres et est opéré à la vitesse de 1000 RPM.

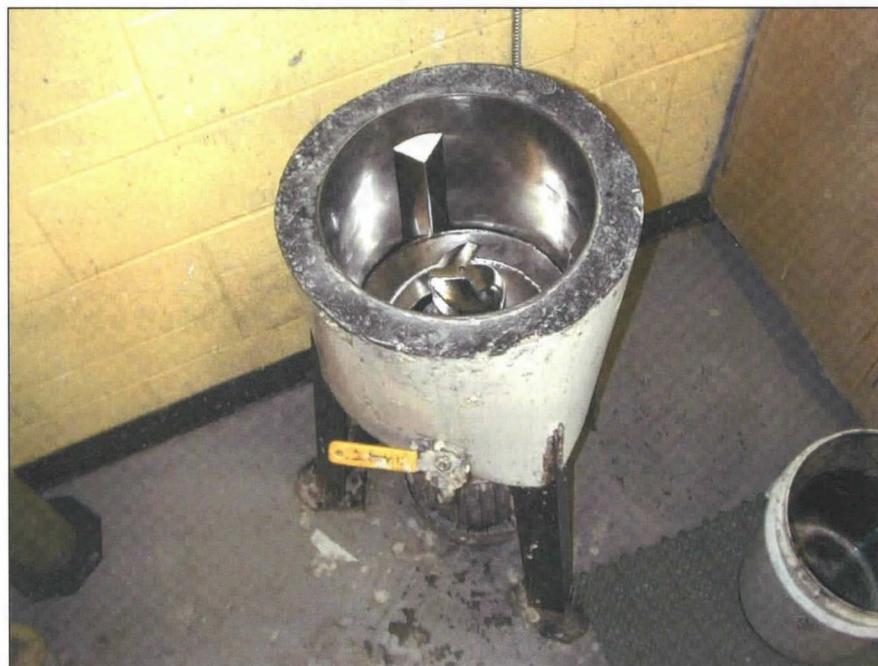


Figure 3.1 Triturateur de laboratoire

3.5.2 Cellule de flottation

Pour la flottation nous avons utilisé une cellule de laboratoire LEEDS avec une capacité de 10 litres. La cellule est munie d'un agitateur à vitesse fixe de 1 200 tours minute. À la base de la cellule un débit d'air constant est injecté à raison de 3 litres par minute. La figure 3.2 représente la cellule de flottation utilisée.



Figure 3.2 Cellule de flottation

3.6 Paramètres de la trituration

La remise en pâte dans le trituateur a été effectuée avec 400 grammes de papier journal sec coupé en lanières. Nous avons par la suite ajouté une quantité d'eau pour obtenir une consistance de 6%, l'eau ajoutée était à 40 °C.

Les quantités de produits chimiques ajoutés ont été déterminées en fonction de la quantité de papier sec. Le tableau 3.2 présente les produits chimiques et l'ordre d'addition de ceux-ci dans le trituateur. Le pH est par la suite ajusté entre 10,5 et 11,5.

Tableau 3.2 Produits chimiques pour la trituration

Produits chimiques	Pourcentage %
Silicate de sodium	1,0
NaOH	1,0
Tensioactifs	0,5
DTPA	0,3
Peroxyde d'hydrogène	1,0

Le trituateur est opéré pendant 15 minutes, la suspension fibreuse est récupérée et entreposée dans un endroit réfrigéré à 4°C avant de procéder à la flottation.

3.6.1 Préparation de la suspension fibreuse avant la flottation.

De la suspension fibreuse issue du trituateur, nous avons prélevé 1 litre que nous diluons 1/10 avec de l'eau chaude à 40°C. Un aliquot de 250 mL est prélevé et filtré sur un papier filtre Reeve Angel 202, le filtrat nous a servi à déterminer la dureté de l'eau (teneur en Ca ⁺⁺).

Pour rendre les particules d'encre hydrophobes, on ajoute du chlorure de calcium sous forme d'une solution aqueuse. Les ions de calcium transforment les micelles hydrophiles de l'encre en micelles hydrophobes. Le contrôle et l'ajustement de la concentration des ions Ca ⁺⁺ se fait par addition de chlorure de calcium (CaCl₂). Les mesures sont rapportées en carbonate de calcium (CaCO₃). Le dosage visé est de 200 ppm de CaCO₃.

Les fibres récupérées sur le filtre nous a permis de déterminer la consistance de la suspension fibreuse.

Des feuilles sont préparées avec la suspension fibreuse pour déterminer les caractéristiques optiques avant flottation.

3.7 Paramètres de la cellule de flottation

La cellule de flottation est alimentée avec 6,5 litres de la suspension fibreuse obtenue après trituration. La suspension est maintenue à une température entre 25 et 65°C selon les conditions expérimentales et avec un pH constant de 8,5. Les flottations ont été effectuées avec des concentrations variables de détergents.

La flottation a été effectuée avec un débit d'air constant de 3 litres par minute. La vitesse de l'agitateur a été fixée à 1200 tours par minute. La durée d'une flottation était de cinq minutes pendant laquelle la mousse qui déborde est raclée et récupérée. La mousse

obtenue est échantillonnée et placée dans un four à 60°C pendant 24 heures. Cet échantillon nous a permis d'évaluer la perte de fibres.

De la suspension flottée, une quantité a été prélevée afin de fabriquer les feuilles standard pour déterminer les propriétés optiques de la pâte après flottation.

3.8 Préparation de feuilles

Des feuilles de 4 grammes ont été préparées à partir des suspensions avant et après flottation. L'échantillon de la suspension est d'abord acidifié à pH 3 pour éviter le noircissement des fibres par agglomération des particules d'encre. Cet échantillon est passé à travers un filtre d'un diamètre de 15 cm de type Whatman. Le matelas de fibres, qui constitue la feuille, obtenu sur le filtre est ensuite pressé à 15 psi.

La feuille obtenue est conservée 24 heures dans une chambre à humidité contrôlée. Par la suite les propriétés optiques de la feuille ont été déterminées.

3.9 Évaluation du niveau de blancheur

Dans l'industrie des pâtes et papier, la blancheur est l'un des plus importants paramètres qui sert à caractériser la pâte. Ce paramètre optique permet de comparer les différents types de papier entre eux. Le niveau de blancheur a été mesuré avec l'analyseur Technibrite Micro TB IC.

3.10 Concentration en encre résiduelle

En plus de mesurer le niveau de blancheur, dans le domaine de la pâte désencrée, il est important de mesurer l'encre résiduelle qui est demeurée attenante aux fibres de la feuille. Ce paramètre est intimement lié à la blancheur de la feuille. Ce paramètre est une

mesure de la concentration effective d'encre résiduelle (ERIC : Effective Residual Ink Concentration) dans le papier traité.

L'analyse effectuée sur l'appareil Technibrite Micro-TB, est basée sur l'absorption de la lumière infrarouge à 950 nanomètres. Cette absorption est fonction de la quantité et de la dispersion des particules d'encre résiduelle dans le papier.

3.11 Perte de fibre

La perte de fibres due à la flottation est mesurée comme suit :

$$\text{Quantité de fibres} = \text{quantité de pâte diluée} \times \text{consistance}$$

Une fois la flottation terminée, les rejets des mousses sont récupérés, séchés et pesées afin d'avoir le poids des solides entraînés par la mousse.

Perte en fibres % = Poids des fibres rejetées / quantité de fibres totale mise dans la cellule.

3.12 Caractérisation des eaux résiduaires

Des échantillons d'eau ont été prélevés après la trituration et après chacune des flottations. Pour chacune de ces types d'eau résiduaires, nous avons déterminé le contenu en carbone organique et inorganique ainsi que la demande chimique en oxygène.

3.12.1 Détermination du carbone organique et inorganique

La teneur en carbone organique et inorganique de nos eaux résiduaires a été mesurée avec un analyseur de type DC-190, la figure 3.3 présente le schéma de l'appareil utilisé. Le principe consiste en une combustion de l'échantillon sur un catalyseur de platine à une température de 680°C et en présence d'un courant d'oxygène. Le gaz carbonique issue de cette combustion est mesuré par un détecteur à infrarouge.

Pour le carbone inorganique, l'échantillon est introduit dans un réacteur contenant une solution d'eau acidulée à la température ambiante. Dans cet environnement acide toutes les formes de carbones inorganiques sont extraites de la solution par un courant continu de gaz. Le courant est ensuite séché avant d'être quantifié dans le détecteur à infra rouge non dispersant (NDIR)

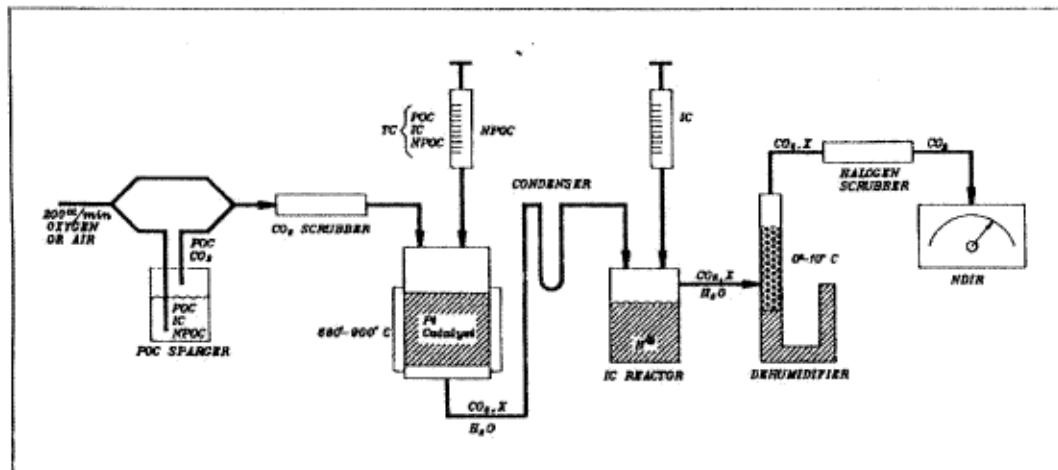


Figure 3.3 Analyseur de carbone organique et inorganique DC-190

3.12.2 Détermination de la demande chimique en oxygène

Pour mesurer la demande chimique en oxygène de nos eaux résiduaires, nous avons eu recours à la méthode HACH. Le principe est basé sur une micro méthode de digestion de l'échantillon. Cette méthode utilise des tubes de réactifs pré mesurés et prêts à l'emploi. Dans le tube de réactifs on ajoute 2 mL d'échantillon.

Le tube est ensuite chauffé pendant 2 heures à la température de 150°C. Après réaction le tube est placé dans un spectrophotomètre qui donne directement la lecture en mg/litre de la DCO. Cette méthode est approuvée par la USEPA (Agence pour la protection de l'environnement des USA).

Chapitre 4 - Résultats et discussion

Nos travaux ont été divisés en quatre étapes, une première étape pour évaluer l'efficacité des tensioactifs alkylbenzènes sulfonés à la trituration de nos vieux papiers, une seconde pour évaluer l'effet de ces tensioactifs comme agent dispersant et moussant dans la flottation, une troisième étape pour évaluer l'efficacité des agents dans des conditions industrielles de désencrage et enfin une dernière étape d'évaluation environnementale.

4.1 Utilisation des alkylbenzènes sulfonés à la trituration

Nos premières séries de travaux avaient pour objectif d'évaluer l'efficacité des alkylbenzènes sulfonés à la trituration. Nos résultats nous montrent que ces agents n'ont pas permis de réduire la liaison entre l'encre et la fibre ce qui n'a pas favorisé le décrochage de l'encre de la surface des fibres. Le gonflement de la fibre par la soude ne suffit pas à la destruction de la liaison fibre-encre tel que nous l'avons constaté avec la microscopie optique.

4.2 Alkylbenzènes comme agent dispersant et moussant à la flottation

Dans cette partie de notre projet, nous avons évalué la performance des alkylbenzènes sulfonés en tant qu'agent dispersant et moussant. Nos travaux nous ont permis de déterminer la concentration la plus appropriée quant à l'utilisation des tensioactifs en matière de moussage et de détergence.

Nous avons utilisé en premier lieu deux tensioactifs qui sont produits actuellement à l'usine de Petresa à Bécancour. Le premier tensioactif à base de P500-Q est un alkylbenzène avec une chaîne moyenne de 11,3 carbones tandis que le P550-Q est une chaîne moyenne à 11,7 carbones. Nous avons évalué leur performance en comparaison avec le tensioactif utilisé dans le domaine du désencrage soit l'oléate de sodium.

4.2.1 Oléate de sodium

Les résultats de nos travaux sur l'utilisation de l'oléate de sodium pour le désencrage du Nouvelliste sont présentés dans le tableau 4.1. Deux séries d'expériences ont été réalisées avec un intervalle de trois mois, en utilisant toujours le même vieux papier.

Nous pouvons constaté que le niveau de blancheur entre les deux séries diminue de près de deux points sans flottation. Après la flottation, les gains de blancheur se situent entre 9 et 10%, quant à la concentration de l'encre résiduelle (ERIC) dans notre pâte, nous pouvons constater une amélioration de 50%. Lors des deux flottations, nous avons évalué notre perte moyenne en fibres à près de 4%.

Tableau 4.1 Résultats de l'oléate de sodium

Première série	Blancheur % ISO	Eric ppm	Consistance %	% de fibres dans les rejets d'une flottation
Avant flottation	42,3 ± 0,2	714 ± 70	0,52%	
Après flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	47,1 ± 0,2	375 ± 10	0,48%	4,4 ± 0,5
Deuxième série	Blancheur % ISO	Eric ppm	Consistance %	% de fibres dans les rejets d'une flottation
Avant flottation	40,5 ± 0,2	835 ± 75	0,54%	
Après flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	46,4 ± 0,2	438 ± 26	0,48%	3,9 ± 0,5

4.2.2 Évaluation du moussage des tensioactifs P500-Q et P550-Q

Compte tenu que les deux tensioactifs n'ont jamais été utilisés par l'industrie papetière du désencrage, nous avons évalué leur comportement en présence des produits chimiques liés au désencrage.

Dans une cellule de flottation, nous avons incorporé les additifs chimiques d'une flottation et procédé à une flottation sans fibres pour mesurer les capacités de mouillage de nos agents ainsi que les pertes de liquide en terme de mousse.

Les expériences ont été menées selon le programme suivant :

Concentration % de P500-Q : $X_1 = 1, X_2 = 0,5, X_3 = 0,25$

Concentration % de P550-Q : $X_1 = 1, X_2 = 0,5, X_3 = 0,25$

Concentration ppm CaCO₃ : $Y_1 = 200, Y_2 = 0$ ppm.

Le tableau 4.2 présente la planification de nos expériences et les résultats sont présentés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.2 Planification des expériences

Expériences	Paramètre 1	Paramètre 2
1	X_1	Y_1
2	X_1	Y_2
3	X_2	Y_1
4	X_2	Y_2
5	X_3	Y_1
6	X_3	Y_2

Ces essais nous montrent une perte de liquide avec les trois concentrations évaluées des tensioactifs à base de P550-Q et P500-Q; contrairement à l'oléate de sodium qui n'occasionne aucune perte en l'absence de pâte diluée.

Les pertes en liquide augmentent avec la concentration du tensioactif. Pour ces deux tensioactifs à base d'alkylbenzène, les résultats concernant les pertes en liquide sont similaires. La présence de carbonate diminue l'effet de mouillage et par conséquent diminue les pertes en liquide.

Tableau 4.3 **Évaluation du moussage**

Oléate de sodium 1%	200 ppm de CaCO ₃				
% de liquide en perte mousse	Aucune perte				
Alkylbenzène sulfoné	1% actif de P500-Q		0,5% actif de P500-Q		0,25% actif de P500-Q
P500-Q	sans CaCO ₃	200 ppm de CaCO ₃	sans CaCO ₃	200 ppm de CaCO ₃	sans CaCO ₃
% de liquide en perte de mousse	19,4 ± 0,4	15,4 ± 0,4	11,7 ± 0,8	10,5 ± 0,7	9,2 ± 0,5
Alkylbenzène sulfoné	1% actif de P550-Q		0,25% actif de P550-Q		0,5% actif de P550-Q
P550-Q	sans CaCO ₃	200 ppm de CaCO ₃	sans CaCO ₃	200 ppm de CaCO ₃	sans CaCO ₃
% de liquide en perte de mousse	18,5 ± 0,4	14,8 ± 0,4	11,1 ± 0,8	9,2 ± 0,7	8,5 ± 0,5

Compte tenu des pertes de liquide occasionnées par l'utilisation de ce type de tensioactifs, nous pouvons en conclure qu'il y aura des pertes de fibres lors de la collecte de la mousse à la sortie de la cellule de flottation.

Les concentrations optimales des tensioactifs utilisées pour la poursuite de nos travaux ont été déterminées en tenant compte de ces résultats.

4.3 Évaluation des tensioactifs dans des conditions de désencrage industrielles

En tenant compte de nos résultats précédents, nous pouvons conclure que les tensioactifs à base d'alkylbenzène sulfoné peuvent être utilisés dans le domaine de la flottation des

vieux papiers. En utilisant une cellule de flottation de laboratoire fabriquée par Paprican, nous avons évalué la performance des tensioactifs à base de P500-Q et P550-Q dans la flottation avec des vieux journaux.

4.3.1 Concentration de tensioactifs dans la cellule de flottation

Dans cette partie de nos travaux, nous avons évalué l'incorporation du tensioactif à base de P500-Q dans des concentrations comprises entre 0 et 1%.

Compte tenu des résultats non significatifs d'utiliser les tensioactifs à base d'alkylbenzène sulfoné dans la trituration, nous avons utilisé l'oléate de sodium dans la trituration et le tensioactif à base de P500-Q à la flottation.

Deux séries d'expériences ont été effectuées, l'un en ayant une concentration de CaCO_3 nulle et l'autre en addition du CaCl_2 afin d'obtenir une concentrations en CaCO_3 de 200 ppm. Les résultats obtenus concernant le niveau de blancheur et ERIC sont présentés dans les figures 4.1 et 4.2.

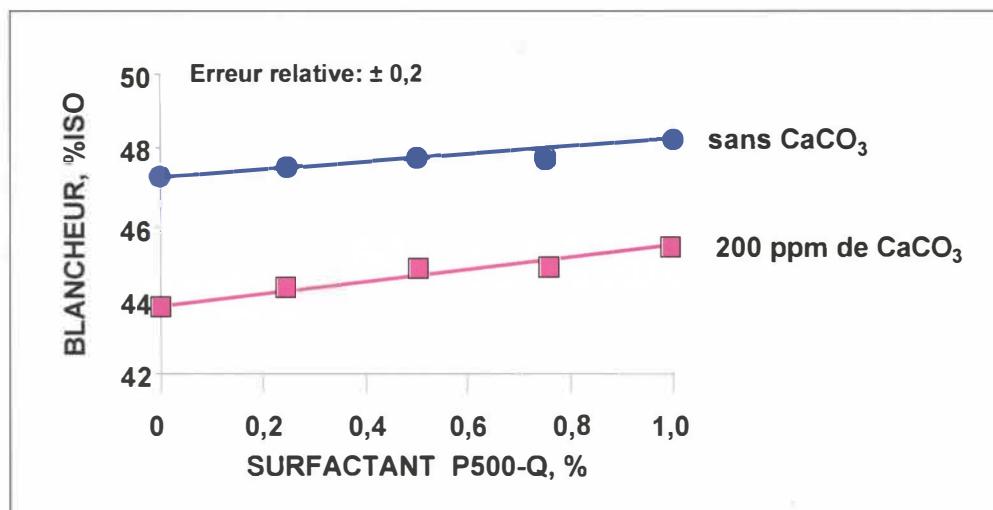


Figure 4.1 Blancheur en fonction de la concentration de P500-Q

Les résultats, nous montrent que le niveau de blancheur augmente en fonction de la concentration de tensioactif. L'augmentation est d'environ 1 point de blancheur.

L'augmentation est similaire que l'on ajoute ou pas du chlorure de calcium, par contre l'ajout de chlorure de calcium diminue le niveau de blancheur. Cette diminution du niveau de blancheur est normale puisque que le chlorure de calcium détruit le peroxyde d'hydrogène [31].

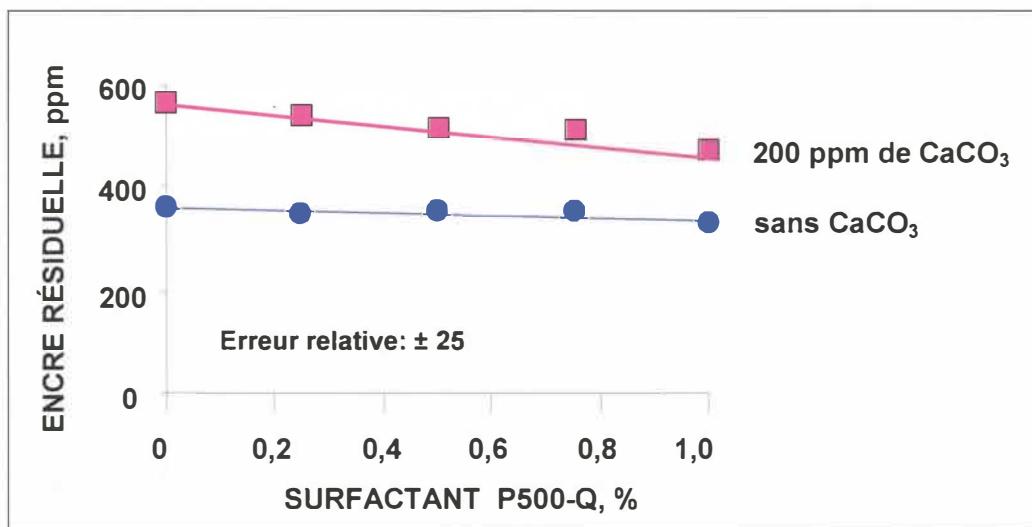


Figure 4.2 ERIC en fonction de la concentration de P500-Q

En ce qui concerne l'encre résiduelle, nous pouvons constater que le niveau diminue avec l'augmentation de la charge en tensioactif. Ce résultat nous confirme que le tensioactif agglomère l'encre et en permet l'élimination par la flottation. L'utilisation de chlorure de calcium dans la cellule de flottation conduit à une dispersion plus importante de l'encre (0% tensioactif) ce qui influe sur la blancheur et sur la quantité résiduelle d'encre dans la pâte.

Les prochaines séries d'essais ont été effectuées avec une concentration de 0,5% en tensioactif.

4.3.2 Désencrage selon des conditions industrielles.

Les tests se feront avec les trois détergents : l'oléate de sodium, le P500-Q et le P550-Q. Les tableaux 4.4 et 4.5 présentent les conditions de conduite des tests et les résultats obtenus.

Tableau 4.4 Conditions de désencrage avec les tensioactifs

Produits chimiques	Pourcentage %
Silicate de sodium	1
NaOH	1
Tensioactifs	0,5
DTPA	0,3
Peroxyde d'hydrogène	1
CaCl ₂	200 ppm

Tableau 4.5 Résultats de désencrage avec l'oléate, le P500-Q et le P550-Q

Oléate de sodium	Blancheur % ISO	Eric ppm	Turbidité NTU	% de solides dans les rejets après flottation
Avant flottation	47,6 ± 0,2	646 ± 70	35,6 ± 0,5	
Flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	51,3 ± 0,2	439 ± 10	<1	6,2 ± 0,5
<hr/>				
P500-Q	Blancheur % ISO	Eric ppm	Turbidité NTU	% de solides dans les rejets après flottation
Avant flottation	47,2 ± 0,2	850 ± 75	34,1 ± 0,5	
Flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	47,8 ± 0,2	776 ± 26	1,3 ± 0,5	8,6 ± 0,5
<hr/>				
P550-Q	Blancheur % ISO	Eric ppm	Turbidité NTU	% de solides dans les rejets après flottation
Avant flottation	47,7 ± 0,2	690 ± 70	27,3 ± 0,5	
Flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	47,8 ± 0,2	659 ± 35	<1	10,4 ± 0,5

En comparant les trois tensioactifs, nous pouvons constater que le tensioactif conventionnel en industrie, l'oléate de sodium donne les meilleurs résultats en terme de blancheur et d'encre résiduelle. En ce qui concerne la turbidité, les trois tensioactifs montrent des résultats similaires.

L'oléate de sodium montre de 2 à 4% moins de rejets après la flottation. Ce résultat nous indique que l'utilisation dans la flottation de tensioactif à base d'alkylbenzène sulfoné réduit l'efficacité du procédé.

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure que les deux tensioactifs sont inefficaces pour la flottation, leur capacité de flottation étant réduite une partie importante des particules d'encre reste prise dans les fibres et une partie des fibres est entraînée hors de la cellule.

Compte tenu de nos résultats très décevants lors de la flottation, nous avons effectué le lavage de la pâte après la trituration en présence du tensioactif à base de P500-Q. Les résultats obtenus (tableau 4.6) nous montrent l'efficacité d'un lavage en présence de ce tensioactif, le niveau de blancheur s'accroît de 11 points, l'encre résiduel dans la pâte diminuant d'environ 80%.

Tableau 4.6 Lavage de la pâte après trituration en présence de P500-Q

Flottation	Blancheur % ISO	Eric ppm
Pâte désencrée	47,2 ± 0,2	850 ± 75
Flottation avec l'oléate de sodium et 200 ppm de CaCO ₃	51,3 ± 0,2	439 ± 10
P500-Q		
Flottation avec 200 ppm de CaCO ₃	47,8 ± 0,2	776 ± 26
Après lavage	58,3 ± 0,2	173 ± 50

Ces essais n'étaient que pour constater le pouvoir dispersant du tensioactif, nous n'avons pas continué nos expérimentations de lavage compte tenu de l'impact environnemental de ce procédé.

4.3.3 Réduction de la turbidité de nos effluents

Lors de nos premiers essais, nous avons constaté que l'eau de nos filtrats était trouble, elle contenait des matières en suspension. Afin de réduire la demande chimique en oxygène et le carbone total dans nos effluents, nous avons ajouté un polyacrylamide (PAM 15) avant la flottation. L'ajout du polyacrylamide est basé sur les travaux de plusieurs chercheurs [32, 33, 34].

Dans le cadre de ces expériences, nous avons utilisé le tensioactif à base de P500-Q à une concentration de 0,5%. Les concentrations de CaCO_3 ont été variées de 0 à 200 ppm et le polyacrylamide a été ajouté à des concentrations de 0,2% et 0,5%. Les figures 4.3, 4.4 et 4.5 montrent l'influence de l'ajout d'un polymère de rétention dans la cellule de flottation. À la figure 4.3, nous pouvons constater que la présence de polyacrylamide fixe l'encre dans la feuille.

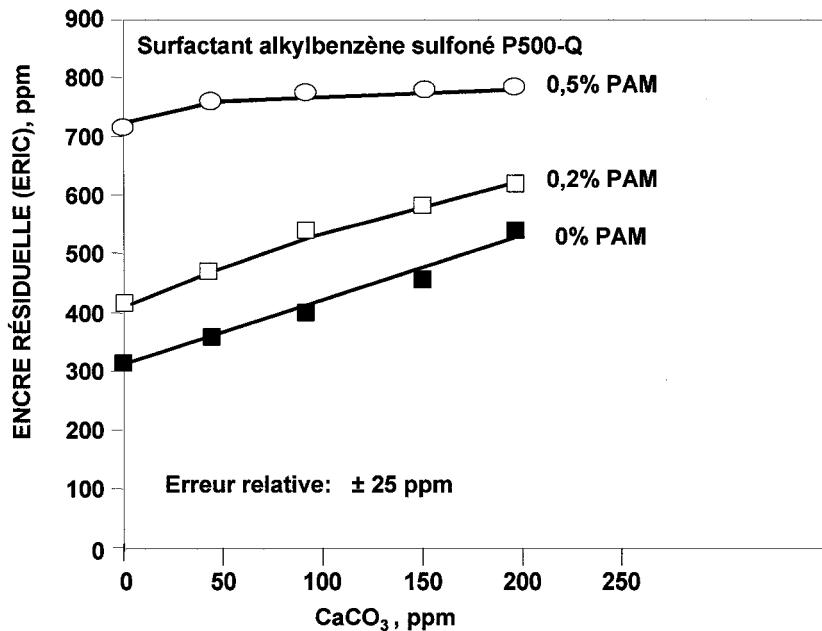


Figure 4.3 Impact de l'ajout de polyacrylamide sur l'encre résiduelle

À la figure 4.4, nous pouvons constater que l'augmentation du carbonate diminue le niveau de blancheur de même que l'accroissement de la charge en polyacrylamide. La feuille est plus grise ce qui signifie que l'encre est dispersée dans la feuille.

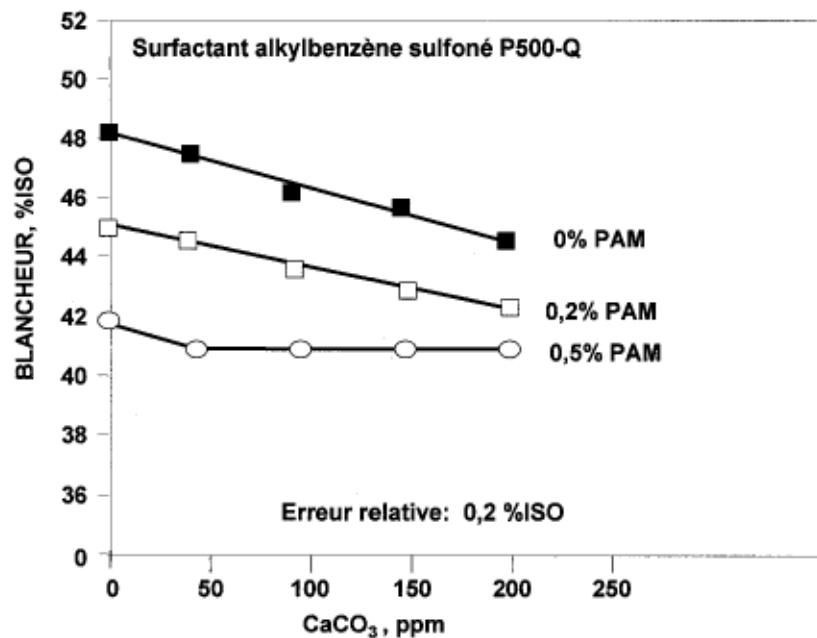


Figure 4.4 Impact de l'ajout de polyacrylamide sur la blancheur

Les résultats présentés à la figure 4.5 nous montrent l'efficacité de l'ajout du polyacrylamide, l'ajout de 0,5% de PAM réduit de 88 à 92% de la turbidité de notre effluent.

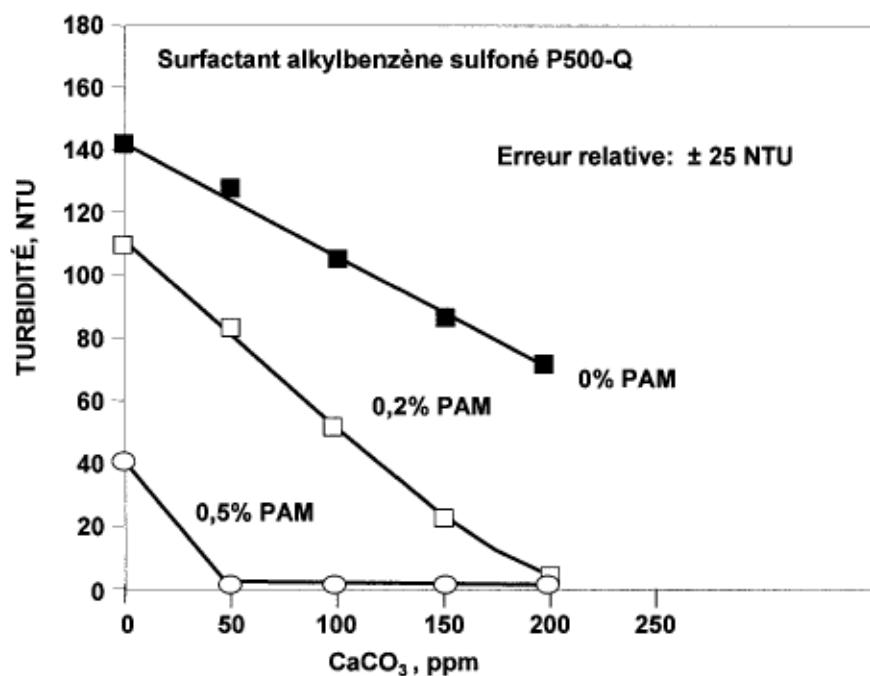


Figure 4.5 Impact de l'ajout de polyacrylamide sur la turbidité

Cette partie de nos expériences nous a permis de faire ressortir encore plus les propriétés dispersantes du P500-Q. Cette propriété est l'évidence d'un détergent outre sa propriété de diminuer la tension de surface de l'eau pour permettre une meilleure mouillabilité.

Compte tenu que les résultats ne sont pas satisfaisants en matière de flottation avec les tensioactifs à base de P500-Q et P550-Q, nous avons décidé d'évaluer les capacités du tensioactif à base de P585-Q

4.4 Tensioactif à base de P585-Q

Le tensioactif à base de P585-Q est également un tensioactif à base d'alkylbenzène sulfoné, sauf que contrairement aux deux précédents possède une chaîne d'alkyle en moyenne de 12,7 carbones et est utilisé dans la production de détergents en poudre biodégradables de haute performance. Les travaux de Beneventi et al. (35) ayant démontré que la longueur de chaîne de tensioactifs de type nonyl-phénol éthoxylate a une importance sur la flottation, nous avons évalué la performance du P585-Q compte tenu de la longueur de chaîne de celui-ci comparativement au deux autres tensioactifs étudiés.

4.4.1 Évaluation de l'efficacité du P585-Q lors de la flottation

Pour l'évaluation, nous avons utilisé une concentration constante de 1 % de détergent actif. En utilisant la méthode de Taguchi, nous avons établi un plan expérimental comprenant dix-huit expériences (tableau 4.7). Pour chacune de nos expériences, nous avons reproduites celles-ci à trois reprises. Nous avons considéré les paramètres suivants :

- Température en degrés °C: $T_1 = 25$, $T_2 = 45$; $T_3 = 65$
- Concentration de CaCO_3 : $C_1 = 200 \text{ ppm}$; $C_2 = 300 \text{ ppm}$

- La perte des fibres a été évaluée sur une quantité de 25 mL de mousse récupérée à la fin de la flottation.

Tableau 4.7 Planification des expériences avec le P585-Q

Expériences	Température	Concentration CaCO ₃
1	T ₁	C ₁
2	T ₁	C ₁
3	T ₁	C ₁
4	T ₂	C ₁
5	T ₂	C ₁
6	T ₂	C ₁
7	T ₃	C ₁
8	T ₃	C ₁
9	T ₃	C ₁
10	T ₁	C ₂
11	T ₁	C ₂
12	T ₁	C ₂
13	T ₂	C ₂
14	T ₂	C ₂
15	T ₂	C ₂
16	T ₃	C ₂
17	T ₃	C ₂
18	T ₃	C ₂

Les résultats concernant le niveau de blancheur et la concentration d'encre résiduelle sont présentés dans le tableau 4.8. Nous pouvons constater un gain de blancheur de près de 4 unités ISO et d'une diminution de l'encre résiduelle (ERIC) de 327 ppm à une

température de 45 °C. Comme avec l'oléate de sodium, le tensioactif à base de P585-Q donne les meilleurs résultats.

Tableau 4.8 Blancheur et ERIC de la flottation avec le P585-Q

Tensioactif	T, °C	Blancheur, % ISO		Gain de blancheur, % ISO	Eric, ppm		Gain Eric, ppm
		Avant flot.	Après flot.		Avant flot.	Après flot	
P 585-Q	25	39,5	41,8	2,3 ± 0,2	1321	964	357 ± 25
	45	41,8	45,6	3,8 ± 0,2	1186	859	327 ± 25
	65	39,7	42,7	3,0 ± 0,2	1176	986	190 ± 25
Oléate sodium	25	40,1	43,9	3,8 ± 0,2	1182	840	342 ± 25
	45	46,3	49,2	2,9 ± 0,2	749	551	198 ± 25
	65	41,2	47,2	6,0 ± 0,2	962	522	440 ± 25

Le tableau 4.9 montre les résultats obtenus avec le tensioactif à base de P585-Q quant aux pertes de fibres lors de la flottation.

Tableau 4.9 Perte de fibres dans la flottation avec le P585-Q

	Température °C	Perte en fibres g/L
P585-Q	25	13,2
	45	11,3
	65	1,0
Oléate sodium	25	14,0
	45	18,5
	65	14,1

Comparativement à l'oléate de sodium, le P585-Q montre une perte de fibres inférieur de 40% à une température de 45 °C. Étant donné que le P585-Q est un agent moussant, les

résultats de perte de fibres auraient dû être supérieurs à l'oléate, ce qui n'est pas le cas avec les résultats obtenus (tableau 4.9).

4.4.2 Concentration de calcium

Les résultats de la mousse récoltée nous ont laissé supposer que la concentration de calcium avait diminué lors de la flottation. Pour vérifier la perte possible de calcium lors de la flottation, nous avons évalué la teneur en calcium en fonction du temps. Le tableau 4.10 montre que la concentration de calcium ne varie pas avec le temps de flottation. Les séries d'expériences ont été effectuées avec du P585-Q à 25°C avec une concentration de CaCO_3 de 300 ppm.

Tableau 4.10 Contrôle de la concentration de CaCO_3

Temps minutes	CaCO_3 ppm
Avant conditionnement	13 ± 3
0	300 ± 3
5	329 ± 4
10	320 ± 1
20	337 ± 2
30	333 ± 1
45	328 ± 1
60	333 ± 1

4.5 Mélange des tensioactifs à une température de 45 °C

Dans cette dernière étape de nos travaux, nous avons ajouté diverses concentrations d'oléate de sodium à notre tensioactif (P585-Q) lors de la flottation.

Pendant cette série d'expériences nous avons maintenu la concentration de CaCO₃ à 300 ppm et une température de 45°C.

Les concentrations que nous avons étudiées en complément avec l'oléate de sodium sont 25, 50 et 75% en P585-Q. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.11 en terme de niveau de blancheur et d'encre résiduelle (ERIC).

Tableau 4.11 Mélange de tensioactifs

Tensioactifs à base de	Blancheur % ISO		Gain de Blancheur % ISO	ERIC ppm		Perte ERIC ppm
	Avant flot.	Après flot.		Avant flot.	Après flot.	
100% P585-Q	41,8	45,6	3,8 ± 0,2	1186	859	327 ± 25
75% P585-Q	44,0	47,2	3,2 ± 0,2	933	695	238 ± 25
50% P585-Q	40,4	45,3	4,9 ± 0,2	1200	768	432 ± 25
25% P585-Q	39,1	44,9	5,8 ± 0,2	1345	815	530 ± 25
0% P585-Q	46,3	49,2	2,9 ± 0,2	749	551	198 ± 25

Les résultats obtenus, nous montrent que le gain de blancheur est maximum avec une concentration de P585-Q à 25%, les résultats étant dans la même direction pour l'encre résiduelle. Compte tenu de nos résultats, pour identifier la concentration la plus basse à laquelle il est possible d'opérer, nous avons repris une série d'expériences pour évaluer l'effet de la concentration du P585-Q à une concentration de 10%.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.7, nous pouvons constater une légère amélioration du niveau de blancheur, cette amélioration n'est cependant pas significative en terme de gain de blancheur. Nos résultats en terme d'encre résiduelle sont plus significatifs, les expériences ont été reproduites à trois reprises et nous avons obtenu

une diminution de l'encre résiduelle d'environ 3% comparativement à une concentration de P585-Q de 25%.

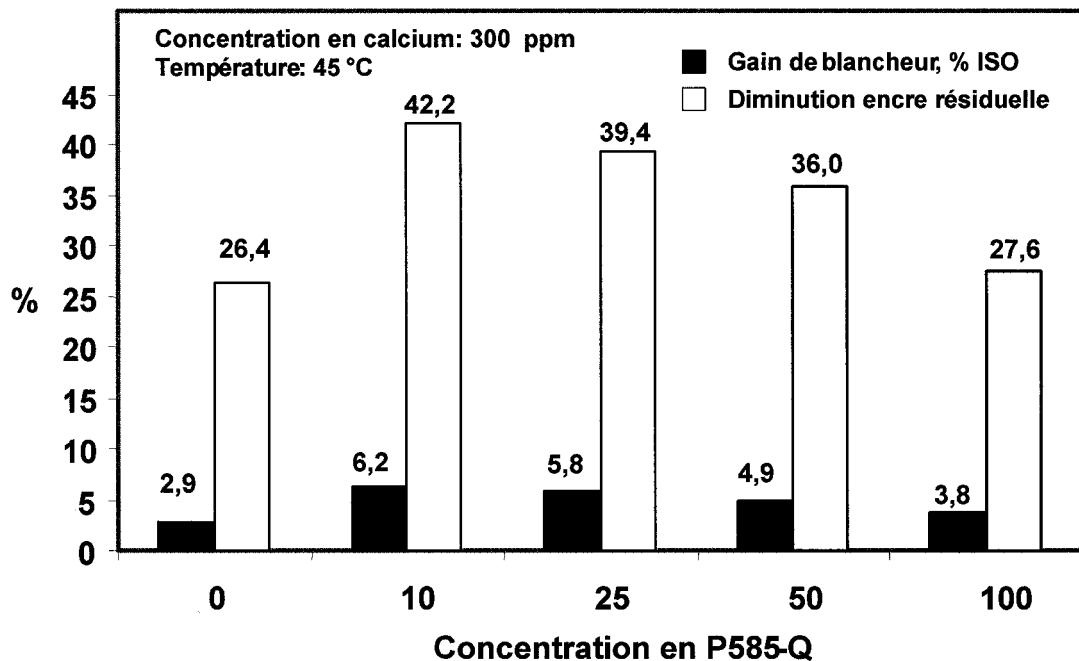


Figure 4.7 Efficacité de la présence de P585-Q dans un mélange de tensioactifs

Ces résultats nous montre que nous pouvons améliorer légèrement la flottation de l'encre en utilisant de faible quantité d'alkyl benzène sulfoné (P585-Q). La structure moléculaire du P585-Q de par sa longue chaîne hydrophobe doit aider à une meilleure agglomération des particules d'encre.

Si on analyse uniquement les résultats obtenus, les gains sont faibles et nous permettent de conclure à l'effet synergétique du P585-Q avec l'oléate à une concentration de 10% et 25% de P585-Q. Par contre, si l'on utilise les valeurs initiales moyennes des autres essais, les gains sont essentiellement dus à l'augmentation de la concentration en oléate et aucun effet synergétique n'est observé.

4.6 Caractérisation des eaux résiduelles

L'alkyl benzène linéaire utilisé (P585-Q) est hautement biodégradable (97% et plus, selon les méthodes officielles de l'OCDE telles que décrites dans la directive de l'UEE 82/243.

Nous avons évalué certains paramètres environnementaux (carbone organique, carbone inorganique, demande chimique en oxygène) dans les eaux résiduaires de la flottation. Nos résultats sont présentés dans le tableau 4.12 et sont comparés à une flottation conventionnelle utilisant l'oléate de sodium comme tensioactif.

Tableau 4.12 Caractérisation des eaux résiduelles

Mélange	100 % Oléate de sodium				10% P585-Q + 90% Oléate sodium			
	Sans PAM		Avec PAM		Sans PAM		Avec PAM	
	Dureté (mg/L) Ca-CO ₃	160	270	160	270	196	295	196
Carbone organique (mg/L)	180 ±10	177 ±10	145 ±10	143 ± 10	142 ± 10	128 ± 10	106 ± 10	1123 ± 10
Carbone inorganique (mg/L)	9,3 ± 1	9,9 ± 1	4,9 ± 1	6,1 ± 1	10,9 ± 19	10,2 ± 1	1,3 ± 1	2,5 ± 1
Demande chimique en oxygène (mg/L)	497 ± 10	465 ± 10	383 ± 10	382 ± 10	360 ± 10	355 ± 10	310 ± 10	320 ± 10

Les résultats rapportés sont les moyennes sur trois analyses réalisées sur chaque échantillon.

En utilisant 10% de tensioactif à base d'alkylbenzène en mélange avec de l'oléate de sodium, les résultats nous montrent que la charge des eaux est moins agressive pour l'environnement.

Cette particularité s'explique par le fait probable qu'une partie du tensioactif reste fixée sur les fibres lorsque nous sommes en présence d'un mélange.

Chapitre 5 - Conclusions

L'objectif de notre travail était d'évaluer l'efficacité des tensioactifs à base d'alkyl benzène linéaire sulfoné (LAS) dans un procédé de désencrage. Nous avons comparé l'efficacité de ces tensioactifs à l'oléate de sodium.

Compte tenu que la qualité des bulles est le moyen de transport des particules d'encre lors de la flottation, nous avons évalué en premier lieu l'aptitude au moussage des tensioactifs. Nos premiers essais ont été effectués avec le tensioactif ayant la chaîne carbonée la plus courte (P500-Q). Les résultats nous ont montrés que le niveau de mousse est plus élevé que l'oléate de sodium.

Nos expériences nous ont permis de déterminer la concentration de tensioactifs permettant à la mousse d'évacuer adéquatement l'encre de la suspension fibreuse. Les essais ont été effectués avec des concentrations de 0,5% et 1% de tensioactifs (P500-Q), la concentration de 1% s'est avérée la plus efficace.

Suite à ces résultats, nous avons évalué la performance des tensioactifs à base de P500-Q et P550-Q dans une flottation comparativement à l'oléate de sodium. Les résultats obtenus nous ont montré que l'oléate de sodium est plus efficace dans la flottation que ces deux alkyl benzènes linéaires sulfonés. Pour ces deux tensioactifs, nous avons remarqué une présence accrue d'encre sur les fibres, ce qui nous laisse supposer une redéposition de l'encre sur les fibres.

Le P500-Q et le P550-Q se comportent comme des produits dispersants ce qui nous laisse supposer une meilleure efficacité dans un procédé de lavage. Nous avons constaté que lors du lavage de la pâte après la flottation le filtrat contenait des particules d'encre plus élevée qu'avec l'oléate de sodium. Les essais de turbidité ont montré une présence accrue de particules d'encre dans le filtrat.

Compte tenu des résultats plus ou moins positif des deux tensioactifs, nous avons évalué un troisième tensioactif d'alkyl benzène linéaire sulfoné ayant une chaîne carbonée plus grande que les deux précédents.

Les résultats obtenus avec l'alkyl benzène linéaire sulfoné P585-Q nous montrent que nous pouvons réduire l'encre résiduelle de 327 ppm comparativement à 776 ppm pour le P-500-Q et à 659 ppm pour le P550-Q. En ce qui concerne la niveau de blancheur le P500-Q et le P550-Q nous montrent un gain de blancheur de 1 % ISO ce qui est dans la marge de notre erreur, par contre le P-585-Q nous permet d'obtenir un gain de 4 points ce qui est comparable à l'oléate de sodium. Ces résultats ont été effectués à une température de 45 °C, une augmentation de la température à 65°C nous permet d'accroître d'un point supplémentaire le niveau de blancheur. Nous croyons que ce point supplémentaire n'est pas justifié industriellement pour la consommation d'énergie.

La dernière partie de notre évaluation de l'utilisation du P585-Q dans un procédé de flottation pour le désencrage a consisté à faire une évaluation du mélange de ce tensioactif en présence d'oléate de sodium, les résultats nous montrent que le gain de blancheur est maximum avec une concentration de P585-Q à 10% tandis que l'encre résiduelle diminue de 42,2 %.

Nous pouvons donc constater qu'il semble y avoir une certaine synergie d'utiliser les deux tensioactifs mais la concentration en P585-Q doit être faible. Cependant, si l'on utilise l'ensemble des valeurs moyennes des autres essais, les gains sont essentiellement dus à l'augmentation de la concentration en oléate et aucun effet synergétique n'est observé.

En dernier lieu, même si la documentation et les règlements environnementaux confirment que l'alkyl benzène sulfoné peut être utilisé et qu'il est biodégradable, nous avons évalué dans nos eaux résiduaires le carbone organique, le carbone inorganique et la demande chimique en oxygène. Les résultats nous montrent que l'utilisation de 10% d'alkyl benzène en mélange avec l'oléate de sodium permet de réduire la charge à l'effluent.

Bibliographie

- 1- Mullinger J., «La crise de l'entreposage des déchets donne un nouvel élan au recyclage», *Journal des Pâtes et Papiers*, janv-fév, p. 13-17 (1990).
- 2- Aspler, J. Dorris, G.M., Howard, R.C., Mc Bride, G., Page, D.H, Thompson, K.M., «A Report of the Research Program Committee of Paprican» (1989).
- 3- PAPRICAN. «Mandated Use of Recycled –Content Newsprint in the United State», Document interne, Octobre (1989).
- 4- Hatch et Associés Inc., «Étude sur le Recyclage du Papier Rebut», rapport Final, p.5 (1990).
- 5- Cathie, K., Pearson, N., «Future Changes in Printing Processes and Ink Formulations and their Effect on the Deinking Industry», *Tappi Recycling Symposium Proc.*, (Boston), p. 313-318 (1994).
- 6- Ministère des ressources Naturelles, «Rapport du Comité Interministériel sur le Développement de la Main d'œuvre en Aménagement Forestier», MRN-SCF, p. 65 (2001).
- 7- Coulombe, G., «Commission d'Étude sur la Gestion de la Forêt Publique Québécoise», Rapport, Décembre (2004).
- 8- Larsson, A., Stenius, P., Odberg, L., «Surface Chemistry in Flotation Deinking-Part 3: Deposition of Ink and Calcium Soap Particles on Fibers», *Svensk Papperstidning* , 88 (3); R1-R7 (1985).
- 9- Helmling, O., Suss, H. U., Eul, W., «Ugrading of Waste Paper with Hydrogen Peroxide», *Recycling Paper – From Fiber to Finished Product*, Vol. 2; 714-724 (1990).

- 10- Baumgarten, H. L., Grossman, H., Weigl, J., «State of Development of Deinking- a Key Technology for Waste-Paper Utilization», Das Papier 42 (10A); V166-V177 (1988).
- 11- Institut pour la santé et la protection des consommateurs européens, «European Union, Risk Assessment Report», vol. 3 (1997).
- 12- Lévesque, M., «Le Recyclage et le Désencrage des Papiers et des cartons», Chapitre 9- Notions physico-chimiques et additifs chimiques, ed. Centre collégial de développement de matériel didactique, p. 143-144 (1999).
- 13- Lévesque, M., «Le Recyclage et le Désencrage des Papiers et des cartons», Chapitre 10- Désencrage par flottation, ed. Centre collégial de développement de matériel didactique, p. 165-173(1999).
- 14- Larsson, A., Stenius, P., Odberg, L., «Surface Chemistry in Flotation Deinking; Part 1. The flottability of Model Ink Particles», Svensk Papperstidning, 87(18); R158-R169 (1984).
- 15- Kenneth, J.I., «The Scientific Basis of Flotation», Martinus Nijhoff Publishers in co-operation with NATO Scientific Affairs Division, chapter Thin films, contact angles, wetting , 79-108 (1984).
- 16- Warren, L. J., «Determination of the Contributions of True Flotation and Entrainment in Batch Flotation Tests», Int. J. Min. Process., 14, 33-34 (1985).
- 17- Smith, P.G., Warren, L.J., «Entrainment of particles into Flotation froths», Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5; 123-145 (1989).
- 18- Dorris, G. M., Nguyen, N., «Flotation of Model Inks. Part 2 : Flexo Ink Dispersion without Fibres», J. Pulp Paper Sci., 21 (2); J55 – J62 (1995).
- 19- Adler, P.M., «Interaction of Unequal Spheres. Hydrodynamic Interaction Colloidal Forces», J. Colloid Interface Sci. 84 (2); 461-474 (1984).

- 20- Van de Ven, T. G. M., «Effects of Polymer Bridging on Selective Shear Flocculation», *J. Colloid Interface Sci.*, 81 (1); 209-291 (1981).
- 21- Larsson, A., «Surface Chemistry in Flotation Deinking», *Paper Technology & Industry* 28 (1); 388-390 (1987).
- 22- Korte, E. C., «Use of Chemicals in Deinking», *Tappi Pulping Conference Proc.*, New Orleans, p. 315-317 (1978).
- 23- Mahony, L. H., «Secondary Fiber Recycling», *TAPPI Press*, Atlanta, (1993).
- 24- Borchardt, J. K., «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology», New York, vol. 21, (1997).
- 25- McKinney, R. W. J. «Technology of Paper Recycling», *Blackie Academic Press*, London, (1995).
- 26- Schwartz, M., «Paprex Conference Proceeding», *IPPA*, New Delhi, (1997).
- 27- Norris, P. J., «Water Reclamation Operations in a Zero Effluent Mill», *TAPPI Int. Environmental Conference Proceeding*, Part 3; p. 1045-1050 (1998).
- 28- Norris, P., Marshall, P., Richard, M., «High Temperature Effects on Activated Sludge Performance and Sludge Quality in a Recycle Mill», *TAPPI Int. Environmental Conference Proceeding*, p. 383-406 (2000).
- 29- Prats, D., Rodriguez, M., Muela, M. A., Bernan J. L., «Elimination of Linear Alkyl-benzene Sulfonate (LAS) in Sewage Biosolids by Composting» (2000).
- 30- Hart, H., Conia, J. M., «Introduction à la chimie organique», Chapitre 10 - Acides carboxyliques difonctionnels, ed. InterEditions, Paris, p. 343-347 (1987).
- 31- Suss, H. U., Hopf, B., Schmidt, K., «Optimization of Bleaching of Deinking Materials in the Disperser», *Wochenbl Papierfabr* 130 (11-12); 738-745 (2002).

- 32- Ben, Y., Dorris, G., Hill, G., Allen, J., «Contaminant Removal From Deinking Process Water, Part I: Mill Benchmarking», *Pulp Paper Can.* 104 (1); 4248 (2003).
- 33- Tremont, S. R., «Impact of Residual Deinking Chemicals on Newsprint Machine Runnability», 81st Annual Meeting, Technical Section, CPPA Book B, p. B25-B28 (1995).
- 34- Levesque, M., Dessureault, S., Carabin, P., Barbe, M. C., «Measurement of deinking Pulp Quality and Deinking Efficiency, Part II : Impact of Specimen Preparation Procedures on Ink Content Results», *Pulp Paper Can.* 99 (6); 7984 (1998).
- 35- Beneventi, D., Leroy, L. Deluca, P., «Dynamic-Surface Tension and Contact Angle as Basic Parameters for Modelling Toner Flottation. I. Non-Ionic Tensioactif Systems», *Progress Paper Recycling*, 14 (1); 14-22 (2004).