

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

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

PAR
CHANTAL HOOPER

DÉSENCRABILITÉ DES NOUVELLES ENCRE GRAVURES À BASE D'EAU

SEPTEMBRE 1994

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.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
CHAPITRE 1	
INTRODUCTION	1
1.1- LES ENCREs À BASE D'EAU	1
1.1.1 Avant - propos	1
1.1.2 Les encres flexographiques	2
1.1.3 Les nouvelles encres gravures à base d'eau	5
1.1.4 Problème de flottation	9
1.2- BUT DU MÉMOIRE ET APPROCHE	18
CHAPITRE 2	
FLOTTATION DES ENCREs GRAVURES À BASE D'EAU AVEC ET SANS FIBRE	22
A- PARTIE EXPÉRIMENTALE	22

2.1	Caractérisation des encres	22
2.1.1	Composition approximative	22
2.1.2	Pourcentage massique	23
2.1.3	Analyse thermogravimétrique	24
2.1.4	Isolation de pigments par filtration	26
2.1.5	Titration des encres	27
2.2	Désencrage par flottation sans fibre	28
2.2.1	Cellule de flottation	28
2.2.2	Conditionnement et flottation	30
2.2.3	Caractérisation des fractions flottées et non- flottées	32
2.3	Désencrage par flottation avec des fibres	38
B-	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	40
2.4	Caractérisation des encres	40
2.4.1	Pourcentage massique	40
2.4.2	Pourcentage de résine et de pigments	41
2.4.3	Comparaison du caractère hydrophile	41
2.5	Flottation des encres sans fibre	42
2.6	Flottation des encres avec fibres	49

CONCLUSION DE NOTRE ÉTUDE	86
ANNEXE A	88
ANNEXE B	98
ANNEXE C	109

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur monsieur Claude Daneault et mon co-directeur monsieur Gilles Dorris pour leurs supports et leurs conseils. Ils m'ont donné toute l'aide nécessaire à la réalisation du projet.

Je remercie monsieur Bruno Chabot pour ses précieux conseils et sa constante collaboration. Je remercie monsieur Marc Dagenais pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au niveau de l'expérimentation. Je tiens à remercier le Réseau Canadien des Centres d'Excellence et sur les Réseau des pâtes mécaniques et le Conseil de Recherche en sciences naturelles et en génie du Canada pour leurs contributions financières. Je remercie également tout le personnel du Centre de Recherches en Pâtes et Papiers pour leur constante collaboration.

RÉSUMÉ

Dans les usines de désencrage par flottation, la présence d'une faible proportion de vieux papiers imprimés par le procédé flexographique cause une baisse appréciable du niveau de blancheur des pâtes désencrées. Les encres flexographiques font partie de la famille des encres à base d'eau. D'ici quelques années, cette famille d'encre est appelée à s'étendre à d'autres modes d'impression, tel la gravure. Comme la plupart des usines de désencrage ont adopté la technologie de flottation pour séparer les fibres des encres, plusieurs s'inquiètent de la venue de ces nouvelles encres gravures à base d'eau. Le comportement de ces nouvelles encres gravures à base d'eau a été étudié à l'aide d'une cellule de flottation de laboratoire pour trois systèmes différents: dispersion d'encres sans fibres, dispersion avec fibres et papiers imprimés par gravure. L'ensemble des résultats démontrent que les nouvelles encres gravures à base d'eau sont similaires aux encres flexographiques. Elles sont facilement lavables mais difficilement flottables avec la chimie conventionnelle des savons d'acides gras et de calcium. Une des hypothèses étudiées pour expliquer ce problème de flottabilité des encres à base d'eau en présence de fibres concernait la redéposition des pigments d'encre sur les fibres lors de la flottation. Il n'a pas été possible d'établir avec certitude si la redéposition des pigments d'encre sur les fibres était responsable de la faible blancheur des pâtes flottées. Néanmoins, il semble toutefois possible que la présence de fibres provoque non seulement

une redéposition sur les fibres mais qu'elle interfère avec le procédé de floculation des pigments. L'un ou l'autre de ces phénomènes pourraient donc contribuer à la plus faible flottabilité des pigments quand il y a présence de fibres dans la suspension.

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux

1 :	Composition générale de l'encre	22
2 :	Conditions opérationnelles et produits utilisés lors de la flottation . .	32
3 :	Expériences de flottation avec fibres	39
4 :	Pourcentage massique de l'encre	40
5 :	Pourcentage de résine et de pigments	41
6 :	Comparaison du caractère hydrophile	43
7 :	Composition inorganique des papiers à désencrer	58
8 :	Expériences de flottation des papiers imprimés	59
A1 :	Résultats des trois essais avec la méthode du four	88
A2 :	Titration, essai no 1	94
A3 :	Titration, essai no 2	94
A4 :	Titration, essai no 3	95
A5 :	Titration , # COOH/ # encre sec	97
B1 :	Comparaison des méthodes par soxhlet vs par trempage	110

LISTE DES FIGURES

Figures

1 :	Schéma d'une cellule de flottation	5
2 :	Procédé d'impression flexographique	7
3 :	Procédé d'impression gravure	8
4 :	Schéma général des acides acrylique et méthacrylique	9
5 :	Désencrage par flottation	12
6 :	Efficacité d'enlèvement des particules selon leurs tailles	12
7 :	Analyse thermogravimétrique de l'encre noire	26
8 :	Cellule de flottation de Leeds, version modifiée	30
9 :	Diagramme d'écoulement des flottations d'encre sans fibre	31
10 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre jaune	35
11 :	Échantillon déposé sur millipores	36
12 :	Courbe de calibration pour l'encre jaune	36
13 :	Calcul du % de pigment flotté, sur la courbe de calibration	37
14 :	Flottation de l'encre jaune à deux stades de développement (sans et avec surfactant) sans fibre en fonction du temps	37
15 :	Diagramme d'écoulement des flottations d'encres avec fibres	39
16 :	Efficacité de la flottation de l'encre jaune en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate	45

17 :	Volume de mousse recueilli en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate	45
18 :	Masse sèche des rejets en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate	46
19 :	Flottation des formulations d'encre jaune avec et sans surfactant en l'absence de fibres	46
20 :	Flottation des encres de couleur en l'absence de fibre	48
21 :	Volume d'eau dans la mousse recueillie en fonction de l'encre de couleur employée	48
22 :	Masse sèche de rejets en fonction de l'encre de couleur employée .	49
23 :	Efficacité de la flottation en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate	50
24 :	b* en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate	50
25 :	Lavage des pigments par déplacement lors de la formation de la feuille	53
26 :	Quantité de mousse recueillie en fonction des quantités utilisées . .	55
27 :	Masse sèche de rejets en fonction des quantités utilisées	55
28 :	Flottation de papier imprimé en noir	62
29 :	Comparaison des deux types de collecteurs	62
30 :	Flottation du papier magazine couché imprimé avec les encres de couleur	63

31:	Quantité de mousse recueillie pour le papier noir en fonction des quantités utilisées	63
32 :	Masse sèche de rejets pour le papier noir en fonction des quantités utilisées	64
33 :	Quantité de mousse recueillie pour le papier de couleur en fonction des quantités utilisées	65
34 :	Masse sèche de rejets pour le papier de couleur en fonction des quantités utilisées	65
35:	Variation de pH d'une pâte (avec et sans calcium ajouté), en fonction du temps, sans ajout de résine	74
36 :	Variation du pH d'une pâte mélangée avec une résine acrylique (avec et sans Ca ajouté), en fonction du temps	74
37 :	Réflectance du surnageant des expériences sans fibre en fonction des différentes quantités utilisées de calcium	81
38:	Réflectance du surnageant des expériences sans fibre en fonction du pourcentage de pigment jaune	81
39 :	Réflectance du surnageant des expériences avec fibres pour différentes quantités utilisées	82
40:	Réflectance du surnageant des expériences avec fibres en fonction du pourcentage de pigment jaune	82
41 :	Comparaison des réflectances des expériences sans et avec fibres	

	pour des concentrations jusqu'à 100 ppm en calcium	84
42 :	Comparaison des réflectances des expériences sans et avec fibres pour des concentrations au-delà de 100 ppm de calcium	84
A1 :	Analyse thermogravimétrique de l'encre jaune	89
A2 :	Analyse thermogravimétrique de l'encre rouge	89
A3 :	Analyse thermogravimétrique de l'encre bleue	90
B1 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre jaune sans surfactant . .	98
B2 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre jaune avec surfactant . .	99
B3 :	Courbe de calibration de l'encre jaune sans surfactant	99
B4 :	Courbe de calibration de l'encre jaune avec surfactant	100
B5 :	Flottation de l'encre jaune sans fibre en fonction du temps	100
B6 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre rouge sans surfactant .	101
B7 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre rouge avec surfactant .	101
B8 :	Courbe de calibration de l'encre rouge sans surfactant	102
B9 :	Courbe de calibration de l'encre rouge avec surfactant	102
B10 :	Flottation de l'encre rouge sans fibre en fonction du temps	103
B11 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre bleue sans surfactant .	103
B12 :	Courbes spectrophotométriques de l'encre bleue avec surfactant .	104
B13 :	Courbe de calibration de l'encre bleue sans surfactant	104
B14 :	Courbe de calibration de l'encre bleue avec surfactant	105
B15 :	Flottation de l'encre bleue sans fibre en fonction du temps	105

B16 : Courbes spectrophotométriques de l'encre noire sans surfactant .	106
B17 : Courbes spectrophotométriques de l'encre noire avec surfactant .	106
B18 : Courbe de calibration de l'encre noire sans surfactant	107
B19 : Courbe de calibration de l'encre noire avec surfactant	107
B20 : Flottation de l'encre noire sans fibre en fonction du temps	108

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1- LES ENCRÉS À BASE D'EAU

1.1.1 Avant - propos

Dans les usines de désencrage par flottation, la présence d'une faible proportion de vieux papiers imprimés par le procédé flexographique cause une baisse appréciable du taux de blancheur des pâtes désencrées. Les encres flexographiques font partie de la famille des encres à base d'eau. D'ici quelques années, cette famille est appelée à s'étendre à d'autres modes d'impression, tel la gravure. Comme la plupart des usines de désencrage ont adopté la technologie de flottation pour séparer les fibres des encres, plusieurs s'inquiètent de la venue de ces nouvelles encres gravures à base d'eau.

Pour bien comprendre la nature du problème de flottation des encres à base d'eau, il convient d'abord d'établir les différences de composition entre les encres flexographiques et les encres à base d'huile. Une comparaison entre les modes d'impression par flexographie et par gravure sera ensuite établie. Le procédé de flottation sera ensuite introduit et les causes du faible taux de flottation des encres à base d'eau passées en revue.

1.1.2 Les encres flexographiques

Traditionnellement utilisé pour l'impression du papier d'emballage et des cartons-caisses, le procédé d'impression flexographique s'est étendu pour l'impression de papier journal (1). Ce nouveau procédé pour fabriquer du papier journal s'explique par deux facteurs économiques non-négligeables. La quantité de casses produite au démarrage du procédé d'impression est réduite, ce qui permet la production de papiers de poids de base moins élevés. De plus, le coût d'investissement pour les machines d'impression flexographique est inférieur à celui du procédé lithographique (offset) car leur presse d'impression est de conception plus simple (2). Les encres flexographiques réduisant l'émission des substances volatiles organiques à l'air, elles présentent également un attrait intéressant du point de vue environnemental ainsi que pour la santé et sécurité (3).

La nature différente des encres d'imprimerie employées dans le procédé flexographique entraîne un comportement particulier au cours du désencrage par flottation. Peu importe le procédé d'impression, les encres sont composées de quatre composantes: les pigments qui procurent la couleur et l'opacité à l'encre tout en produisant le contraste nécessaire avec le papier; les résines ou liants, qui agissent d'abord comme agent dispersant de l'encre, mais surtout qui améliorent la rétention des pigments à la surface du papier après l'impression;

les additifs qui améliorent les propriétés de l'encre selon le besoin; et finalement, le véhicule ou solvant qui est le milieu dispersant des pigments et qui fournit au système d'encre sa fluidité (4). Les encres flexographiques se distinguent principalement des encres typographiques et lithographiques par la nature distincte du véhicule et des liants. Les pigments sont souvent les mêmes alors que certains additifs peuvent faire partie de la formulation d'un type d'encre donné (5).

Les encres flexographiques utilisent de l'eau à la place de l'huile comme véhicule et leur liant sont des résines acides qui deviennent solubles dans l'eau et/ou dispersables lorsqu'elles sont neutralisées avec des bases telles l'ammoniaque ou la triéthylamine. Les résines les plus utilisées actuellement sont des solutions de copolymères acryliques riches en groupements carboxyliques (6). Les amines utilisées pour la neutralisation sont volatilisées durant l'impression ou sont absorbées par le papier. La volatilisation de ces amines diminue la solubilité ou la dispersibilité de la résine, augmentant alors la résistance de l'impression à l'eau (7).

Les premières usines de désencrage employant du papier journal et du magazine n'utilisaient que les papiers imprimés avec des encres de type lithographique (offset), typographique (letterpress) et gravure (à base de solvant). L'introduction

des encres flexographiques, de par leur nature chimique différente, a causé des problèmes lors du désencrage par flottation (3).

Afin de bien comprendre la nature de ces problèmes, il est nécessaire d'introduire le procédé de désencrage. Après trituration des vieux papiers en présence d'alcali et d'agents tensio-actifs, les pigments d'encre sont libérés de la fibre. Ces particules délogées ont en général un caractère hydrophile. La flottation est un processus permettant de séparer des solides par attachement sélectif à une bulle de gaz en milieu aqueux. Dans le domaine du désencrage, la séparation sélective des particules d'encre dispersées des fibres est possible si l'encre ou les particules hydrophiles délogées des fibres sont traitées chimiquement afin qu'elles deviennent suffisamment hydrophobes pour pouvoir s'attacher aux bulles de gaz introduites dans la suspension. A cause de la force d'entraînement des bulles de gaz, les contaminants se déplacent vers la surface de la suspension où se forme de la mousse qui peut être enlevée, par débordement et/ou raclage. Un schéma du procédé de flottation est représenté à la figure 1 (8).

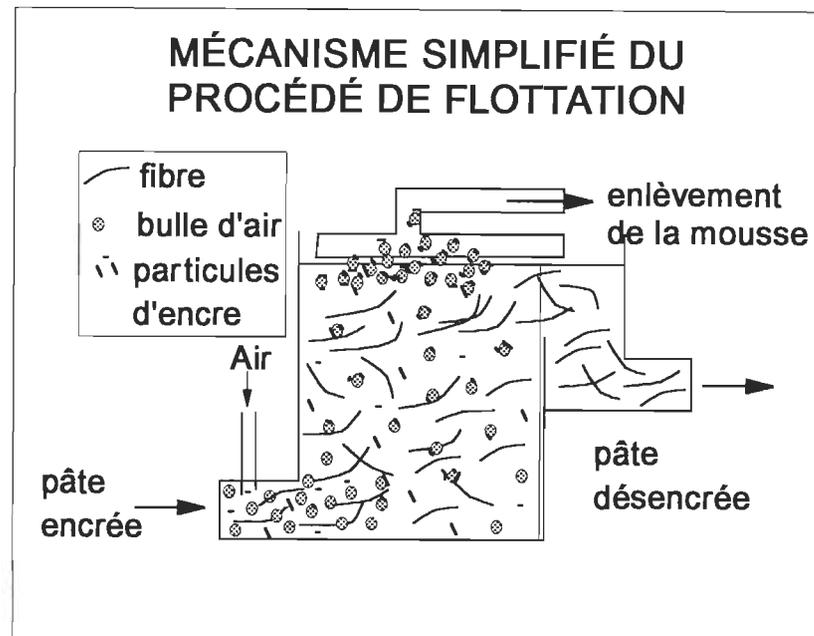


Figure 1 : Schéma d'une cellule de flottation

1.1.3 Les nouvelles encres gravures à base d'eau

En 1981, lors de l'introduction de la flexographie dans l'impression du papier journal, le facteur environnemental sur l'émission des matières organiques volatiles (VOC) était bien secondaire. De nos jours, ce facteur est au coeur des grands changements en cours dans l'industrie de l'impression (manufacturiers d'encres, imprimeurs et papetiers).

En effet, la conversion des encres à base d'huile aux encres à base d'eau va désormais se propager à d'autres modes d'impression et d'autres classes de papiers. D'ailleurs de nouvelles encres gravure à base d'eau sont actuellement

en développement. Le défi est de taille car les encres gravures actuelles sont très performantes. En effet, elles produisent non seulement une qualité d'impression excellente mais elles se désencrent aussi très bien avec la technologie actuelle. Comme les encres flexographiques causent des problèmes d'enlèvement d'encre par flottation, on prévoit que les nouvelles encres gravure à base d'eau, qui n'existent pas encore sur le marché mais qui sont en développement, vont être aussi problématiques car elles présentent de grandes similarités chimiques avec ces encres flexographiques.

Les encres flexographiques et gravures constituent toutefois deux classes distinctes, de par leurs caractéristiques spécifiques à leurs procédés d'impression, leurs applications et leurs ingrédients ainsi que leurs méthodes de fabrication. Elles ont aussi plusieurs éléments en commun, leurs colorants et leurs pigments sont généralement les mêmes. En fait, ces composantes sont aussi celles utilisées pour les encres lithographiques et typographiques (9).

Les procédés d'impression flexographiques et gravures, tels qu'illustrés aux figures 2 et 3, nécessitent l'utilisation de solvants extrêmement volatils comme des alcools à bas point d'ébullition, des esters, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des cétones ou encore de l'eau (9). Ce sont des procédés d'impression direct, c'est à dire que l'encre est transférée directement au papier.

Le procédé d'impression flexographique utilise une plaque d'impression flexible dont les zones d'impressions sont surélevées. L'encre est appliquée du système d'alimentation au cylindre anilox, qui tourne dans un bain de recirculation continu. L'excès d'encre est enlevé à l'aide d'un docteur et le reste est transféré directement sur les zones surélevées de la plaque, formant alors l'image inversée à imprimer. Finalement, l'encre est déposée sur la feuille de papier lorsque celle-ci passe entre le cylindre de plaque et le cylindre d'impression (5,10).

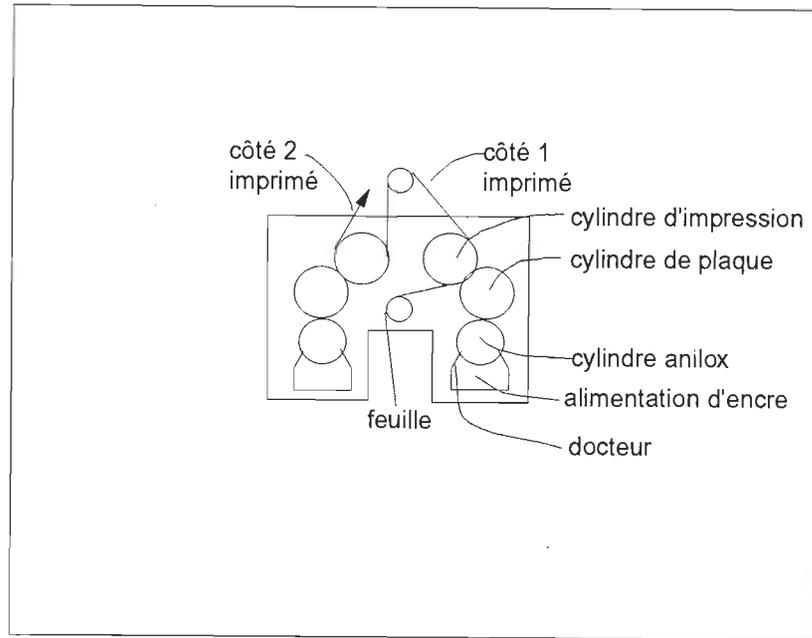


Figure 2 : Procédé d'impression flexographique

Le procédé d'impression gravure, lui, utilise une image gravée dans un cylindre d'impression. L'encre remplit les cellules gravées dans ce cylindre. L'excès d'encre est enlevé par un docteur, le reste étant transféré directement sur le

papier à imprimer. Parce que les plaques d'impressions utilisées sont dures, elles doivent être fabriquées à partir de matériaux relativement lisses (10).

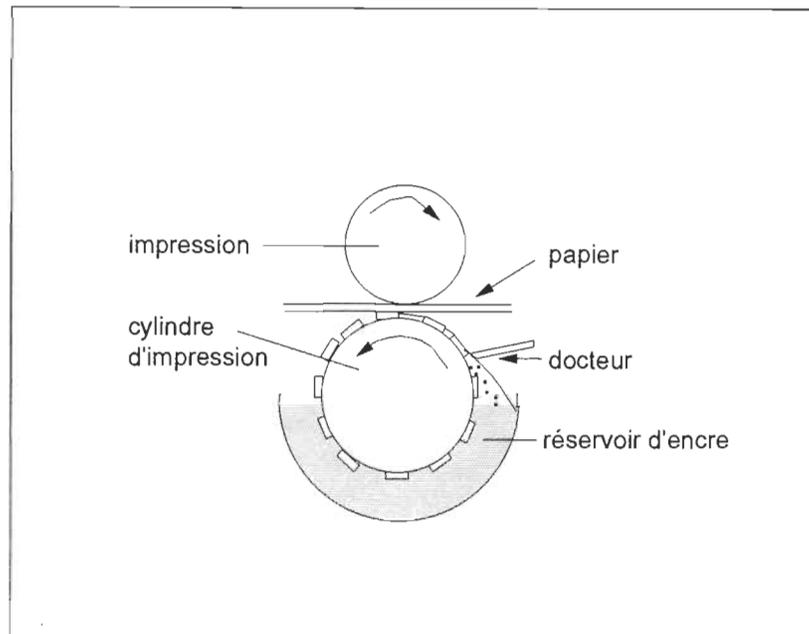


Figure 3 : Procédé d'impression gravure

Alors que le procédé flexographique nécessite des solvants n'attaquant pas les rouleaux de caoutchouc et les plaques d'impression, ce n'est pas le cas du gravure car les plaques sont généralement plus résistantes aux solvants. De plus, les encres gravures sont aussi généralement conçues pour sécher plus rapidement que les encres flexographiques, puisque chaque impression doit être complètement sèche avant une impression subséquente. De plus, la quantité d'encre appliquée dans le mode gravure représente approximativement le double de celui du flexographique (9,11). Cette couverture plus importante pour le

gravure implique que pour une même masse de papier à désencrer, plus d'encre devra être détachée du papier avant sa séparation de la pâte.

Toutefois, ce qui laisse prévoir que les encres flexographiques et gravures vont présenter des similitudes en termes de désencrabilité est la résine liante, qui est pratiquement identique dans les deux cas. Ces deux procédés utilisent des liants provenant du même type de polymères acryliques. Cette famille comprend une variété d'homo et de copolymères d'esters d'acides acryliques ou méthacryliques (12). La figure 4 illustre leurs principaux monomères. Ce sont ces résines acryliques qu'on suppose être le principal responsable des problèmes de flottation qui essentiellement se traduisent par une faible blancheur de la pâte flottée.

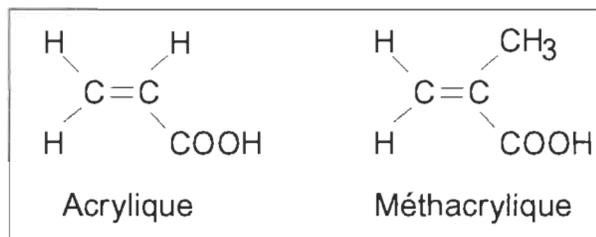


Figure 4 : Schéma général des acides acrylique et méthacrylique

1.1.4 Problème de flottation

Les procédés prenant place lors de la flottation peuvent se diviser en deux catégories: ceux gouvernés par un régime hydrodynamique et ceux provenant des phénomènes chimiques. L'hydrodynamique du procédé contrôle la génération des

turbulences, le mélange suspension/air, la formation des bulles et de la mousse, le nombre de collision entre les bulles d'air et les agglomérats de particules d'encre ainsi que l'élimination de la mousse à la surface de la suspension. Les phénomènes chimiques, quant à eux, contrôlent l'agglomération des particules détachées, l'hydrophobisation sélective des agglomérats et la formation ainsi que la stabilisation de la mousse (13). C'est l'ensemble de ces variables chimiques et physiques qui détermine l'efficacité d'une flottation. Peu importe les régimes en opération, il n'en demeure pas moins que la condition essentielle à l'attachement bulle-encre est que la particule à enlever soit suffisamment hydrophobe pour former un angle de contact non nul avec la bulle d'air. Pour y parvenir, les particules d'encre ou de contaminants doivent être conditionnées au moyen de produits chimiques appelés collecteurs. Au Canada et en Europe, les agents collecteurs les plus employés sont des savons de calcium d'acides gras. Le calcium en excès sert à agglomérer les particules d'encre tandis que les savons de calcium insolubles encapsulent les agglomérats pour les rendre suffisamment hydrophobes pour s'attacher aux bulles d'air (figure 5) (8). Comme on peut le voir à la figure 6, la taille idéale des particules pour la flottation se situe entre 10-100 μm .

Les résultats obtenus, pour les pâtes désencrées possédant un certain pourcentage de papiers imprimés avec les encres flexographiques, montrent des

blancheurs très faibles. Ces résultats ont été attribués aux résines acryliques des encres flexographiques qui, aux conditions alcalines de désencrage, produisent de très fines particules ($\langle 5 \mu\text{m} \rangle$) bien dispersées dans la phase liquide et dépourvues du caractère hydrophobe requis pour une bonne flottation (5). La grande partie des chercheurs affirment que la chimie conventionnelle d'acides gras et de calcium est considérée comme inefficace pour collecter les encres à base d'eau actuelles.

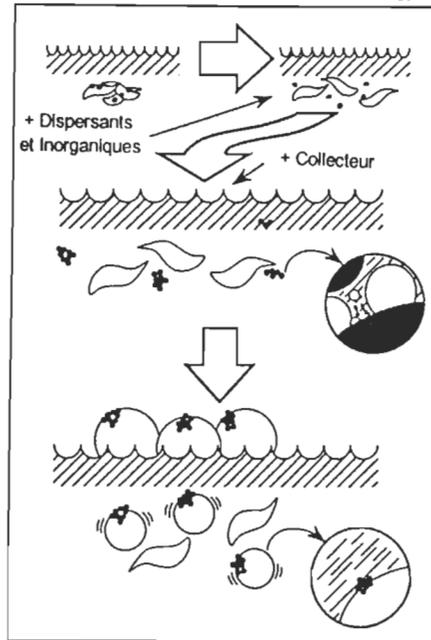


Figure 5 : Désencrage par flottation

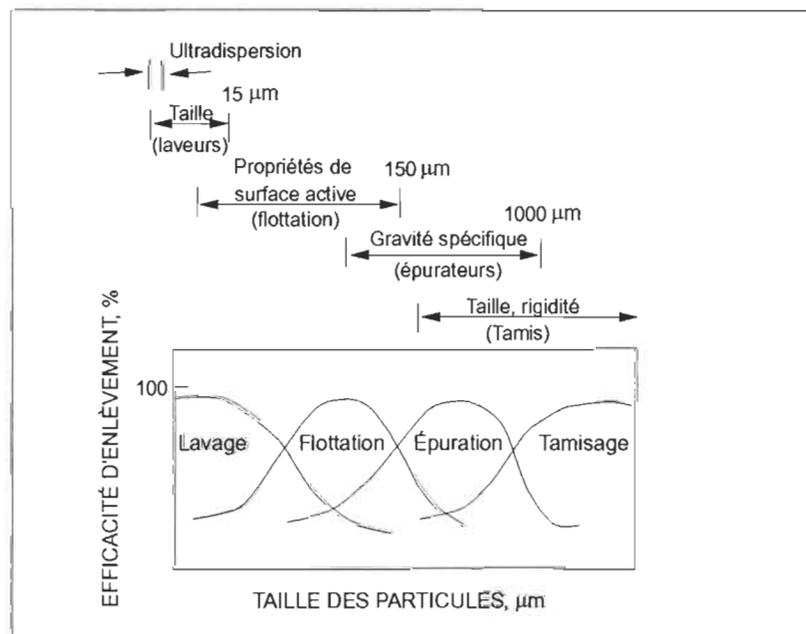


Figure 6 : Efficacité d'enlèvement des particules selon leurs tailles

La raison pour expliquer la petite taille des particules d'encre est que leurs résines acryliques agissent comme des dispersants dans un milieu alcalin contrairement aux liants employés dans les autres formulations à base d'huile qui tendent à conserver les particules agglomérées ensemble (3). Ces résines stabilisent non seulement les pigments de l'encre mais les particules, telles que les charges du papier qui sont libérées pendant le procédé de désencrage. Ce phénomène est attribué à l'adsorption de la résine ionisée sur les pigments ou charges et qui, en milieu alcalin, empêche l'agglomération par répulsions électrostatique et stérique. Il s'agit d'un mécanisme bien connu des polymères pour stabiliser les colloïdes aqueux (14).

En effet, pour qu'il y ait répulsion, il faut qu'il y ait l'adsorption de la résine sur le pigment. A mesure que la surface du pigment se recouvre de résine, les chaînes de polymère qui dépassent de la surface provoquent la répulsion des segments (effets stériques). Puisque les résines sont des polyélectrolytes anioniques, la charge de surface négative du pigment est accrue, c'est à dire que l'épaisseur de la double couche électrique provoque une répulsion substantielle entre les particules chargées (effets électrostatiques). La combinaison de ces deux forces de répulsions excède alors les forces universelles d'attraction de van der Waals et les particules résisteront à l'agglomération si ces forces de répulsion ne sont pas neutralisées (14).

Par conséquent, la stabilisation des forces électrostatique et stérique des particules de pigments peuvent expliquer en grande partie le faible taux de flottation des encres flexographiques. L'enlèvement des particules d'encre de la surface des fibres lors de la trituration est facilité par les conditions alcalines qui ré-ionisent les groupements carboxyliques de la résine acrylique. La formation de groupements carboxylates (de sodium), combinée à l'action mécanique dans le tritrateur, libère les larges agglomérats de pigments qui se séparent en plus petites particules qui sont stabilisées électrostériquement par les liants solubles. Elles peuvent être enlevées facilement par le procédé de lavage qui est très efficace pour l'élimination des particules de petites tailles. Les caractéristiques des encres flexographiques qui les rendent lavables, sont donc responsable de leur faible taux de flottation. Alors que l'hydrophilie des particules prévient l'attachement à la bulle, leur faible taille diminue la probabilité de collisions entre les particules et les bulles (14,15).

Pour améliorer la flottation des encres flexographiques, on peut envisager diverses approches. La première consiste à neutraliser le pouvoir de dispersion du liant afin d'augmenter la taille des particules :

- modification de la valeur du pH (neutralisation des groupements carboxyliques)

- augmentation de la force ionique par ajout d'ions monovalents (compression de la double couche électrique)
- ajout d'ions multivalents (précipitation de la résine et compression de la double couche électrique)
- coagulation, flocculation ou agglomération par ajout de polymères cationiques (neutralisation des groupements carboxyliques et pontage)

Dans une étude récente sur la flottation des encres flexographiques (15), il a été établi que certaines de ces approches étaient en fait très efficaces pour promouvoir la flottation de pigments noirs d'encre flexographique. Dans des suspensions d'encres flexographiques exemptes de fibres, il a été démontré que les savons de calcium d'acides gras, qui s'avèraient inefficaces dans des suspensions de pâte avec des encres flexographiques, étaient d'excellents collecteurs.

Ces résultats suggèrent que la faible flottabilité des encres flexographiques n'est pas nécessairement attribuable à l'inactivité des savons de calcium d'acides gras mais plutôt à l'interférence de fibres et/ou d'adjuvants du papier au procédé de flottation. Une hypothèse avancée était qu'en présence de fibres, les savons d'acides gras ne jouaient pas qu'un rôle d'agent collecteur mais qu'ils pouvaient

également promouvoir la redéposition des encres flexographiques sur les fibres d'où la faible blancheur des pâtes flottées. Aucune évidence n'avait été apportée pour supporter cette hypothèse.

Une autre approche touche la formulation d'une "encre à base d'eau désencrable par flottation". Malheureusement, les propriétés de base requises pour former une telle encre vont à l'encontre des propriétés nécessaires à l'obtention d'une bonne qualité d'impression. En effet, il semble difficile de conjuguer l'imprimabilité avec une bonne désencrabilité (16). Malgré cela, de récents développements en Allemagne, tels que cités par Ackermann et Putz (17), font mention de nouvelles encres à base d'eau modifiées atteignant un degré de blancheur plus acceptable (entre 54% et 60%). La plus importante modification dans la formulation de ces encres concerne l'utilisation d'une résine cationique soluble plutôt qu'anionique comme principal composé du liant. Des essais plus poussés d'imprimabilité et de désencrabilité sont requis avant de conclure en la validité de cette approche.

Des procédés comprenant deux stades de flottation ont aussi été proposés pour des mélanges de vieux papiers possédant un certain pourcentage de papiers imprimés avec de l'encre flexographique. Galland et Vernac (18) suggère un premier stade de flottation dans un milieu non-alcalin afin de prévenir la

dispersion d'encres à base d'eau. Les encres conventionnelles à base d'huile seraient traitées dans le deuxième stade alcalin, après avoir effectué préalablement un blanchiment interstade au peroxyde. Suss et al. (19) ont suggéré un procédé similaire, en inversant toutefois la séquence des stades soit une première étape dans des conditions alcalines suivie d'un deuxième stade en milieu acide. Quoique intéressantes, ces approches plus complexes impliquent un coût supplémentaire d'investissement supplémentaire non négligeable.

1.2- BUT DU MÉMOIRE ET APPROCHE

L'objectif de ce mémoire est d'établir si les nouvelles encres gravures à base d'eau, en présence ou en absence de fibres, peuvent être flottées avec une chimie conventionnelle utilisant les savons de calcium d'acides gras.

Le procédé gravure, qui utilise des encres à base d'eau, est présentement en cours de développement. Les manufacturiers d'encre en sont donc à expérimenter diverses formules qui permettraient d'atteindre une qualité d'impression égale à celle obtenue par les encres gravures conventionnelles. Des résultats très encourageants ont été obtenus récemment par des fabricants d'encre sur des presses expérimentales aux États-Unis. Un des fabricants majeurs nous a aimablement fourni des échantillons d'encre gravure de quatre couleurs et ce, à deux stades du développement de ces encres. D'après le manufacturier, la différence entre les encres des deux stades résidait dans l'ajout d'un surfactant (additif) aux formulations des encres du premier stade, afin d'améliorer leur dispersibilité. Plus récemment, le même manufacturier d'encre nous a fourni des impressions effectuées sur une presse gravure de l'Université du Michigan, à partir des encres de la seconde génération.

À cause de la nature compétitive de l'industrie de l'impression, une composition très approximative des divers échantillons nous fut fournie par le manufacturier.

Il fut toutefois fait mention que les résines liantes étaient de type acrylique. Les résines utilisées pour la gravure semblent donc similaires à celles utilisées pour la flexographie. Par conséquent, avant d'étudier la flottabilité des diverses encres de couleur et la désencrabilité des impressions effectuées à partir de ces encres, une caractérisation sommaire des échantillons d'encre fut effectuée, pour vérifier et compléter les informations fournies par le manufacturier.

Afin d'établir si ces encres gravures se comportaient comme les encres flexographiques, (c'est-à-dire qu'elles sont flottables en l'absence de fibres), les dispersions d'encre de diverses couleurs (avec et sans surfactant) ont été flottées sous des conditions démontrées efficaces pour les encres flexographiques noires(15). Deux composantes étaient recueillies lors de chaque flottation. La mousse formée en surface était recueillie après un temps fixe pour établir la fraction d'encre flottée, de même que le volume d'eau entraîné dans la mousse. Pendant la flottation, de faibles volumes de suspension ont été prélevés de la cellule afin de déterminer la quantité d'encre non-flottée. La fraction de pigments non-flottée a été établie par une méthode spectrophotométrique, décrite en détail plus loin.

Comme les fibres sont soupçonnées d'interférer avec la flottation des encres flexographiques, nous avons voulu établir si c'était le cas avec les nouvelles

encres gravures à base d'eau. Pour ce faire, une encre jaune a été mélangée avec une pâte de fibres vierges. Le tout a été flotté en utilisant le même type de collecteur utilisé précédemment pour les pigments gravures. L'efficacité de la flottation a été déterminée par des mesures conventionnelles utilisées en industrie, soit les lectures de blancheur et de la coordonnée de couleur CIE b^* .

Dans une étape subséquente, les papiers, imprimés avec une encre gravure à base d'eau et fournis par le fabricant d'encre, ont été désencrés pour être ensuite soumis à une étape de flottation aux conditions fixées à partir des résultats obtenus avec les deux premiers systèmes étudiés (i.e. pigments sans fibres et pigment jaune avec fibres vierges). L'efficacité de la flottation a été établies à partir de mesures de blancheur et de la coordonnée de couleur CIE b^* .

Finalement une étude sommaire de la redéposition des pigments sur les fibres a été effectuée. On a tenté d'établir si ce phénomène était partiellement responsable de l'élimination incomplète par flottation des pigments d'encres à base d'eau. L'approche initiale était d'établir si des paramètres tels que le pH, la concentration en ions sodium et calcium affectaient l'adsorption de la résine acrylique sur les fibres. Pour simplifier le système, une résine commerciale sans pigments colorés a été utilisée. Après ces étapes préliminaires, une étude de déposition des pigments d'encre jaune sur les fibres a été effectuée. Des

quantités connues d'encre et de fibres vierges ont été mises en contact pour des temps fixes sous diverses conditions. La suspension fut centrifugée et le surnageant recueilli a permis d'établir des courbes de réflectance selon une méthode spectrophotométrique afin de déterminer le taux de redéposition des pigments sur les fibres.

CHAPITRE 2

FLOTTATION DES ENCRES GRAVURES

À BASE D'EAU AVEC ET SANS FIBRE

A- PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Caractérisation des encres

2.1.1 Composition approximative

Le tableau 1 montre la composition approximative de l'encre gravure. Elle représente tous les échantillons d'encre reçus, que ce soit avec ou sans surfactant. Les amines employées dans la composition du liant neutralisent la résine acrylique acide pour qu'elle soit soluble ou dispersable dans l'eau. De plus, il peut y avoir ajout, en proportion très minime, d'alcool à l'eau comme véhicule.

Tableau 1 : Composition générale de l'encre

Nom	%
Eau	50 - 70
Résines	15 - 30
Pigments	5 - 15
Ammonium	< 3
Éther glycol	1 - 4

2.1.2 Pourcentage massique

Pour déterminer plus précisément le pourcentage de solide total compris dans chacune des encres de couleur, des échantillons furent placés dans un four. Afin de trouver la température à laquelle l'évaporation des matières volatiles avaient lieu, deux températures ont été utilisées, soit 95°C et 200°C. Deux ml, c'est-à-dire environ 2 g de chacune des encres de couleur était déposé dans une coupelle métallique. Ces contenants furent ensuite déposés dans le four à la température désignée pendant 12 heures. Trois essais des huit échantillons d'encre furent effectués, soit un essai à 200°C et deux essais à 95°C.

Ces essais ont permis de déterminer que 95°C était une température suffisante pour évaporer l'encre sans qu'il y ait dégradation de celle-ci. La différence notée entre les pourcentages massiques des deux températures était de plus ou moins 1%. La variation entre les résultats des deux essais à 95 °C ne dépassait pas 1 %, excepté dans le cas de l'encre noire. Les pourcentages massiques ont été obtenus à partir de la moyenne des deux essais à 95 °C. Dans l'annexe A, on présente les résultats des essais effectués.

2.1.3 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les quatre échantillons de l'encre gravure de couleur. L'objet de cette analyse était de déterminer plus précisément la quantité de pigments et de résines comprise dans chacune des couleurs. Cette méthode est efficace pour déterminer la quantité de noir de carbone, polymère et résidus inorganiques (cendres) des "toners" électrophotographiques (20). Elle mesure les variations totales en poids et la température d'un échantillon durant le chauffage à un taux de chaleur constant. L'appareil "Netzsch Thermal Analyzer" (Model STA 409) a été utilisé pour enregistrer simultanément les courbes thermogravimétriques (TG), différentielles du TG (DTG) et d'analyse thermique différentielle (DTA). Le TG mesure les changements de poids de l'échantillon en fonction de la température alors que le DTA enregistre simultanément les changements de température de l'échantillon associés avec les réactions endothermique ou exothermique, ainsi que les transitions de phase lorsque l'échantillon est chauffé dans un environnement gazeux.

Prenons l'exemple de l'encre noire à la figure 7 pour illustrer la méthode. Basé sur la méthode élaborée par Dorris (20), l'échantillon d'encre séché est tout d'abord chauffé à 15°C/min jusqu'à 650°C dans une atmosphère d'azote. Les matières volatiles (glycol, amines) se volatilisent jusqu'à 250°C. Le poids perdu

entre 250°C et 650°C correspond à la décomposition par pyrolyse et la volatilisation du polymère (résine acrylique) ainsi que d'autres ingrédients mineurs tels que les additifs organiques. Puisque le contenu en additifs organiques est normalement inférieur à 3% du poids total, le poids perdu entre 250°C et 650°C est considéré comme égal au poids total du polymère dans l'encre (47% du poids total). Après la décomposition totale du polymère, l'échantillon est refroidi autour de 300°C dans l'azote. Un courant d'oxygène est introduit dans la chambre de chauffage et l'échantillon est hauffé à nouveau à un taux de 15°C/min. La combustion du noir de carbone débute normalement à 550°C. D'après la perte de poids provoquée par cette combustion, on peut établir qu'il y a 53 % de la composition de l'encre qui est du noir de carbone. L'absence de résidu à la fin de la combustion indique que l'encre noire était exempte d'additifs inorganiques.

Cette analyse fut effectuée pour les quatre encres de couleurs dont les courbes se trouvent à l'annexe A.

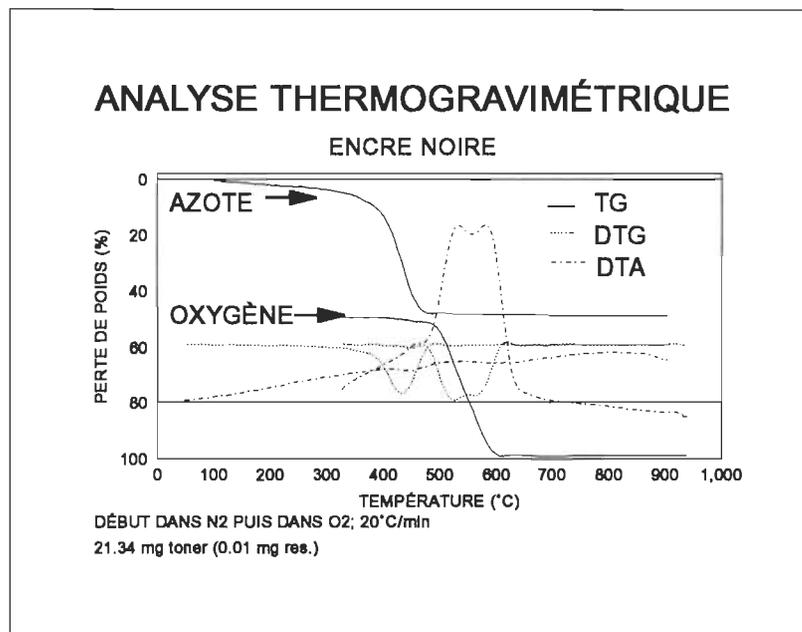


Figure 7 : Analyse thermogravimétrique de l'encre noire

2.1.4 Isolation de pigments par filtration

La seule encre dont nous étions certains des résultats obtenus par thermogravimétrie était l'encre avec le pigment noir de carbone. Pour ce qui est des autres couleurs, leurs pigments étaient inconnus et difficiles à traiter surtout que leurs pigments étaient constitués d'une fraction importante de carbones organiques volatils. Pendant le chauffage dans l'azote, ces carbones étaient partiellement décomposables, contrairement au noir de carbone, qui lui ne l'était pas. Donc la perte de poids des trois encres de couleur entre 250° C et 650° C, dans l'azote, ne correspond pas uniquement à la décomposition du polymère mais aussi à celle du pigment (figures A1, A2 et A3, annexe A). Par conséquent, une

méthode pour isoler le pigment par filtration a été élaborée. Les résultats sont basés sur l'encre noire dont la composition est connue. On suppose que le pourcentage de rétention de la résine acrylique sur le filtre est identique pour tous les autres pigments.

Isolation des pigments par filtration:

- Séchage de l'encre par chauffage à 105 °C
- Dissolution dans du méthanol
- Filtration sur des filtres de nylon (taille des pores - 0.45 μm)
- Détermination du % de résine retenu sur le filtre pour l'encre noire par thermogravimétrie
- Calcul du % de pigments des autres couleurs avec le % de rétention de la résine déterminé précédemment

Pour obtenir une description plus détaillée de la procédure, voir à l'annexe A.

2.1.5 Titration des encres

Il est possible d'obtenir un indice du caractère hydrophile de l'encre en évaluant le nombre de groupements carboxyliques par gramme de résine liante de l'encre et ce, à l'aide d'un titrage potentiométrique. Ce renseignement sur l'affinité de l'encre pour l'eau peut nous permettre une meilleure compréhension du

désencrage par flottation de ces encres gravures à base d'eau

Pour la méthode par titrage, environ 2 g d'encre était dilué dans 100 ml d'eau distillée pour ensuite être titrée avec une solution de 0.1 N HCl. Une fois titrée, on filtre la solution afin de récupérer le solide retenu sur le filtre de 0.22 μm , puis on le séchait pour en déterminer le poids. Chacun des titrages a été répété trois reprises fois. Des explications sur les réactions acides-bases de la titration, un exemple de calcul du nombre de groupements carboxyliques ainsi que les résultats des trois essais effectués sont illustrés à l'annexe A.

2.2 Désencrage par flottation sans fibre

2.2.1 Cellule de flottation

La figure 8 représente la cellule de flottation Leeds, version modifiée. La partie principale de la cellule consiste en une base carrée possédant une capacité de 5 L. Une extension inclinée amovible qui ajoute 1.5 L au volume total de la cellule peut être ajoutée au-dessus de la base carrée de la cellule. Elle réduit la surface où la fraction flottée est enlevée par raclement, en permettant une meilleure stabilisation de la fraction flottée (mousse). Une série de chicanes, représentées par les triangles en plexiglas permet de contenir la turbulence dans la partie inférieure de la cellule alors qu'un agitateur contrôlé par un moteur à vitesse variable permet de varier et de contrôler la turbulence dans la cellule. La

température de la cellule peut être ajustée avec un contrôleur de température (thermocouple) relié à un élément chauffant. Ce type de cellule a d'ailleurs déjà été décrit en détail ([20](#)).

Une caractéristique utile de cette cellule est une valve de drainage manuelle, située à la base de la cellule. Ainsi, il était possible de recueillir des échantillons de la fraction non-flottée dans la zone de turbulence, à différents intervalles de temps lors de la flottation.

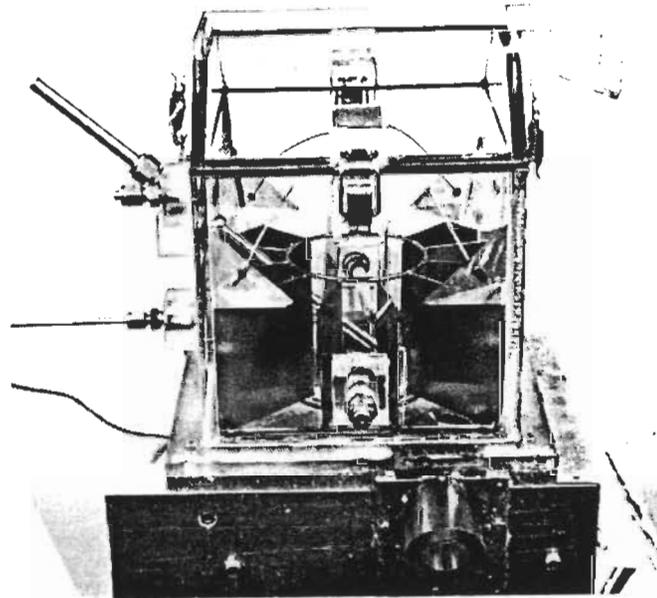


Figure 8 : Cellule de flottation de Leeds, version modifiée

2.2.2 Conditionnement et flottation

Avant chaque essai de flottation, un poids fixe d'une encre de couleur (5.2 g) a été dilué avec de l'eau déminéralisée à 45 ° C dans un volume de 6.5 L, directement dans la cellule de flottation. Après ajustement du pH à une valeur de 8.5, la dispersion diluée fut conditionnée en présence d'oléate de sodium et de chlorure de calcium, puis flottée. Les étapes sont illustrées à la figure 9 et les conditions d'opérations sont présentées au tableau 2. Des expériences de flottation de l'encre jaune à diverses conditions expérimentales ont permis de choisir ces conditions. Elles sont similaires à celles utilisées précédemment pour la flottation des encres flexographiques (15) et correspondent sensiblement à celles utilisées en industrie pour la flottation des encres à base d'huile.

Pour établir la vitesse de flottation de chacune des quatre couleurs d'encre gravure, de faibles volumes de suspensions (1 ml) ont été prélevés de la cellule à différents temps de flottation, soit après 2,5, 10 et 15 minutes. La fraction de pigments non-flottée a été déterminée à l'aide d'une méthode spectrophotométrique de réflectance, décrite en détail par Milanova et Dorris (21). La mousse formée en surface était également recueillie à intervalles de temps afin d'établir le volume d'eau entraîné.

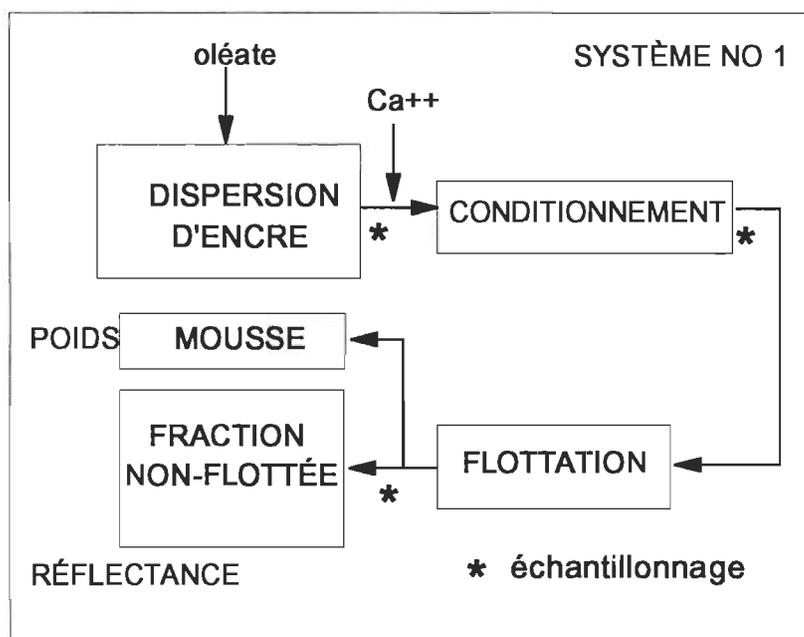


Figure 9 : Diagramme d'écoulement des flottations d'encre sans fibre

Tableau 2 : Conditions opérationnelles et produits utilisés lors de la flottation

	Flottation
Poids fixe d'encre (g)	5.2
Oléate de sodium (ppm)	100
Chlorure de calcium (ppm)	80
pH	8.5
Température (°C)	45
Temps (min.)	15
Débit d'air (L/min)	3
Vitesse d'agitation (rpm)	1200

2.2.3 Caractérisation des fractions flottées et non-flottées

La fraction de pigments non-flottées a été déterminée à l'aide d'une méthode spectrophotométrique de réflectance. La méthode est basée sur la technique élaborée par Dorris et coll (15,21) pour évaluer l'efficacité de flottation de l'encre flexographique. Cette méthode repose principalement sur une mesure de la quantité de pigment de couleur dans une solution, au moyen de la réflectance d'un filtre millipore sur lequel un volume de suspension de pigment a été déposé. Elle comprend quatre étapes:

- 1) Détermination de la courbe de réflectance pour les 4 couleurs afin d'établir la longueur d'onde d'opération.

- 2) Courbe de calibration.
- 3) Déposition d'une quantité connue de pigments.
- 4) Détermination du pourcentage de pigment flotté à partir de la réflectance reportée sur la courbe de calibration.

Le principe de cette méthode repose sur la déposition par filtration d'un volume de la suspension d'encre sur des millipores de $0.22 \mu\text{m}$ et ce, après conditionnement et pendant flottation.

Prenons l'exemple de l'encre jaune sans surfactant afin d'expliquer les démarches à suivre. La première étape consistait à déterminer la longueur d'onde à laquelle on devait effectuer les lectures de réflectance, selon la couleur d'encre étudiée. Afin d'y parvenir, on a filtré sur millipores ($0.22 \mu\text{m}$) 0.2, 0.6 et 1.0 ml d'encre jaune dilué dans 15 ml d'eau distillée. Ces millipores, recouverts de trois poids différents de pigments ont été balayés à différentes longueurs d'ondes comprises entre 400 et 700 nm. La figure 10 montre les courbes spectrophotométriques de l'encre jaune aux trois recouvrements. La longueur d'onde à laquelle nous pouvons observer les différences d'intensité de la couleur jaune pour diverses quantités de pigments se situe dans la région inférieure à 500 nm. Dans le cas de l'encre jaune, 460 nm a donc été choisie comme longueur d'onde pour effectuer les lectures de réflectance.

La prochaine étape consiste à établir la courbe de calibration à partir de laquelle la quantité de pigments non-flottés sera déterminée. Pour ce faire, des volumes connus de l'échantillon sont soutirés de la cellule après conditionnement avec les produits chimiques. Après une dilution dans 15 ml d'eau distillée, ces volumes compris entre 0.2 et 1.0 ml sont filtrés sur des millipores de $0.22 \mu\text{m}$ (figure 11). La figure 12 montre une courbe typique de calibration obtenue pour l'encre jaune. Il est important de noter qu'une courbe de calibration doit être construite avant chaque flottation car la valeur de réflectance pour un poids de pigment déposé sur le filtre dépend du degré d'agglomération du pigment (21). Au moyen des lectures de réflectance à longueur d'onde fixe sur ces millipores, il est possible d'obtenir la courbe de calibration pour chaque type d'encre. Cette courbe sert à déterminer les valeurs du pourcentage de pigments flottés en fonction du temps (figure 13).

Afin d'évaluer l'efficacité de la flottation (c.à.d. le pourcentage de pigment flotté) un volume fixe de la fraction non-flottée a été soutiré de la zone de turbulence de la cellule, à différents temps de la flottation. On a déposé sur millipores 1 ml de chaque échantillon soit après 2, 5, 10 et 15 min. de la flottation. Si à titre d'exemple, on prend la réflectance à 460 nm du millipore pour un temps de 2 min et qu'on reporte celle-ci sur la courbe de calibration (figure 13), on obtient 5.6 % du pigment non-flotté et 94.4 % de la concentration du pigment dans la

suspension conditionnée a été flottée. Donc après 2 minutes de flottation, 94.4% du pigment jaune initialement ajoutée dans la cellule qui a été éliminé. L'efficacité de la flottation, exprimée en fonction du pourcentage de pigment flotté selon le temps, est présenté à la figure 14. On retrouve toutes les courbes des expériences pour chacune des encres de couleur, aux deux stades de développement de la formulation, à l'annexe B .

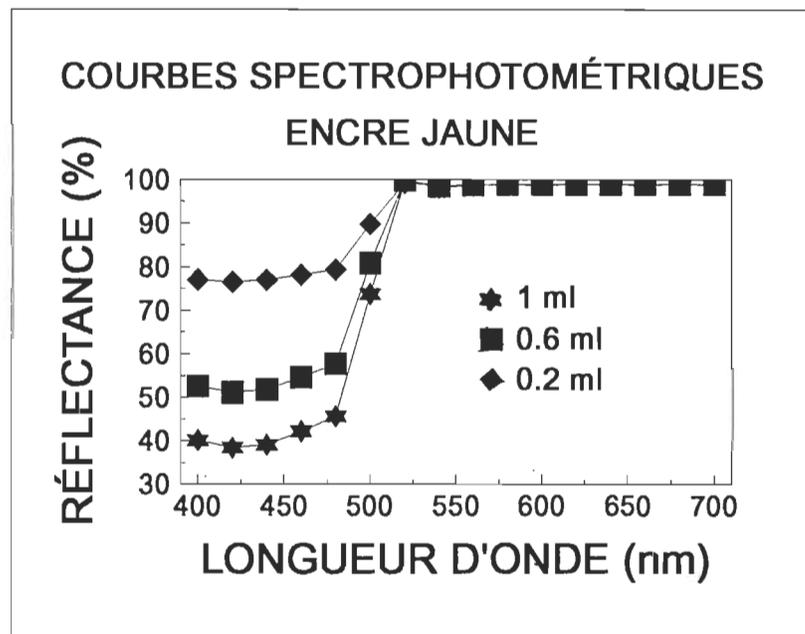


Figure 10 : Courbes spectrophotométriques de l'encre jaune

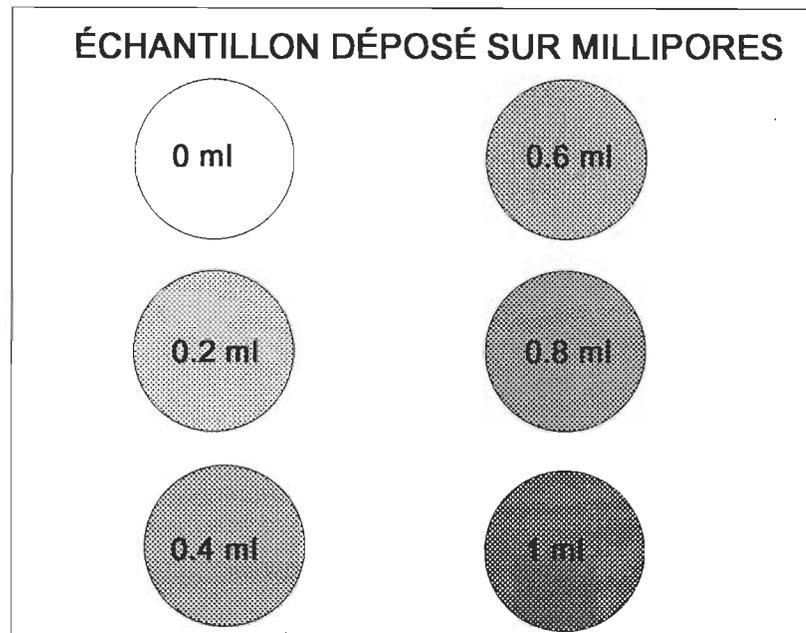


Figure 11 : Échantillon déposé sur millipores

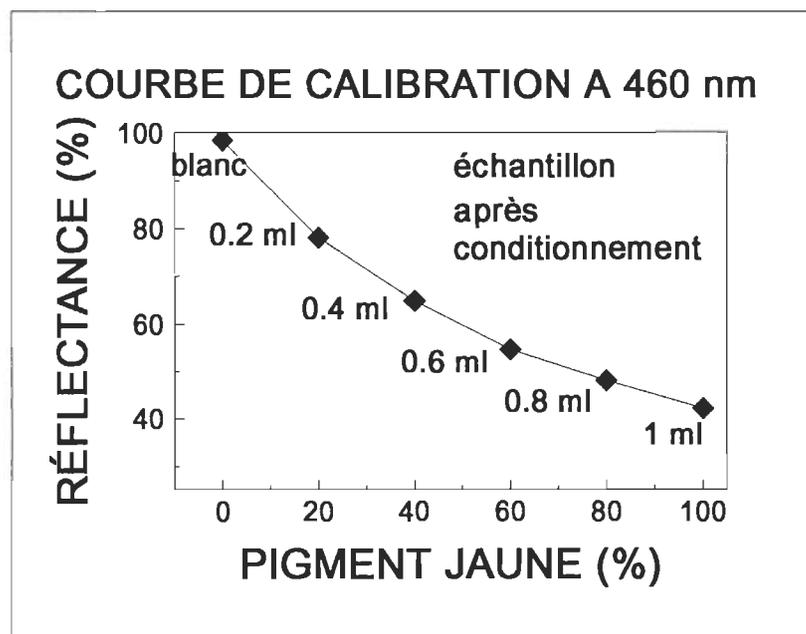


Figure 12 : Courbe de calibration pour l'encre jaune

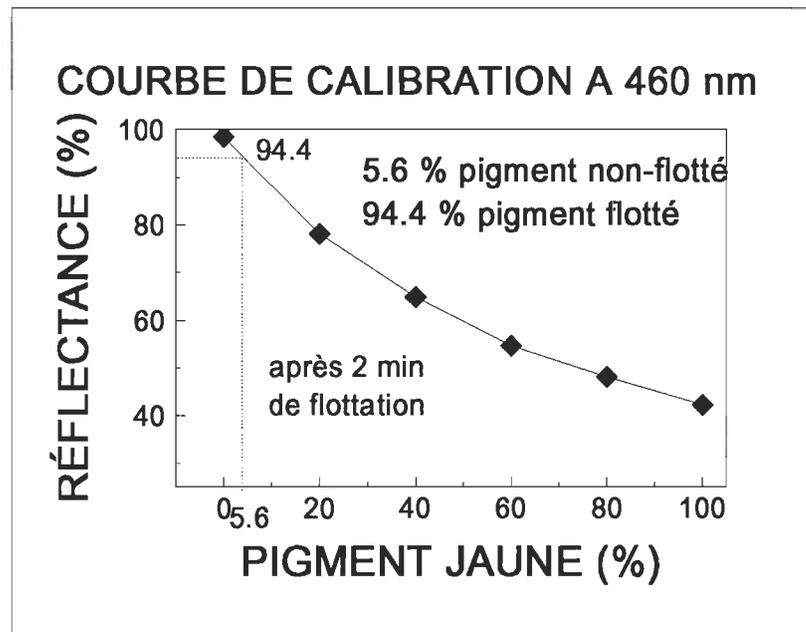


Figure 13 : Calcul du % de pigment flotté, sur la courbe de calibration

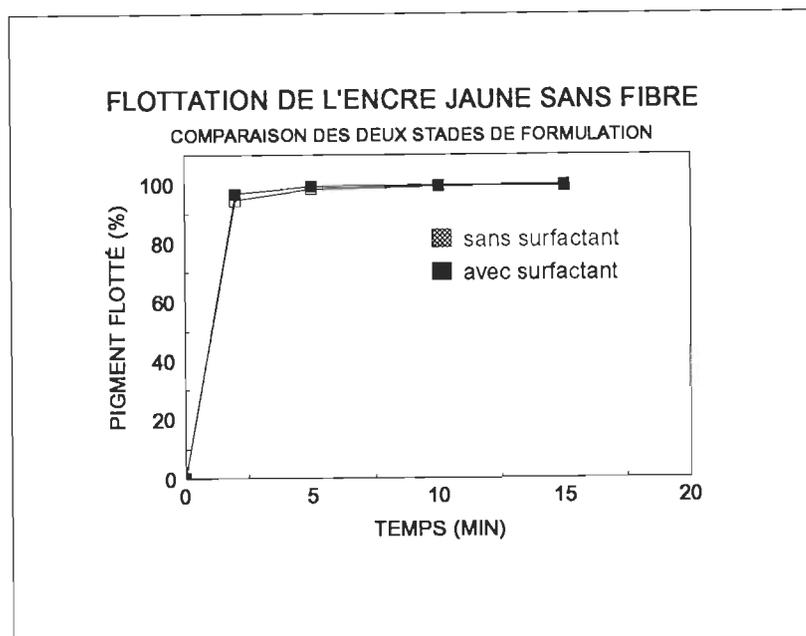


Figure 14 : Flottation de l'encre jaune à deux stades de développement (sans et avec surfactant) sans fibre en fonction du temps

2.3 Désencrage par flottation avec des fibres

La méthodologie utilisée pour ce second système (figure 15) est très similaire à celle employée pour la flottation des quatre dispersions d'encre gravure de couleur. Dans ce cas-ci, la même quantité d'encre a été ajoutée dans la cellule de flottation à une pâte kraft blanchie de résineux à une consistance de 1 %. Cette pâte avait été préalablement triturée à une consistance de 6 %, dans de l'eau déminéralisée à 45 ° C et à un pH de 8.5. Il est à noter que seule la couleur jaune a été utilisée pour ces expériences et que le conditionnement de la pâte mélangée avec l'encre et les produits chimiques était similaire à celui employé pour la flottation des encres sans fibre. Dans cette série, les concentrations d'oléate de sodium et de chlorure de calcium ont été variées (tableau 3).

Pour établir l'efficacité de flottation, des formettes standard ont été formées à partir de la pâte flottée pour 15 minutes.

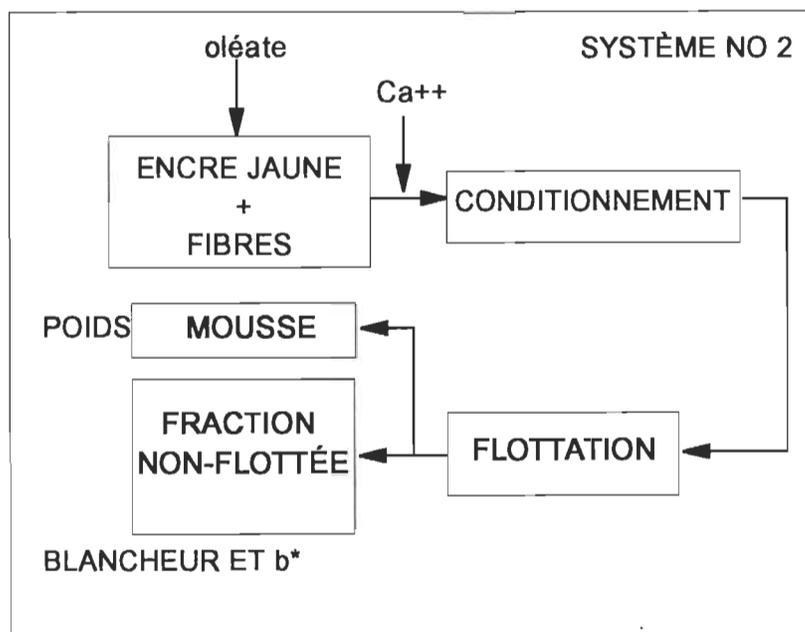


Figure 15 : Diagramme d'écoulement des flottations d'encres avec fibres

Tableau 3 : Expériences de flottation avec fibres

Expériences de flottation	Calcium (ppm)	Oléate (ppm)
1	0	0
2	25	0
3	50	0
4	100	0
5	200	0
6	0	100
7	25	100
8	50	100
9	100	100
10	200	100

B- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

2.4 Caractérisation des encres

2.4.1 Pourcentage massique

Le tableau 4 montre les résultats du pourcentage de solide dans l'encre obtenus pour chacune des encres, selon le stade de développement de la formulation (avec ou sans surfactant). Le pourcentage massique qui varie entre 30% et 37% est bien compris dans le domaine fourni par la compagnie, soit de 20% à 45% (résine + pigment).

Tableau 4 : Pourcentage massique de l'encre

Encre	Surfactant	Four (%)
Jaune	sans	36.6
Rouge	sans	34.6
Bleue	sans	36.5
Noire	sans	30.3
Jaune	avec	33.6
Rouge	avec	33.8
Bleue	avec	35.0
Noire	avec	30.0

2.4.2 Pourcentage de résine et de pigments

Une composition plus précise des encres établie par thermogravimétrie (Annexe A) est présentée au tableau 5.

Tableau 5 : Pourcentage de résine et de pigments

Encre	Surf.	Résine (%)	Pigments (%)
Jaune	sans	22.5	14.1
Rouge	sans	22.8	11.8
Bleue	sans	21.5	15.0
Noire	sans	14.2	16.1
Jaune	avec	20.7	12.9
Rouge	avec	22.4	11.4
Bleue	avec	20.7	14.3
Noire	avec	14.0	16.0

2.4.3 Comparaison du caractère hydrophile

Le tableau 6 présente le poids de groupements carboxyliques des quatre encres, avec ou sans surfactant, exprimé en pourcentage d'encre sec, de résine et de pigment respectivement. L'examen du pourcentage, exprimé par poids de résine révèle des valeurs qui sont légèrement plus faibles que celles qui sont rapportées dans la littérature pour les encres flexographiques (15). Elle se situe néanmoins dans le même domaine. Cette observation suggère que lors du désencrage par flottation, les encres gravures pourraient réagir de la même façon que les encres flexographiques. Il est à noter que c'est ce caractère hydrophile des encres à

base d'eau, qui les distingue des encres à base d'huiles qui ont un caractère plus hydrophobe.

Il faut noter que le pourcentage de groupements COOH exprimé par poids de résine pour chaque couleur est très similaire. Ceci nous laisse supposer que la même résine acrylique a été utilisée pour chacune des différentes formules d'encre. Quand le pourcentage est exprimé par poids de pigment, on note des variations marquées entre les quatre couleurs. On peut supposer que l'ajustement de la quantité de résine est calculée pour fournir de bonnes propriétés de dispersions des pigments. Une plus grande quantité de résine est requise pour les pigments de couleurs que pour le noir de carbone.

2.5 Flottation des encres sans fibre

Les savons de calcium d'acides gras sont reconnus pour être des collecteurs efficaces pour les encres à base d'huile et inefficaces dès que la pâte comprend un pour de papiers imprimés avec des encres flexographiques (5). On affirme même que ce type de collecteur était totalement inefficace pour ces encres. Pourtant, il a été prouvé lors de flottations sans fibre, que les encres noires flexographiques pouvaient très bien être flottées et collectées avec ce type conventionnel de collecteur (15).

Tableau 6 : Comparaison du caractère hydrophile

Encre	surf.	g COOH/100 g encre sec	g COOH/100g résine	g COOH/100g pigments
		(%)	(%)	(%)
Jaune	sans	4.7	20.9	33.3
Rouge	sans	4.9	21.5	41.5
Bleue	sans	4.5	20.9	30.0
Noire	sans	3.1	21.8	19.2
Jaune	avec	4.3	20.8	33.3
Rouge	avec	4.7	21.0	41.2
Bleue	avec	4.4	21.3	30.8
Noire	avec	3.0	21.4	18.8
Noire		6 - 12 %		

Les résultats obtenus pour les encres gravures à base d'eau permettront donc de vérifier si celles-ci sont aussi flottables, en l'absence de fibre lorsqu'on emploie des savons de calcium d'acides gras.

Si on observe l'efficacité de flottation (figure 16), pour plusieurs conditions opératoires, impliquant différentes quantités d'ions calcium et sodium ajoutées aux dispersions d'encre gravure jaune. On note que sans oléate ajouté, le taux de flottation augmente avec la concentration de calcium mais que l'efficacité demeure assez faible. L'ajout de 100 ppm d'oléate de sodium à diverses concentrations en calcium augmente significativement la vitesse de flottation. Les meilleures flottations ont été obtenues pour des concentrations en calcium

se situant entre 50 et 100 ppm. Les taux de flottation de l'encre jaune aux différentes conditions étudiées démontrent que les conditions optimales obtenues précédemment pour les encres flexographiques (80 ppm de calcium et 100 ppm d'oléate) (15) semblent très similaires à celle obtenue pour cette encre gravure.

Les figures 17 et 18 présentent les volumes de mousse et la masse sèche de rejets en fonction de la quantité d'ions calcium, avec et sans oléate. Les résultats indiquent que le volume d'eau rejeté dans la mousse diminue principalement avec la concentration de calcium alors que la quantité de rejets augmente. Les conditions employées pour les expériences de flottation des encres gravures à base d'eau sont donc de 80 ppm de calcium et 100 ppm d'oléate de sodium à un pH de 8.5 car elles assurent une bonne vitesse de flottation et une perte raisonnable d'eau dans la mousse.

À la figure 19, l'efficacité de flottation de l'encre gravure jaune, avec et sans surfactant, est illustrée en fonction du temps. Après 5 minutes, la flottation est complétée, ne laissant dans la suspension qu'environ 2% de pigments jaunes non-flottés. La différence de flottabilité entre l'encre jaune avec et sans

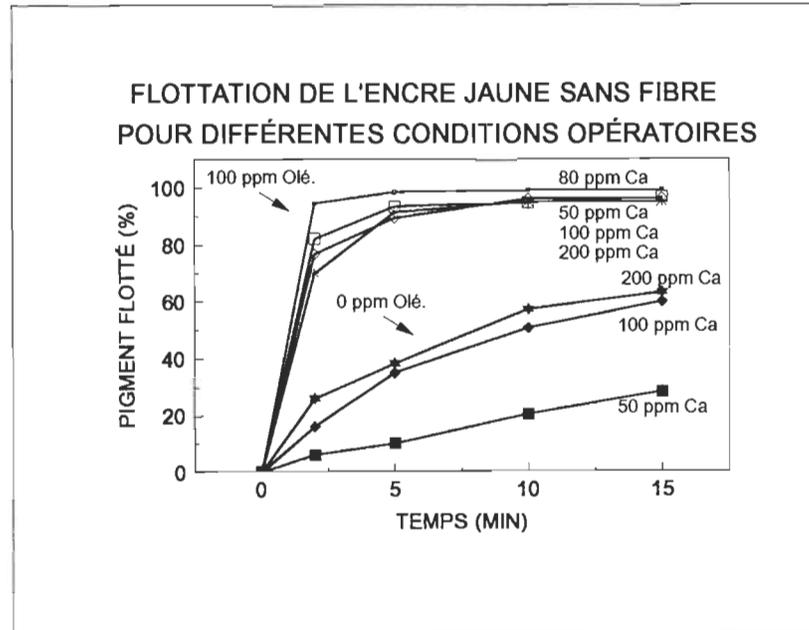


Figure 16 : Efficacité de la flottation de l'encre jaune en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

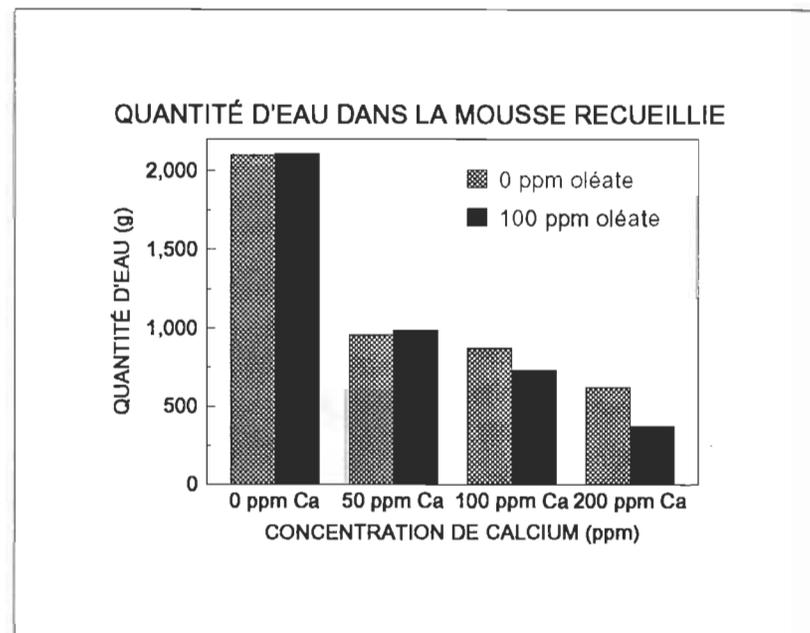


Figure 17 : Volume de mousse recueilli en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

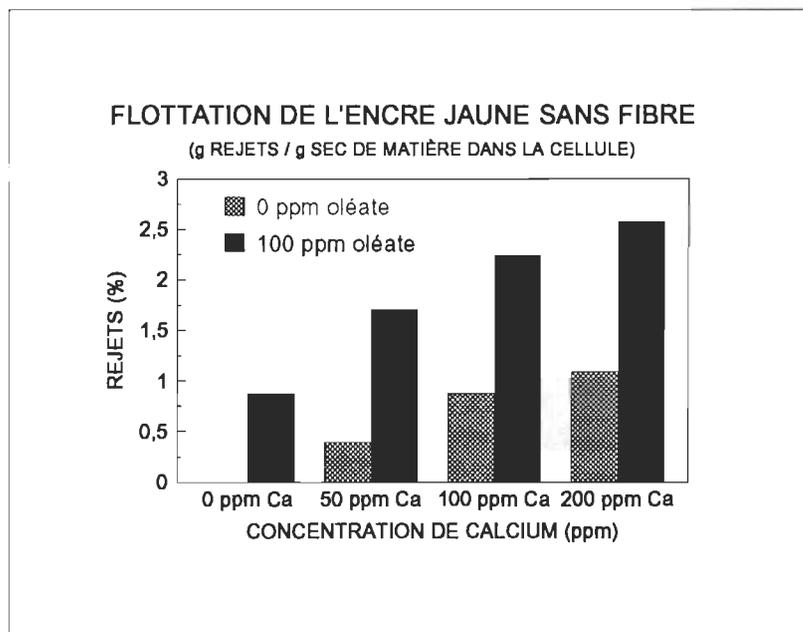


Figure 18 : Masse sèche des rejets en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

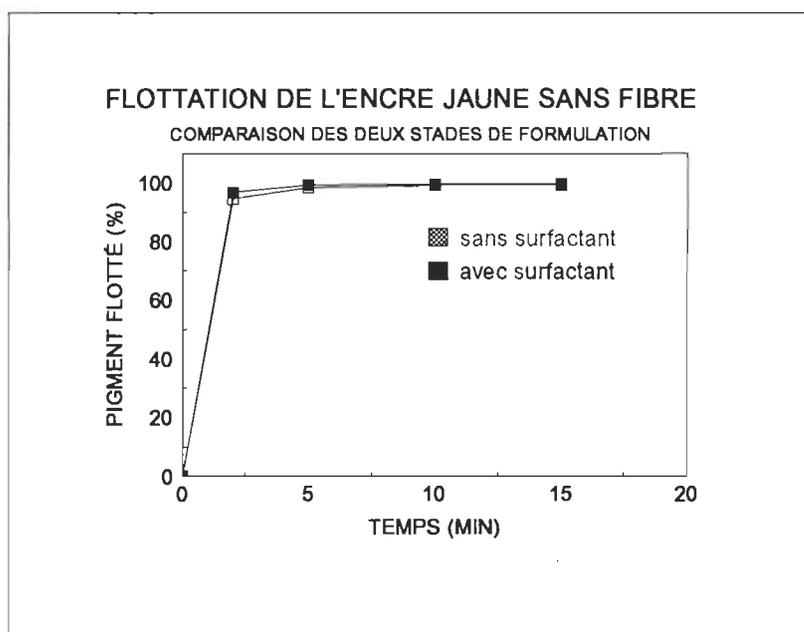


Figure 19 : Flottation des formulations d'encre jaune avec et sans surfactant en l'absence de fibres

surfactant est négligeable. L'ajout par le fabricant d'encre d'un surfactant à la formulation d'encre jaune, afin d'améliorer sa dispersibilité, ne semble donc pas influencer l'efficacité de la flottation du pigment.

La figure 20 montre l'efficacité de flottation des encres gravures de couleur en fonction du temps. Après 5 minutes, la flottation des pigments jaune, bleu et rouge est complétée, ne laissant dans la suspension qu'environ 2% des pigments non-flottés. On note toutefois que les vitesses de flottation du pigment noir est nettement plus basse. Après 15 minutes, le pourcentage de pigment non-flotté est essentiellement le même que pour les autres pigments; comme l'indique les figures 21 et 22, le volume d'eau entraîné dans la fraction flottée et la masse de rejets solides est similaire pour les quatre encres. La plus faible vitesse de flottation du pigment noir suggère que la nature du pigment influence la cinétique de flottation. Il est toutefois possible que la taille du pigment, la composition de la résine et le degré d'adsorption de la résine sur le pigment puissent varier, affectant alors la cinétique de flottation des différents pigments.

Malgré tout, les quatre pigments sont flottables ce qui signifie que le calcium a effectivement joué son rôle d'agent flocculant et que l'oléate de calcium a permis, par un mécanisme d'encapsulation de rendre les agglomérats suffisamment hydrophobes pour s'attacher aux bulles d'air. Ces encres gravures à base d'eau

semblent donc se comporter comme les encres flexographiques pendant une flottation sans fibre (15).

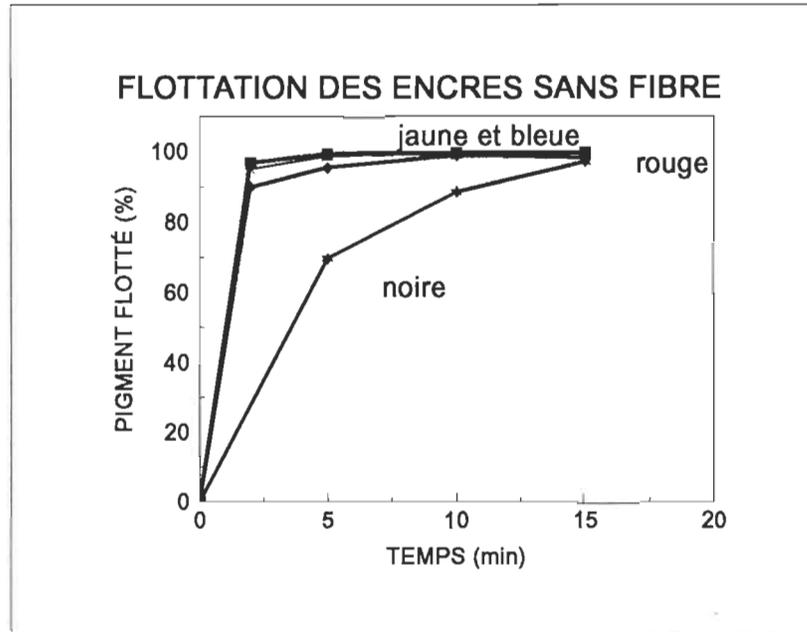


Figure 20 : Flottation des encres de couleur en l'absence de fibre

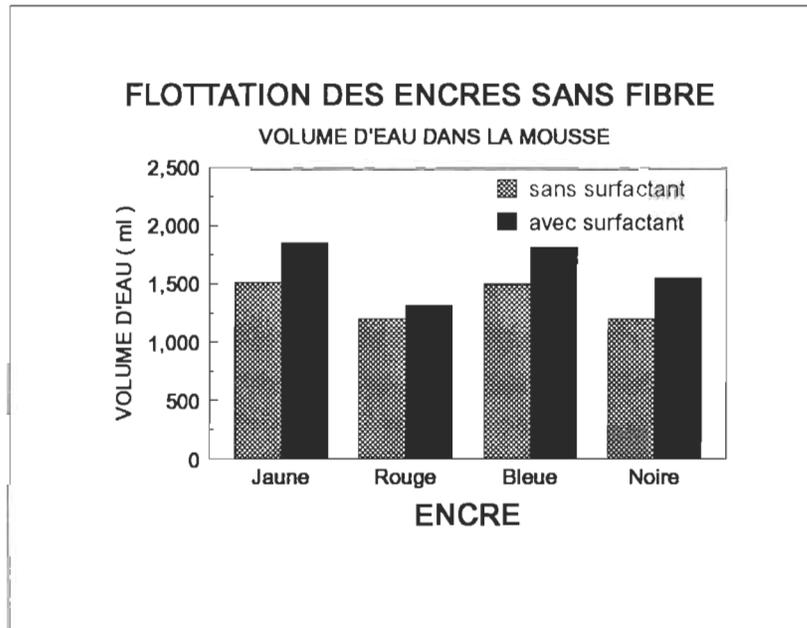


Figure21 : Volume d'eau dans la mousse recueillie en fonction de l'encre de couleur employée

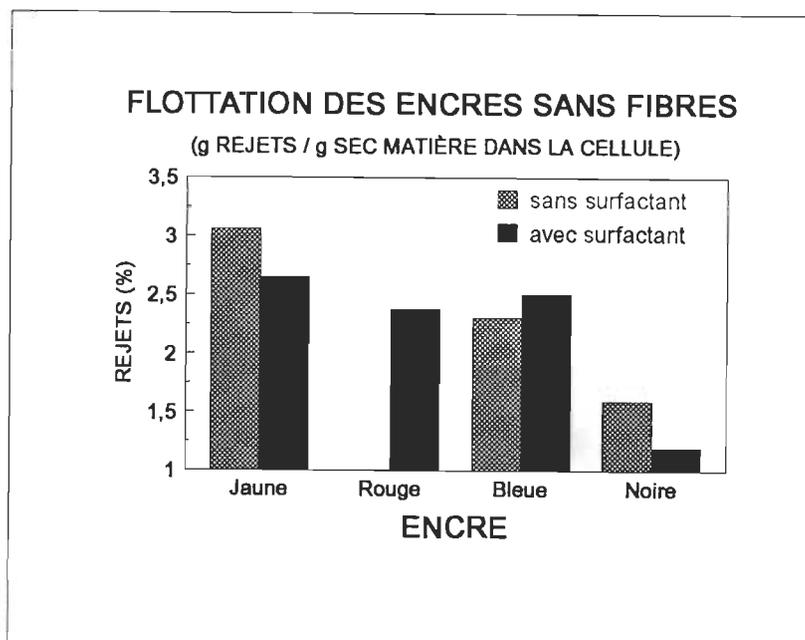


Figure 22 : Masse sèche de rejets en fonction de l'encre de couleur employée

2.6 Flottation des encres avec fibres

La figure 23 illustre l'effet du calcium sur la flottation de l'encre jaune en présence de fibres, avec ou sans oléate ajouté. Sans oléate ajouté, le niveau de blancheur diminue d'abord de façon marquée avec la concentration de calcium. Au delà de 100 ppm, le niveau de blancheur atteint une valeur limite. À des concentrations de calcium de 25 à 100 ppm, la présence d'oléate pendant la flottation augmente le niveau de blancheur, avec un gain maximum de 16 points à une concentration de 50 ppm. Le même comportement se retrouve à la figure 24 sur le changement de la coordonnée b^* (indice du jaune dans le système CIE, $L^*a^*b^*$), qui est montré en fonction de la concentration en calcium. Le niveau

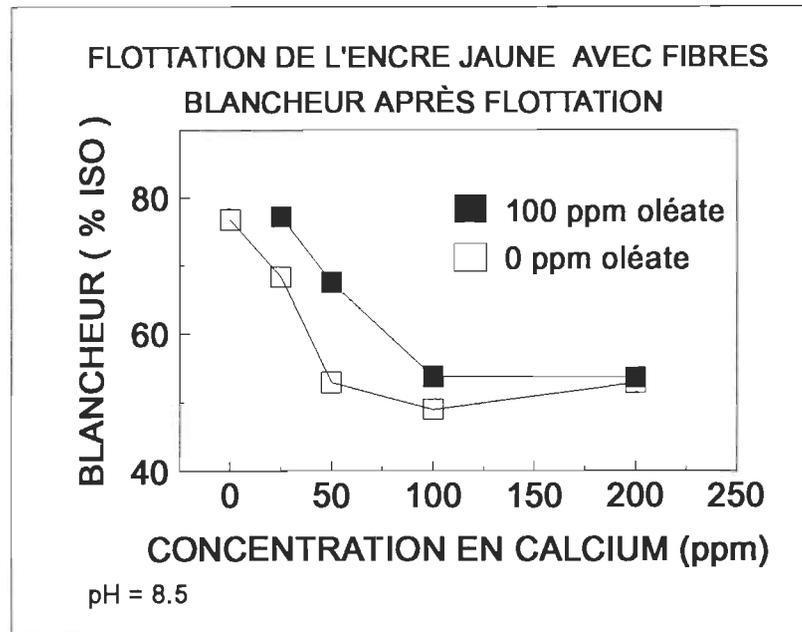


Figure 23 : Efficacité de la flottation en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

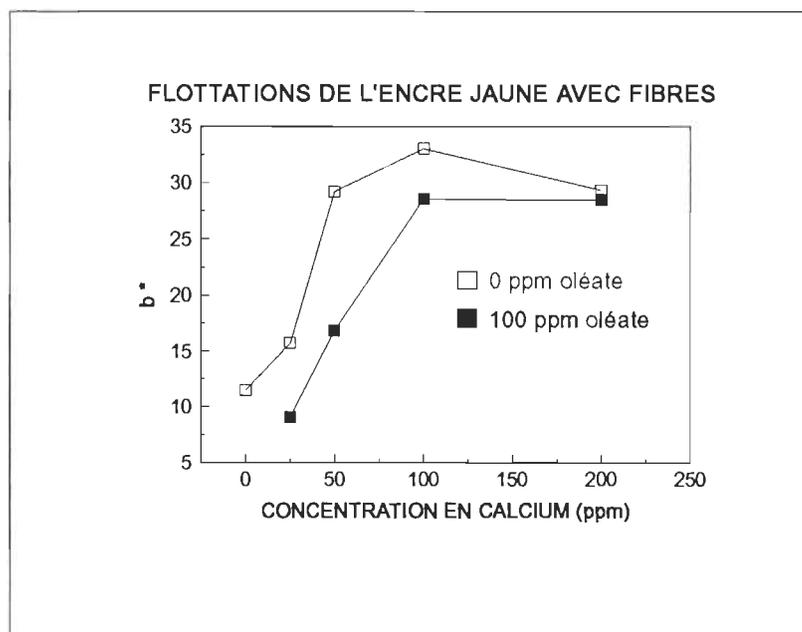


Figure 24 : b^* en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

de jaune dans la formette augmente jusqu'à une concentration de 100 ppm de calcium et la présence d'oléate réduit le b^* , pour une même concentration en calcium.

Avec ou sans oléate, il semble toutefois que la blancheur de la pâte flottée soit maximale quand il n'y a pas de calcium. Ces résultats semblent en contradiction avec ceux obtenus par Dorris et al (15) pour des encres flexographiques flottées en l'absence de fibres. En milieu alcalin, ceux-ci ont montrés que la flottabilité des encres flexographiques augmentaient avec l'addition d'un calcium soluble car celui-ci causait une aggrégation des particules de noir de carbone. Malgré cela, l'ajout d'ions calcium jusqu'à des concentrations de 1000 ppm n'était pas suffisant pour s'assurer d'une bonne flottabilité. Pour obtenir une excellente flottabilité, la présence d'oléate de calcium était essentielle afin de rendre hydrophobe les agrégats de pigments formés par l'addition de calcium. Les résultats des deux études sont facilement réconciliables si, on considère les deux méthodes utilisées pour déterminer l'efficacité de flottation.

Dans des suspensions d'encres sans fibres, la suspension d'encre après flottation est déposée sur un filtre millipore qui retient complètement les pigments, peu importe leur degré d'aggrégation. Dans les suspensions d'encres avec fibres, l'efficacité de la flottation est évaluée par la blancheur d'une formette standard

faite à partir de la pâte flottée. À faibles concentrations de calcium, le pigment jaune non-floculé dans la pâte est lavé par dilution et déplacement lors de la formation de la feuille. Le résultat est une pâte de blancheur élevée même si la flottation est totalement inefficace.

À des concentrations de calcium plus élevées, les particules de pigments s'agglomèrent et sont retenues plus ou moins dans le matelas fibreux pendant la formation, causant une perte de blancheur. Les phénomènes de lavages pendant la formation et la rétention des flocs par entrappement dans le matelas fibreux (22) sont illustrés à la figure 25.

Les résultats de blancheur de la figure 23 représentent donc l'effet combiné du lavage et de la flottation. Des niveaux de blancheur plus élevés à de faibles concentrations de calcium et sans oléate indiquent un important effet de lavage. À de plus hautes concentrations de calcium, les pigments s'agglomèrent, flottent peu et sont retenus en partie dans le matelas pendant la formation de la feuille. Il en résulte un faible niveau de blancheur. Avec l'ajout d'oléate, les mêmes phénomènes de lavage à faibles concentrations de calcium et d'entrappement à hautes concentrations se produisent. Les agrégats flottent toutefois mieux entre 25 et 100 ppm de calcium en présence d'oléate car les niveaux de blancheur sont nettement plus élevés que sans oléate.

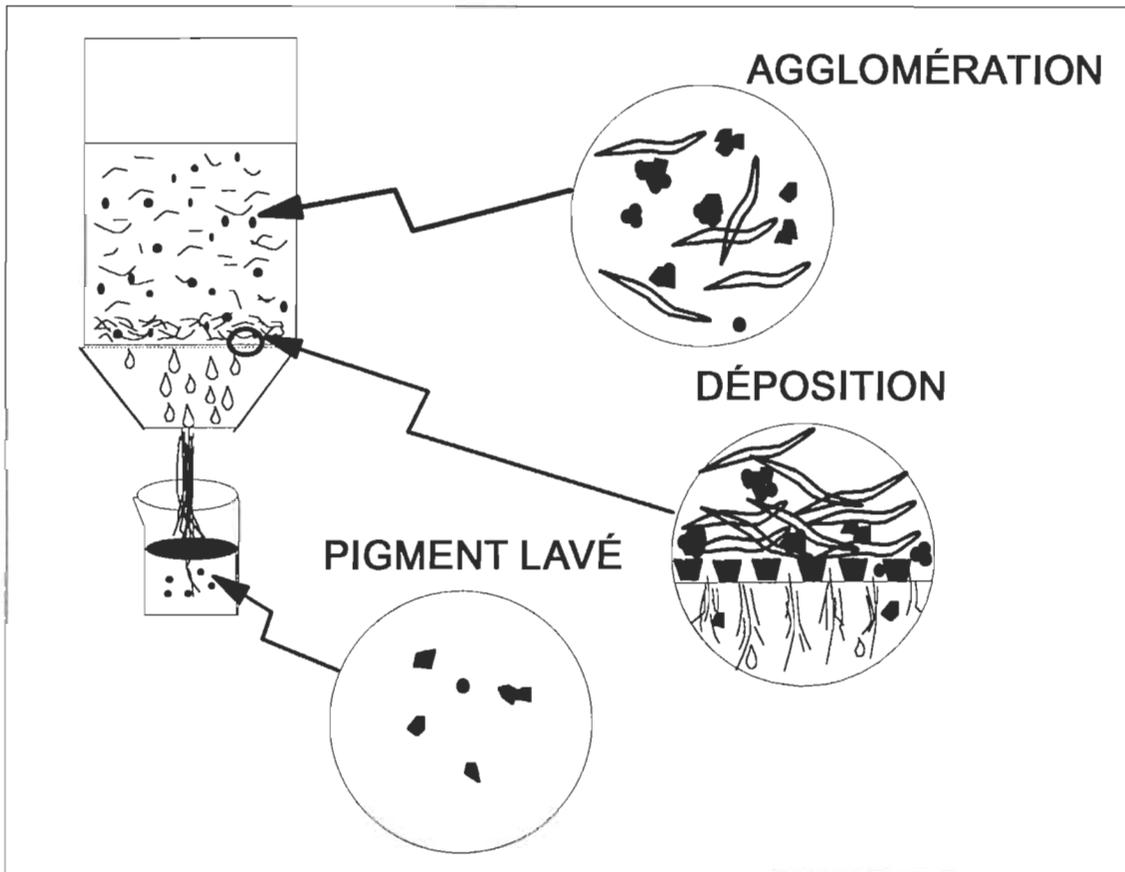


Figure 25 : Lavage des pigments par déplacement lors de la formation de la feuille

Il n'en demeure pas moins que la flottabilité du pigment jaune aggloméré par le calcium et devenu hydrophobe par l'oléate de calcium est beaucoup plus faible s'il y a des fibres dans les suspensions que si il n'y en a pas. On peut en conclure que la présence de fibres dans les suspensions d'encre gravure interfère de façon significative au processus de flottation.

Si on traite les résultats de la fraction flottée, certaines informations additionnelles peuvent être obtenues. La figure 26 indique que la quantité d'eau recueillie dans la mousse pour chacun des essais de flottation varie légèrement d'un essai à l'autre quoiqu'aucune tendance particulière ne puisse être dégagée. De plus, lorsqu'on observe la quantité de rejets secs pour les mêmes essais (figure 27), on note que le poids sec croît avec la quantité de calcium employée. Les rejets sont constitués de pigments d'encres, d'oléate de calcium, d'acrylate de calcium et de fibres (21). Une observation sommaire des pigments indique que les rejets à 100 et 200 ppm de calcium sont en majorité constitués de fibres, expliquant ainsi le plus grand poids de ces rejets. Une trop grande quantité de calcium semble donc néfaste lors de la flottation car elle cause une perte excessive de fibres. Par conséquent, une concentration de 100 ppm de calcium présente la limite supérieure à observer pour la quantité de calcium à ajouter avec le savon d'acides gras..

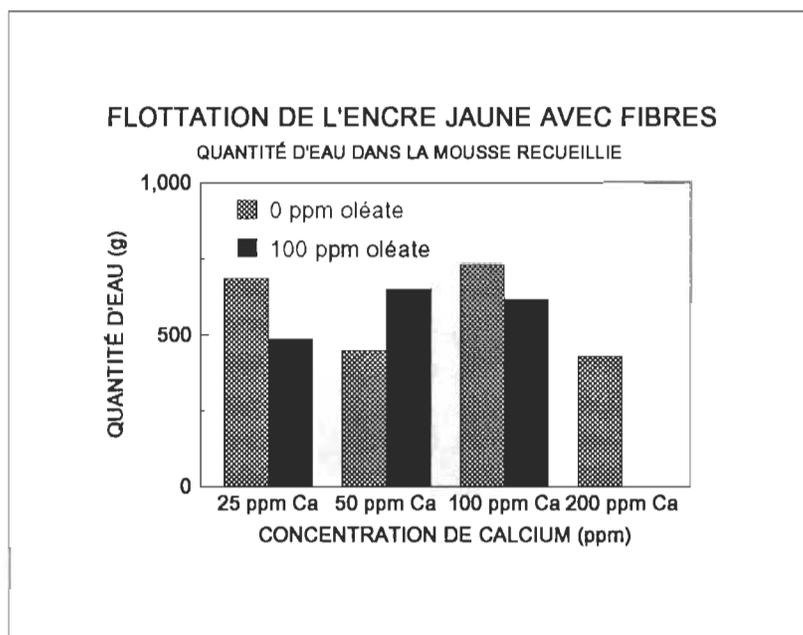


Figure 26 : Quantité de mousse recueillie en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

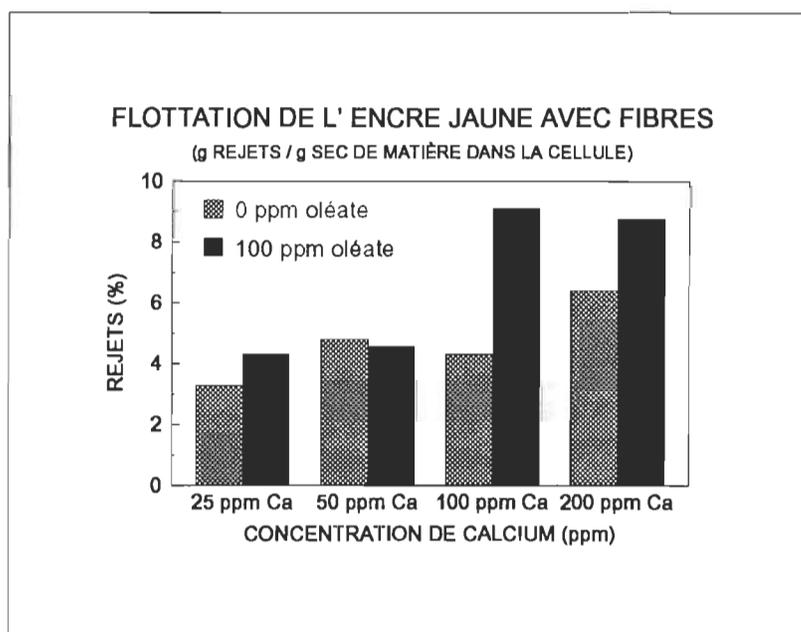


Figure 27 : Masse sèche de rejets en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

CHAPITRE 3

DÉSENCRAGE PAR FLOTTATION

DE PAPIERS ENCRÉS PAR GRAVURE

3.1 INTRODUCTION

À cause de leurs propriétés chimiques qui s'apparentent aux encres flexographiques, il était à prévoir que ces nouvelles encres gravures à base d'eau, qui sont actuellement en développement, seraient problématiques au désencrage par flottation. Les résultats de flottation obtenus antérieurement semblent confirmer en partie cette présomption.

Dans le premier système étudié (pigments sans fibre), on a constaté que l'encre gravure à base d'eau flottait très bien avec des savons de calcium d'acides gras tout comme l'encre flexographique (15). La formation de floccs pendant le conditionnement et l'effet combiné de la flottation et du lavage des pigments lors de la formation de feuilles ont rendu l'analyse des résultats du deuxième système (pigments jaunes avec fibres) plus complexe. Malgré tout, les résultats obtenus indiquent clairement que la présence de fibres lors de la flottation interfère sur l'efficacité de flottation des encres gravures à base d'eau.

Pour confirmer ces observations obtenues sur des systèmes relativement simples, on a effectué du désencrage de papiers imprimés avec des encres gravures à base d'eau, selon des conditions obtenues à partir des deux premières séries d'essais (sans et avec fibres vierges ajoutées). Ces essais avaient indiqué que l'ajout d'oléate améliorait toujours l'efficacité de flottation. De plus, dans le domaine de concentration étudié (50 à 200 ppm), une concentration de calcium de 80 ppm assurait la meilleure flottabilité tout en maintenant une faible quantité de fibres dans les rejets.

3.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.2.1 Matériel à désencrer

Le même manufacturier d'encres nous a également fourni des impressions effectuées sur des presses gravure de l'Université du Michigan, à partir des encres utilisées dans notre étude de flottation. La première série d'impressions a été effectuée sur une presse rotogravure de laboratoire avec l'encre noire sur du papier journal. La deuxième série a été encrée avec les quatre couleurs sur du papier magazine couché et ce, à l'aide d'une presse gravure industrielle.

Afin de mieux caractériser chaque type de papier, le pourcentage de cendres (glaise et autres charges) a été déterminé par chauffage du papier à 575 °C dans un four de laboratoire (Norme G.10 de l'ACPP). Les résultats sont présentés au

tableau 7.

Tableau 7 : Composition inorganique des papiers à désencrer

Type de papier	Cendres (%)
Papier journal imprimé avec l'encre noire	0.65
Papier magazine couché imprimés avec les encres de couleurs	27.43

3.2.2 Trituration et flottation

Ces deux types de papiers imprimés ont été triturés dans de l'eau déminéralisée à 45 °C à une consistance de 8 %, en présence de 0.3 % d'hydroxyde de sodium et de 1 % d'oléate de sodium. Après la trituration, les pâtes ont été diluées à une consistance de 1 % et conditionnées avec du chlorure de calcium dans la cellule de flottation. Des échantillons de pâte ont été prélevés après conditionnement et après flottation pour la fabrication de formettes standard. L'efficacité de la flottation a été établie à partir des mesures de niveau de blancheur.

3.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Deux types de papiers imprimés avec des encres gravures à base d'eau ont été

utilisés pour cette étude de flottabilité. Le premier type de papier, un papier journal imprimé avec une encre noire, a été trituré en milieu alcalin et la pâte résultante a été flottée à diverses concentrations de calcium et d'oléate (tableau 8). La figure 28 indique que le plus haut niveau de blancheur obtenu dans cette série d'expérience n'est que de 44 % ISO, soit 16 points plus bas que le papier non-encre. Plus les concentrations de calcium et d'oléate pendant la flottation sont élevées, plus haute est la blancheur de la pâte flottée. Dans tous les cas, la flottation ne permet pas l'obtention d'une blancheur acceptable.

Tableau 8 : Expériences de flottation des papiers imprimés

Matériel désencré	Essais	Calcium (ppm)	Oléate (ppm)
Papier journal avec encre noire	1	80	100
	2	200	100
	3	80	300
	4	200	300
Papier magazine couché avec encres de couleurs	1	80	100
	2	200	300

Puisque l'efficacité des savons d'acides gras et de calcium en tant qu'agent collecteur est très limitée pour les encres à base d'eau quand il y a présence de fibres, nous avons fait l'essai d'un nouveau produit commercial conçu spécifiquement pour ce type d'encre. La composition exacte de ce produit ne nous a pas été fournie, mais il peut être décrit comme un mélange de surfactants

et d'acides gras. La figure 29 compare la performance de ce produit avec celle d'un savon d'acides gras conventionnel. Il est clair que, pour la flottation d'une pâte provenant d'un papier journal imprimé avec une encre gravure noire à base d'eau, ce nouveau collecteur n'est pas plus efficace qu'un savon de calcium d'acides gras.

Le deuxième type de papier à désencrer était un papier magazine couché, imprimé avec quatre encres gravures de couleur. La flottation a été effectuée à une concentration constante de calcium (80 ppm), à deux concentrations d'oléate (100 et 300 ppm). La figure 30 indique que la flottabilité n'est pas améliorée à de plus hautes charges d'oléate. De plus, le niveau de blancheur après flottation est de 58 % ISO, soit 12 points plus bas que le papier non-encre. Bien que les encres gravures à base d'eau, imprimées sur du papier couché, semblent avoir une meilleure flottabilité que sur du papier journal non-couché, la blancheur de la pâte après flottation demeure trop basse pour être acceptable.

La quantité d'eau recueillie dans la mousse recueillie et la masse de ces rejets présentent de grandes différences selon que le papier utilisé est du papier journal (figures 31 et 32) ou du papier magazine couché (figures 33 et 34). Les figures 31 et 32 indiquent que la quantité de rejets liquides et solides, pour le papier journal, augmentent avec la concentration de calcium. L'ajout d'oléate de sodium

semble avoir peu d'impact sur les résultats obtenus. La comparaison avec les figures 26 et 27, représentant les rejets liquides et solides des flottations de l'encre jaune avec ajout de fibres vierges, indique que les pertes d'eau et de fibres sont de deux à trois fois supérieures lorsque nous désencrons du papier imprimé.

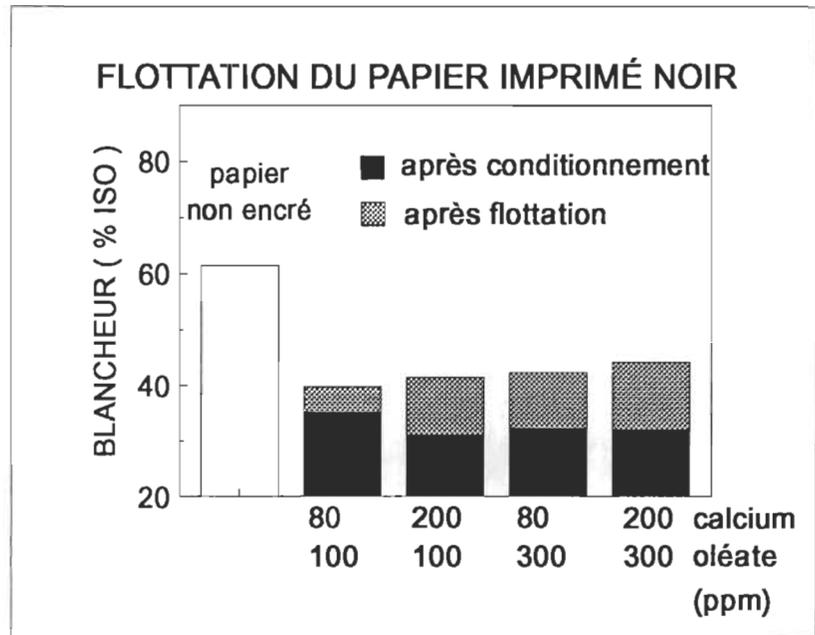


Figure 28 : Flottation de papier imprimé en noir

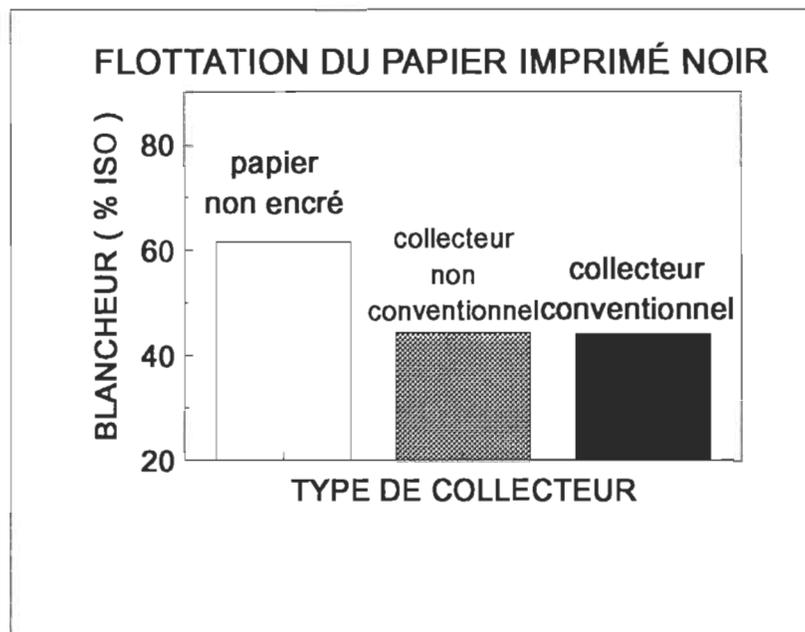


Figure 29 : Comparaison des deux types de collecteurs

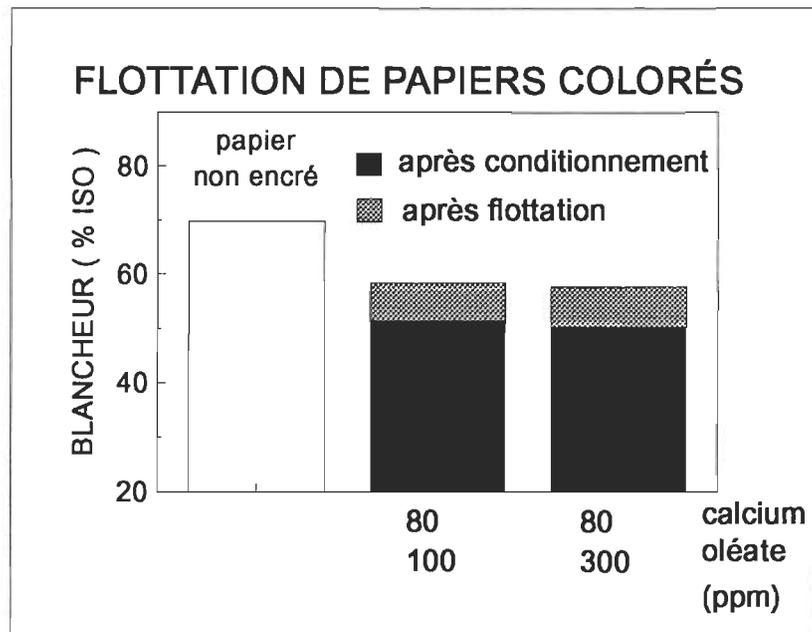


Figure 30 : Flottation du papier magazine couché imprimé avec les encres de couleur

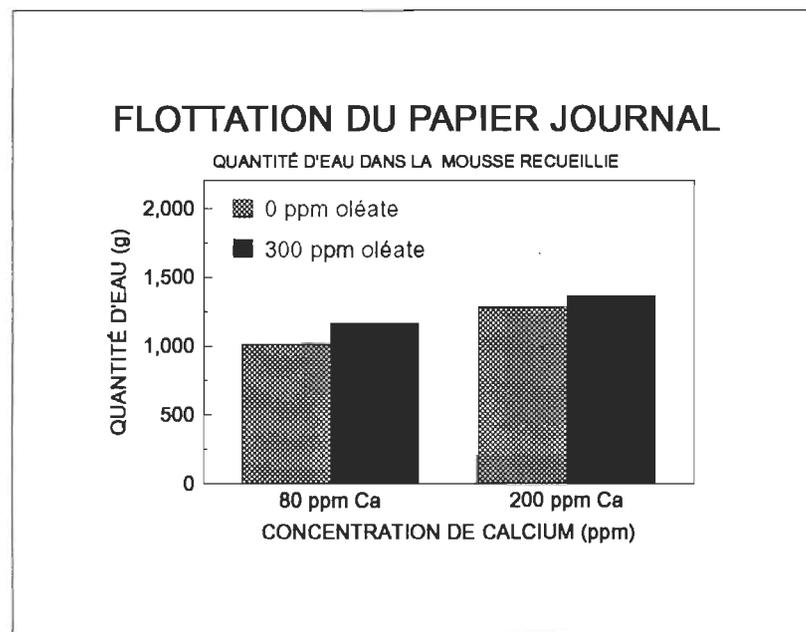


Figure 31: Quantité de mousse recueillie pour le papier noir en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

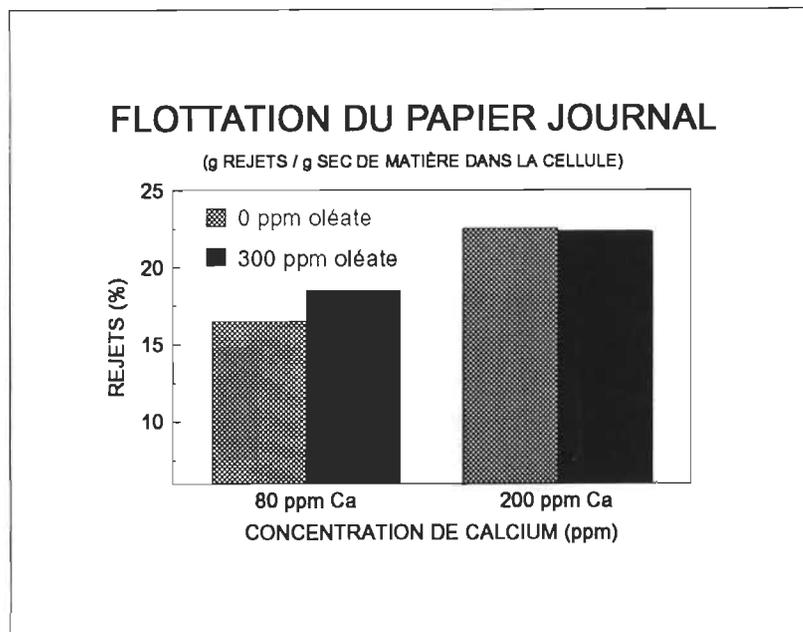


Figure 32 : Masse sèche de rejets pour le papier noir en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

Dans le cas du papier coloré, les figures 33 et 34 démontrent que l'effet de l'oléate de sodium est plus important. L'eau entraînée dans la mousse représente les plus grandes valeurs observées présentement, si on compare avec les flottations de l'encre jaune avec fibres et les flottations du papier journal. La quantité de rejets solides avec l'oléate de calcium est de plus très élevée (> 50 %). Les observations notées lors de la flottation indiquent une perte excessive de l'eau et des fibres dès qu'il y a injection d'air dans la cellule de flottation. L'hypothèse avancée par Turvey (23) attribue cette perte de matière au rôle joué par les ions calcium dans le procédé de flottation. D'après son approche, les groupes d'acides carboxyliques sur les fibres réagissent avec les ions calcium.

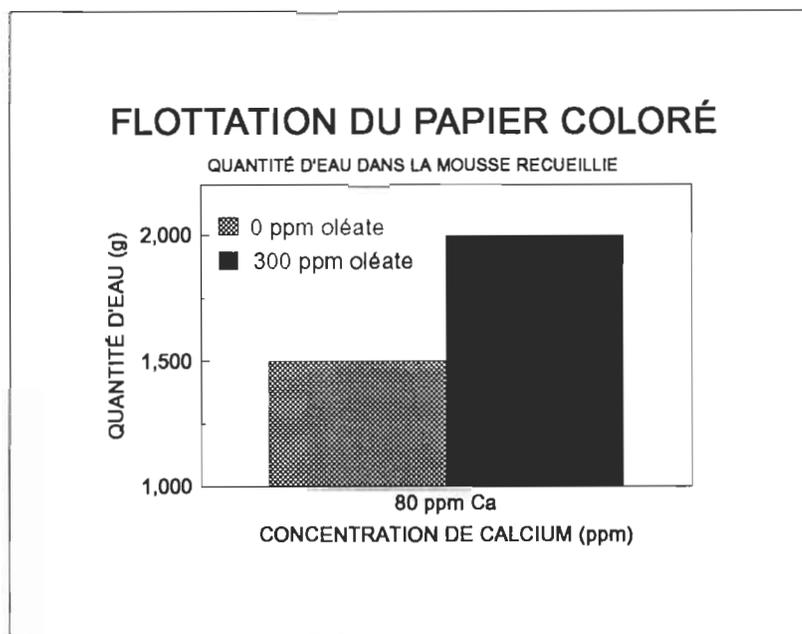


Figure 33 : Quantité de mousse recueillie pour le papier de couleur en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

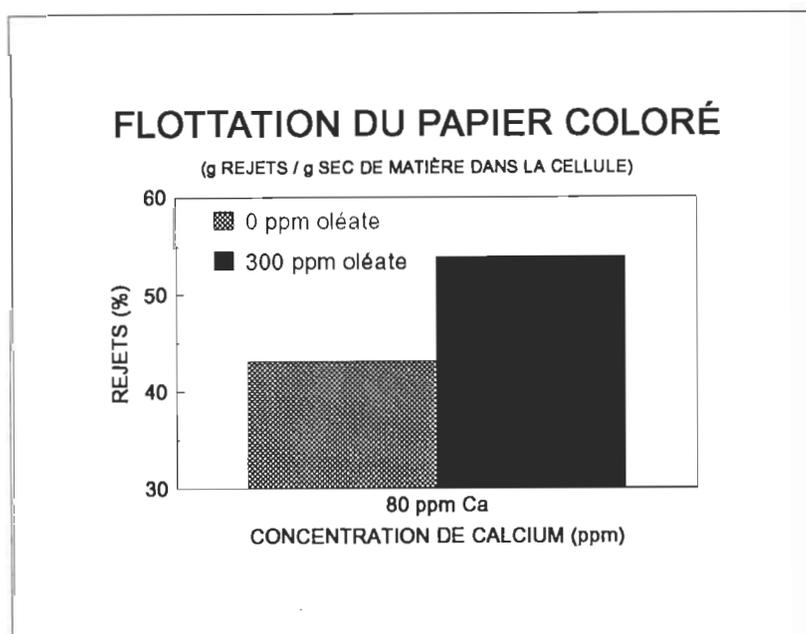


Figure 34 : Masse sèche de rejets pour le papier de couleur en fonction des quantités utilisées de calcium et d'oléate

Les fibres acquièrent donc un caractère hydrophobe en surface, ce qui les fait flotter. Aucune évidence n'a été apportée pour supporter cette hypothèse.

3.4 CONCLUSION SUR LA FLOTTABILITÉ DES ENCRE

Les résultats obtenus avec des encres gravures flottées sans fibre ont indiqué que les pigments des nouvelles encres gravures sont flottables avec un collecteur conventionnel (savon de calcium d'acides gras). Toutefois la présence de fibres dans le système pendant la flottation réduit de beaucoup l'efficacité de ces savons et empêche l'obtention d'une blancheur satisfaisante.

Les nouvelles encres gravures à base d'eau semblent donc très semblables aux encres flexographiques. Ces encres à base d'eau sont donc beaucoup plus facilement lavables que flottables. Par conséquent, l'introduction des nouvelles encres gravures à base d'eau ne facilitera pas la tâche des désencres, s'il n'y a pas de séquence de lavage dans leur système de désencrage.

Certaines hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce problème de flottabilité des encres à base d'eau en présence de fibres. La première hypothèse est que la présence de fibres interfère avec l'aggrégation et l'hydrophobisation des pigments. La seconde est que les conditions qui sont favorables à la collection des pigments et à une bonne flottabilité le sont aussi pour promouvoir

la redéposition des pigments sur les fibres. Le résultat de l'un ou de l'autre de ces mécanismes présumés est le même: une faible blancheur de la pâte flottée en présence de savons de calcium d'acides gras.

Nous avons donc entamé quelques études préliminaires afin d'établir si la redéposition des pigments sur les fibres (seconde hypothèse) pouvait être en partie responsable de l'élimination incomplète des pigments d'encre à base d'eau par flottation.

CHAPITRE 4

REDÉPOSITION D'UNE ENCRE GRAVURE SUR LES FIBRES

4.1 INTRODUCTION

Lors de l'étape de trituration, l'encre doit être détachée des fibres et dispersée dans la phase aqueuse. Elle est ensuite enlevée du système par flottation ou par lavage. Pourtant, une fois que cette encre est dispersée dans la suspension de pâte, elle peut se redéposer sur les fibres, provoquant ainsi des pertes de blancheur du produit final. (24) Ce phénomène se rapproche très étroitement de la redéposition des particules de saleté dans la lessive. Plusieurs travaux en laboratoire sur les détergents ont amenés l'élaboration de différents tests de redéposition sur plusieurs types de tissus. L'influence des variables telles que le pH, la concentration d'électrolyte et de surfactants ont été étudiées. Très souvent, le noir de carbone ainsi que le coton (100 % cellulose) ont été choisis comme modèle pigment-substrat pour ces études (25,26). Ces systèmes se rapprochent donc sensiblement de ceux rencontrés dans une pâte désencrée.

Utilisant une approche similaire, Larsson, Stenius et Odberg (24) ont étudié les facteurs pouvant influencer la redéposition de pigments d'encres à base d'huile sur des fibres. Pour ce faire, ils ont conçu des expériences de déposition d'encre

sur la fraction longue de fibres vierges provenant d'une pâte thermomécanique. La méthode se divisait en trois étapes successives : le mélange d'une dispersion d'encre avec une pâte en suspension; le lavage des particules d'encre non-déposées après mélange et la mesure de la réflectance des feuilles formées à partir de la pâte lavée.

Ils ont étudié l'influence de différents produits chimiques sur la déposition. L'éther d'alkyle et de polyglycol se sont avérés particulièrement efficaces pour diminuer la redéposition par un mécanisme de stabilisation stérique des particules d'encre. Une autre variable dont il fut démontré l'importance est le pH; sous un pH de 9, la redéposition augmentait avec la diminution du pH. De plus, ils ont montrés que les particules d'encre avaient tendance à se déposer sur les irrégularités de surface de la fibre. L'ensemble de leurs résultats a indiqué que les facteurs régissant la stabilité colloïdale influençaient énormément la redéposition de l'encre. Il ont aussi démontré que la présence des phénomènes d'hétérofloculation et de micro-occlusion avaient aussi un effet sur la redéposition.

On peut présumer que d'autres phénomènes non-étudiés par Larsson et coll. peuvent également influencer la redéposition des encres à base d'eau utilisées pour nos travaux. La résine acrylique utilisée dans les encres gravures à base

d'eau peut être classée dans la classe des polyélectrolytes. Dans le domaine des pâtes et papiers, les polyélectrolytes sont couramment utilisés à la machine à papier comme agent de floculation et de rétention des fines et des charges dans la feuille de papier. On a proposé qu'une des conditions nécessaires à la rétention est l'adsorption du polyélectrolyte sur les fibres, les fines ou les charges. Plusieurs recherches furent effectuées sur l'influence du pH sur l'adsorption des polyélectrolytes et sur les relations entre les groupements carboxyliques de la fibre cellulosique et les molécules de polymères (27,28). L'adsorption de certains polymères spécifiques (29) et l'adsorption compétitive de plusieurs électrolytes sur des charges minérales et sur les fibres (30) de même que l'influence des ions Na^+ , Ca^{++} et du pH sur cette adsorption préférentielle (31) ont aussi été étudiés.

Pour cette étude très préliminaire, nous avons tenté d'établir si le pigment coloré se redéposait sur la fibre et si la résine acrylique avait un rôle dans le mécanisme de déposition.

Dans un premier temps, nous avons mesuré le degré d'adsorption d'une résine acrylique sur des fibres vierges. Malgré l'absence de résultats concluants, quelques observations expérimentales utiles pour des études futures seront rapportées.

Dans un second temps, nous avons montré l'importance du phénomène de redéposition du pigment coloré sur les fibres sans égard au mécanisme joué par la résine lors de cette redéposition. La méthodologie expérimentale et les résultats préliminaires obtenus sont décrits dans les sections suivantes.

4.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

4.2.1 Adsorption d'une résine acrylique sur des fibres

Pour nos essais préliminaires, nous avons mesuré le degré d'adsorption d'une résine acrylique commerciale sur des fibres vierges et ce, pour différentes conditions opératoires. Cette résine commerciale (Flexo H, S.C. Johnson), riche en groupements COOH, est couramment utilisée dans la fabrication des encres flexographiques et, est chimiquement similaire à celle des nouvelles encres gravures à base d'eau.

L'approche utilisée consistait à équilibrer des fibres vierges avec une concentration connue de la résine et ce, pour un temps permettant d'atteindre l'équilibre. Pour établir la concentration de résine en solution, avec et sans fibre ajoutée, une technique de titration conductométrique, qui mesure la quantité de groupements COOH par neutralisation avec du NaOH, a été utilisée (27). Après avoir atteint l'équilibre des fibres avec la résine, la pâte était filtrée et lavée. Le filtrat recueilli était ensuite titré pour déterminer le nombre de groupements

carboxyliques non-adsorbés sur les fibres.

Plusieurs essais furent effectués pour fixer les conditions opératoires des méthodes d'adsorption et de titration. Les variables suivantes furent étudiées : le temps pour atteindre l'équilibre de l'adsorption (15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 4 heures et 24 heures), la force ionique pendant l'adsorption et le titrage (par ajout de NaCl) ainsi que le pH pendant l'adsorption.

Les essais sur la titration ont permis d'établir que le titrage conductométrique était plus reproductible s'il était effectué en présence de NaCl, en accord avec les conclusions de Katz (32,33). Les titrages furent donc effectués en présence d'une concentration fixe de NaCl (100 ppm).

La détermination du temps requis pour atteindre l'équilibre du test d'adsorption s'est avérée problématique. En mélangeant une concentration de résine (100 ppm) à une pâte de fibres vierges (Kraft de résineux blanchie), pour une consistance de 1.2 % et un pH initial de 9 à divers temps, on a mesuré par titrage des taux d'adsorption variant de 20 à 51 % et aucune tendance systématique avec le temps d'équilibre (15 minutes à 24 heures). L'essai fut répété et de grandes variations furent observées.

Comme l'adsorption des polyélectrolytes sur des surfaces solides en suspension est fonction du pH (28), nous avons tenté d'établir si la faible reproductibilité de notre mesure d'adsorption de la résine sur les fibres pouvait être en partie due à des variations de pH de la suspension aux divers temps d'équilibre. Pour vérifier cette hypothèse, la pâte vierge, sans ajout de résine, a été préparée à une consistance de 1.2 % en ajustant le pH avec du NaOH. La figure 35 montre que le pH de la suspension de fibres vierges, dans de l'eau distillée (sans calcium ajouté), baisse de façon significative avec le temps. L'ajout d'une concentration de 100 ppm de chlorure de calcium pendant l'atteinte de l'équilibre semble accélérer la baisse de pH. Mais comme le pH initial dans les deux cas n'est pas identique, on ne peut conclure que cet effet est dû au calcium ou au pH initial. À un temps de 300 minutes (5 heures), le pH atteint une valeur d'équilibre. Le même type d'essai a été répété cette fois dans un mélange de résine acrylique et de fibres vierges, avec et sans ajout de chlorure de calcium. La figure 36 montre que le pH baisse encore avec le temps mais que la présence de résine avec les fibres semble diminuer l'ampleur de la baisse. L'ajout de calcium pendant l'atteinte de l'équilibre semble négligeable. Bien que la cause de cette diminution de pH n'est pas été étudié plus à fond, on peut présumer que la suspension de fibres soit responsable de cet effet.

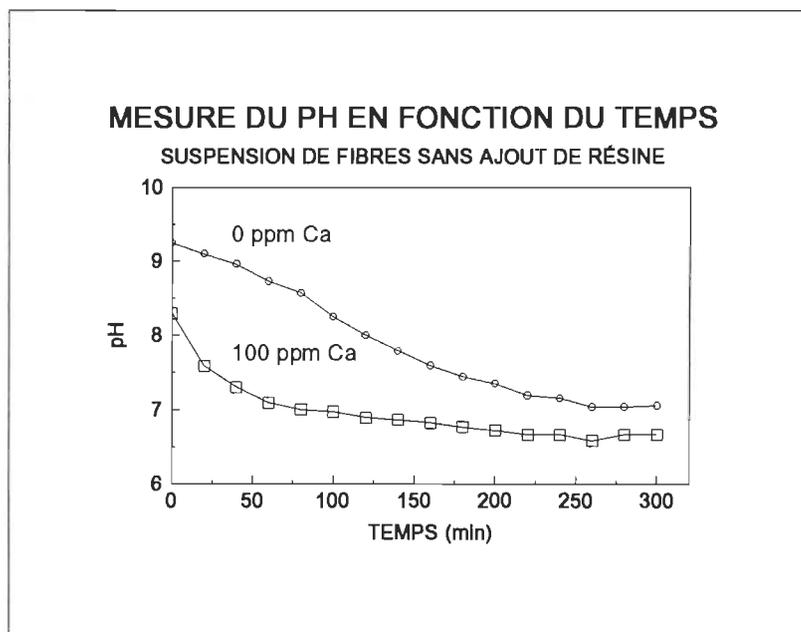


Figure 35: Variation de pH d'une pâte (avec et sans calcium ajouté), en fonction du temps, sans ajout de résine

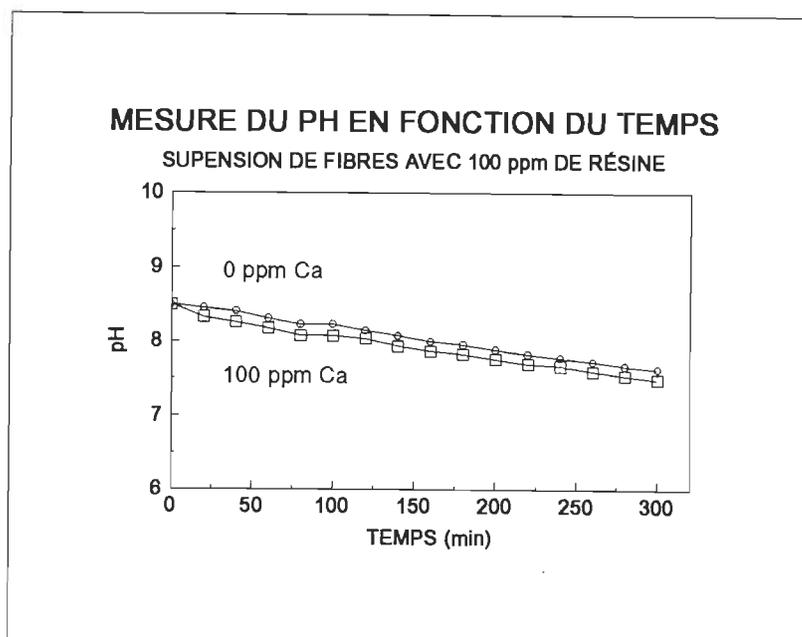


Figure 36 : Variation du pH d'une pâte mélangée avec une résine acrylique (avec et sans Ca ajouté), en fonction du temps lors d'ajout de résine

La neutralisation progressive des groupements carboxyliques (ou sulfoniques) de cette pâte thermomécanique par les ions hydroxyles de la solution pourrait être en partie responsable de la baisse de pH. Il est également possible que la résine du bois (riche en acides gras et résiniques), qui se trouve en quantité non-négligeable dans cette pâte non-extraite, puisse diffuser lentement hors de la fibre pour être aussi neutralisée par les ions hydroxyles.

Cette étude de déposition de la résine sur les fibres a été abandonnée, peu de résultats concluants ont été obtenus. Par contre, ceux-ci ont permis d'établir les conditions à utiliser pour la deuxième série d'expériences, portant cette fois sur le phénomène lui-même (c.à.d. la déposition du pigment qui provoque une baisse de blancheur) plutôt que sur le mécanisme de cette redéposition qu'on soupçonnait être relié à l'adsorption de la résine dispersante de l'encre sur les fibres.

Pour les tests de redéposition des pigments sur les fibres, nous avons jugé nécessaire d'extraire les extractibles des fibres pour éliminer l'interférence de ceux-ci. La méthode utilisée pour éliminer les extractibles est décrite à l'annexe C.

4.2.2 Redéposition des pigments sur les fibres

4.2.2.1 Équilibre de la pâte avec l'encre

La pâte de Kraft de résineux, à une consistance de 1.2 % a été mélangée avec l'encre gravure jaune décrite précédemment. Un poids fixe d'encre jaune a été ajouté à la pâte (g), soit la concentration utilisée pour nos essais de flottation, avec et sans fibres. Le pH initial et le temps de mélange ont été fixés à 8.5 et à 5 heures respectivement. Les variables qui se sont avérées importantes pour la flottation (la concentration de calcium et la présence ou non d'oléate, au chapitre 2) ont été variées afin d'établir si aux conditions favorables à la flottation, la présence de fibres provoquait un phénomène de redéposition, qui lui, interférait avec la flottation.

4.2.2.2 Détermination du taux de redéposition de pigments sur les fibres

Il a été établi au chapitre 3 que lors de la formation de formettes, des flocs de pigments gravures colorés étaient retenus dans le matelas fibreux. Cette rétention provoque une baisse de blancheur qui n'est pas nécessairement liée à la redéposition des pigments sur les fibres mais plutôt à la rétention des flocs dans la structure poreuse de la formette. La déposition des pigments sur les fibres, qui d'après notre hypothèse pourrait interférer avec la flottation, ne peut donc être établie à partir de la perte de blancheur des formettes. Pour avoir une bonne flottation, il faut que les pigments s'agglomèrent. Dès lors, ceux-ci seront

nécessairement retenus en partie par le matelas fibreux, peu importe qu'il y ait eu redéposition des pigments sur les fibres avant la formation du matelas fibreux.

Nous avons donc établi le taux de déposition du pigment par la baisse de concentration du pigment dans la phase aqueuse plutôt que le changement de réflectance d'une feuille faite à partir de la suspension. Pour ce faire, nous avons adapté la méthode de réflectance des millipores de Dorris et coll. (21), qui fut d'ailleurs utilisée antérieurement pour mesurer la quantité de pigments flottés dans une suspension sans fibre. Les détails de la méthode ont été présentés à la section 1.2.3 du chapitre 2. Dans cette méthode, un changement dans les valeurs de réflectance est associé à l'effet combiné de la quantité de pigments déposés sur le filtre et du degré de dispersion de ces pigments.

La suspension d'encre jaune sans fibre a d'abord été conditionnée avec les produits chimiques qui provoquent une aggrégation plus ou moins grande des pigments. La suspension a été centrifugée à 3100 RPM (2150 g) pour une période de 30 minutes. Les plus gros agrégats se déposent, laissant dans le surnageant des particules de pigments plus ou moins dispersées. Des volumes de surnageant (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.0 ml) ont alors été filtrés sur des millipores de 0.22 μm . En déterminant la réflectance à 457 nm, une courbe a été obtenue en fonction du volume de surnageant déposé sur le filtre. Pour chaque

changement de composition chimique (Ca, Oléate), une nouvelle courbe de calibration a été construite.

La même concentration d'encre jaune a ensuite été mélangée avec des fibres de pâte chimique pour une période de 5 heures. La suspension à 1.2 % de consistance a alors été centrifugée pour éliminer les fibres et les gros agrégats de pigments jaunes. Des volumes de 0.2 à 1.0 ml du surnageant ont ensuite été déposés sur les filtres millipores de $0.22 \mu\text{m}$ et la réflectance de ces filtres mesurée à 457 nm. Pour un même volume déposé sur un millipore, on assume qu'une réflectance plus faible lorsque des fibres ont été mis en contact avec les pigments est une indication d'une baisse de concentration du pigment dans la phase aqueuse et donc, un transfert du pigment sur la fibre dans la suspension (c.à.d. déposition).

Il est important d'établir les limites de cette méthode. En effet, celle-ci repose sur deux hypothèses principales. D'abord, qu'il y ait présence ou non de fibres dans la suspension, la distribution des tailles des particules agglomérées est la même pour un environnement chimique identique. Ensuite, que les agglomérats qui sédimentent lors de la centrifugation sont trop volumineux pour participer au phénomène de redéposition sur les fibres. Seules les particules du surnageant peuvent donc se déposer.

La deuxième hypothèse semble plus adéquate car la déposition de gros agrégats sur les fibres ne provoquerait pas une perte importante de blancheur mais plutôt une perte de propreté (c.à.d. poivrage qui est associé aux pigments noirs). Il est bien établi que les encres à base d'eau provoquent des baisses de blancheur et non des problèmes de taches d'encre visibles.

La première hypothèse, soit l'absence d'effet des fibres sur le degré d'agglomération des pigments, est difficilement explicable. Il sera donc important, dans des études ultérieures, d'en établir la validité.

4.3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.3.1 Courbes de réflectance sans et avec fibres

La figure 37 illustre les réflectances des suspensions d'encre jaune sans fibre pour différentes concentrations en calcium. Pour un même volume de surnageant déposé, on observe une augmentation plus marquée de la réflectance au-delà de 100 ppm de calcium. Par la suite, l'addition supplémentaire de calcium n'affecte plus la réflectance. La figure 38 démontre de manière similaire la même tendance, les faibles réflectances observées étant à de basses concentrations en calcium. On observe presque pas de précipitation car la majeure partie des pigments d'encre demeurent dans le surnageant. Au-delà de 100 ppm de calcium, le degré de floculation augmente, ce qui entraîne la sédimentation des

pigments provoquant ainsi une augmentation de la réflectance. À 500 ppm de calcium, la réflectance approche celle du filtre blanc et la quantité de calcium ajoutée n'influence plus la taille des agglomérats de particules d'encre, qui sont presque entièrement éliminés par centrifugation.

Les figures 39 et 40 présentent les réflectances des surnageants des encres jaunes équilibrées avec les fibres vierges à diverses concentrations de calcium. L'allure des courbes est très similaire à celles obtenues lors des expériences sans fibre (figures 37 et 38). Donc à basse concentration en calcium, les réflectances sont assez faibles.

Afin d'établir qualitativement s'il y avait déposition du pigment jaune sur les fibres, les valeurs de réflectance pour un même volume de surnageant déposé sur les filtres, ont été comparés pour les expériences avec et sans fibres. S'il y a déposition sur les fibres, la concentration de pigments dans le surnageant devrait être plus faible que le surnageant sans fibre provoquant une baisse mesurable

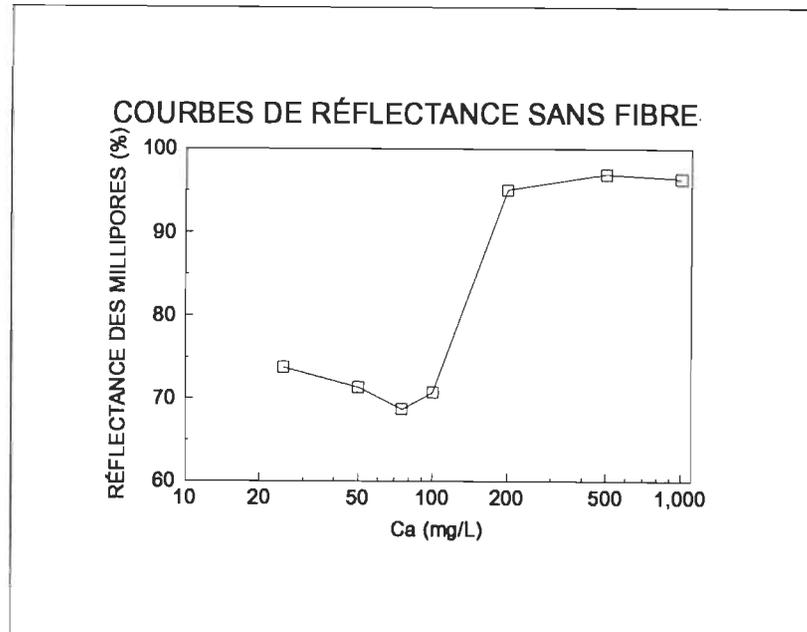


Figure 37 : Réflectance du surnageant des expériences sans fibre en fonction des différentes quantités utilisées de calcium

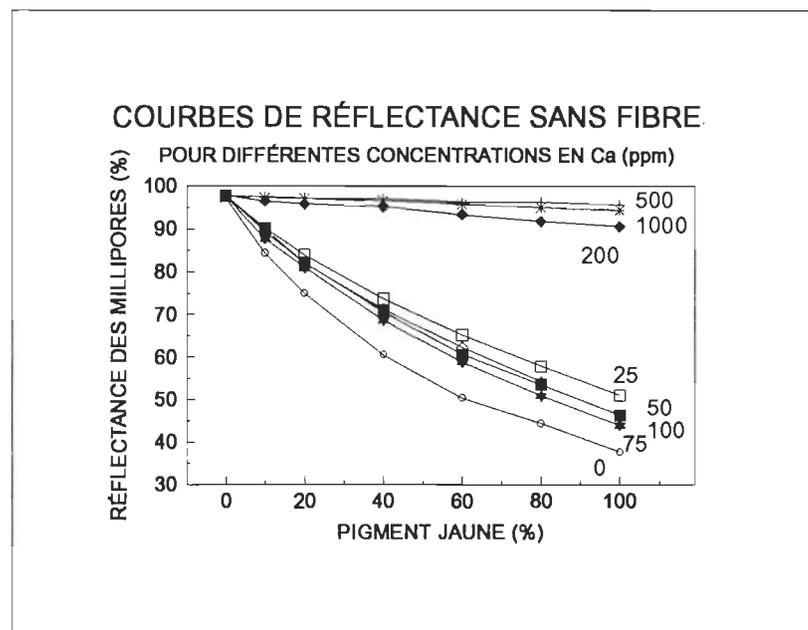


Figure 38: Réflectance du surnageant des expériences sans fibre en fonction du pourcentage de pigment jaune

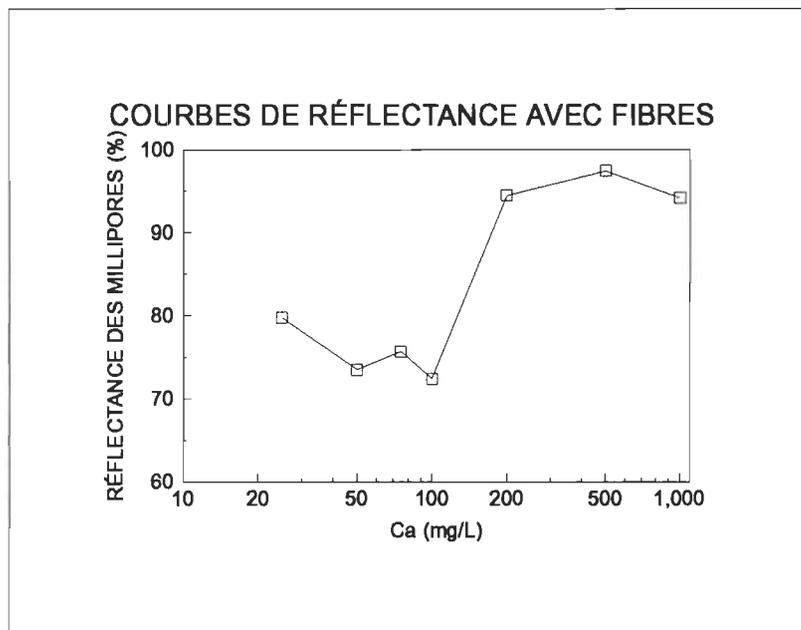


Figure 39 : Réflectance du surnageant des expériences avec fibres pour différentes quantités utilisées de calcium

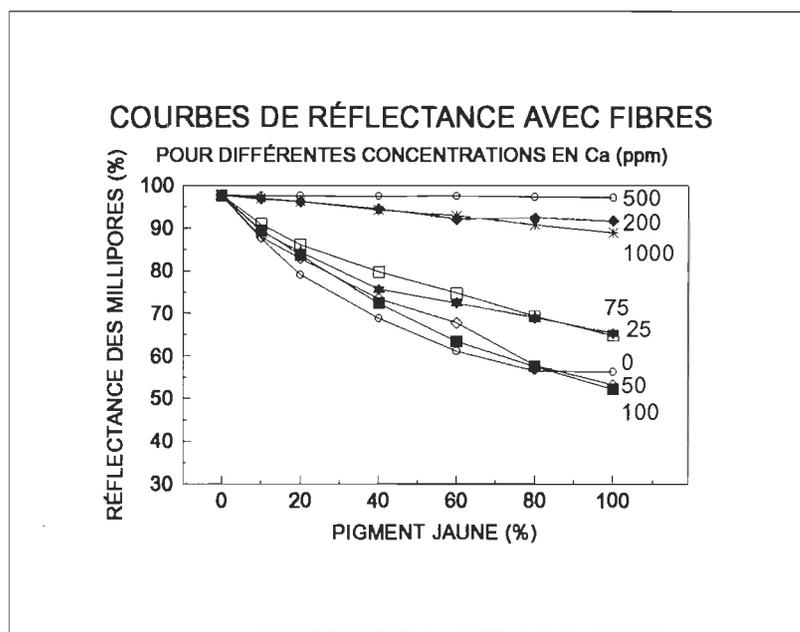


Figure 40: Réflectance du surnageant des expériences avec fibres en fonction du pourcentage de pigment jaune

de réflectance.

Les figures 41 et 42 comparent les réflectances pour des concentrations de calcium inférieures à 100 ppm et supérieures à 100 ppm respectivement. Dans les deux figures, la ligne pointillée représente le cas où les réflectances sont égales, qu'il y ait des fibres ou non dans la suspension d'encre.

À des concentrations de calcium inférieures à 100 ppm, les valeurs de réflectance des surnageants avec fibres sont supérieures à celles sans fibre, suggérant qu'une fraction des pigments s'est effectivement déposée sur les fibres. À cause des erreurs expérimentales importantes associées aux mesures de réflectance, on ne peut établir avec confiance le degré de déposition.

À 200 ppm de calcium, la figure 42 illustre qu'il n'y a aucune déposition du pigment sur les fibres car les valeurs de réflectance des surnageants, avec et sans fibres, sont approximativement égales (c.à.d. elles suivent à peu près la ligne pointillée). Pour une concentration de 1000 ppm, les valeurs de réflectance avec fibres sont systématiquement plus faibles que dans les surnageants sans fibre. Ce résultat surprenant est facilement explicable quand on considère que les valeurs de réflectance sont une mesure indirecte, non seulement de la concentration de pigments dans le surnageant mais aussi du degré de dispersion

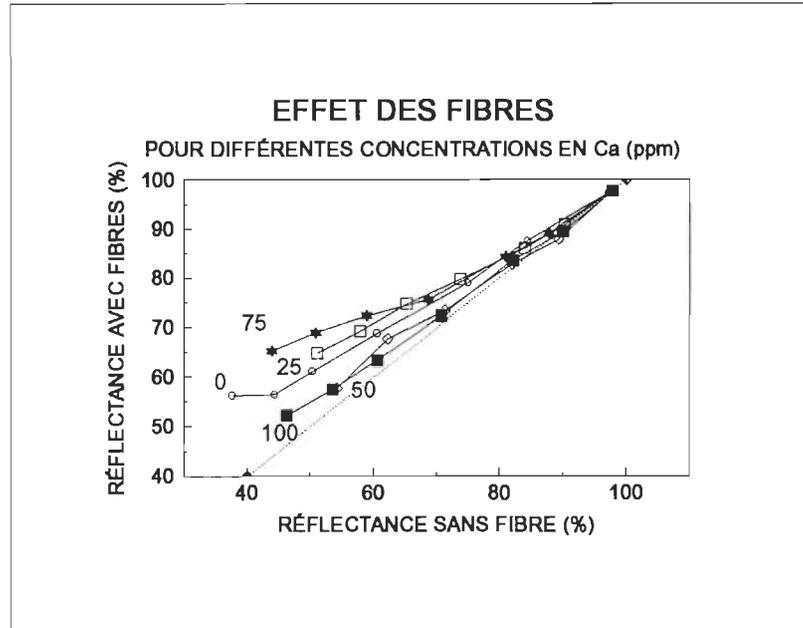


Figure 41 : Comparaison des réflectances des expériences sans et avec fibres pour des concentrations jusqu'à 100 ppm en calcium

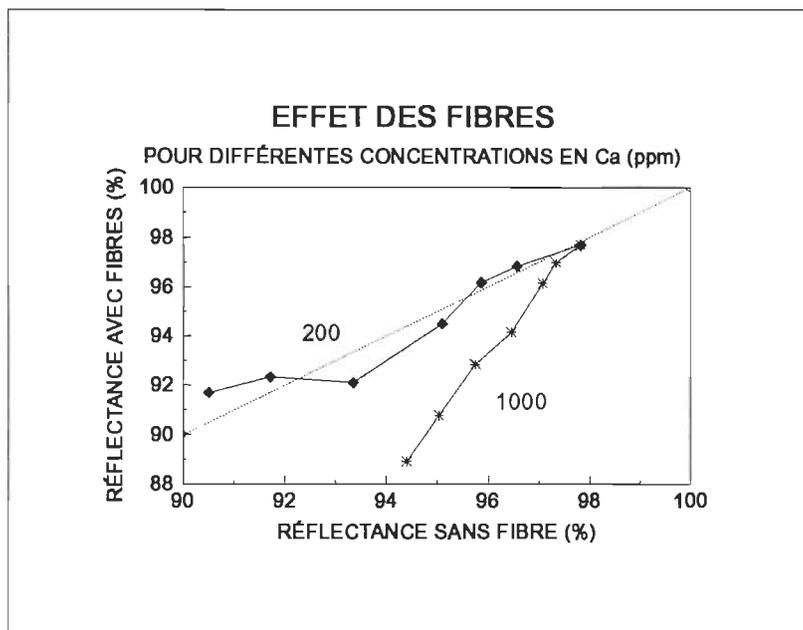


Figure 42 : Comparaison des réflectances des expériences sans et avec fibres pour des concentrations au-delà de 100 ppm de calcium

des pigments. On présume qu'à une concentration de 1000 ppm de calcium, la taille moyenne des agglomérats de pigments est plus faible dans une suspension d'encre avec fibres que sans fibre . À cette concentration de calcium à tout le moins, la présence de fibres modifie le processus de floculation en générant une fraction plus importante de floes de plus petites tailles que dans les suspensions sans fibre . Ces particules plus petites ne sédimentent pas lors de la centrifugation, contribuant alors à la hausse des valeurs de réflectance.

4.4 CONCLUSION

Malgré les limites des méthodes utilisées, on n'a pu établir avec certitude si la redéposition des pigments d'encre à base d'eau sur les filtres était responsable de la faible blancheur des pâtes flottées. Néanmoins, ces résultats préliminaires ne nous permettent pas d'éliminer cette hypothèse. Il semble toutefois que la présence de fibres peut non seulement provoquer une redéposition sur les fibres mais qu'elle peut aussi interférer avec le procédé de floculation des pigments. L'un ou l'autre de ces phénomènes pourraient donc contribuer à la plus faible flottabilité des pigments quand il y a présence de fibres dans la suspension.

CONCLUSION DE NOTRE ÉTUDE

Les résultats obtenus avec des encres gravures flottées sans fibres ont indiqué que les pigments des nouvelles encres gravures sont flottables avec un collecteur conventionnel (savon de calcium d'acides gras). Toutefois la présence de fibres dans le système pendant la flottation réduit de beaucoup l'efficacité de ces savons et empêche l'obtention d'une blancheur satisfaisante.

Les nouvelles encres gravures à base d'eau semblent donc très semblables aux encres flexographiques. Ces encres à base d'eau sont donc beaucoup plus facilement lavables que flottables. Par conséquent, l'introduction des nouvelles encres gravures à base d'eau ne facilitera pas la tâche des désencreurs, s'il n'y a pas de séquence de lavage dans leur système de désencrage.

Il n'a pas été possible d'établir si la redéposition des pigments sur les fibres pouvait être en partie responsable de l'élimination incomplète des pigments d'encres à base d'eau par flottation, ayant pour résultat une faible blancheur de la pâte désencrée. Néanmoins, ces résultats préliminaires ne nous permettent pas d'éliminer cette hypothèse. Il semble toutefois que la présence de fibres peut

non seulement provoquer une redéposition sur les fibres mais qu'elle peut aussi interférer avec le procédé de flocculation des pigments. L'un ou l'autre de ces phénomènes pourraient donc contribuer à la plus faible flottabilité des pigments quand il y a présence de fibres dans la suspension.

Pour la poursuite de ce travail nous recommandons :

- 1) Établir quels phénomènes contribuent à la plus faible flottabilité des encres à base d'eau en présence de fibres.
- 2) Établir une méthode spécifiquement adaptée pour les encres à base d'eau afin de déterminer l'efficacité de flottation en présence de fibres. Nous départagerons ainsi l'effet de lavage par déplacement lors de la préparation de formettes standards (c.à.d la rétention des floccs dans la structure poreuse de la formette) de celui de la flottation des pigments.

ANNEXE A

Chapitre 2, section 2.1 : Caractérisation des encres

Pourcentage massique des échantillons d'encre

Méthode du four

Tableau A1 : Résultats des trois essais avec la méthode du four

Encre	Surfactant	Pourcentage massique (%)		
		essai no 1 T = 95°C	essai no 2 T = 200°C	essai no 3 T = 95°C
Jaune	sans	36.65	36.08	36.54
Rouge	sans	34.53	33.56	34.97
Bleue	sans	36.73	35.98	36.32
Noire	sans	30.27	19.05	18.45
Jaune	avec	33.31	32.45	33.80
Rouge	avec	33.99	32.44	33.68
Bleue	avec	35.00	34.25	34.99
Noire	avec	30.69	30.82	29.22

Analyse thermogravimétrique

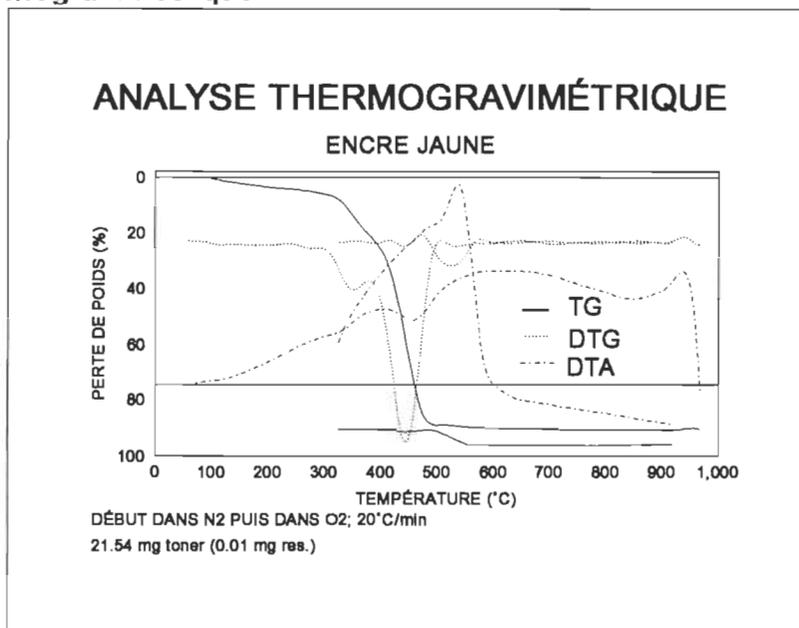


Figure A1 : Analyse thermogravimétrique de l'encre jaune

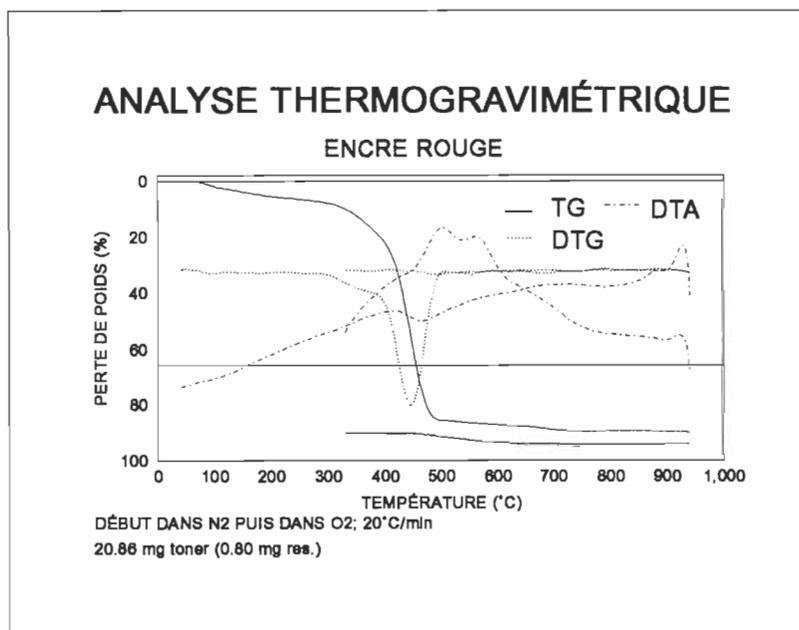


Figure A2 : Analyse thermogravimétrique de l'encre rouge

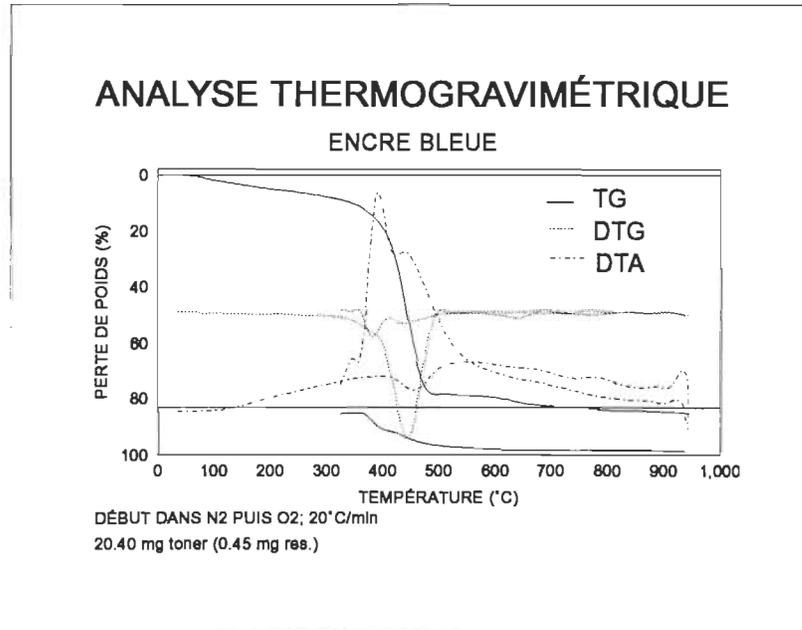


Figure A3 : Analyse thermogravimétrique de l'encre bleue

Isolation des pigments par filtration

1) Pourcentage massique total de chaque encre (tableau 4, p. 40)

Ces valeurs serviront dans le calcul final, à l'étape 5)

2) Résultats T.G.A. de l'encre noire

46.9 % de résine

53 % de noir de carbone

Note : Des courbes thermogravimétriques ont été obtenues pour les autres couleurs mais puisque les pigments étaient partiellement organiques, il y avait une décomposition à la même température que la résine ($\sim 450^{\circ}\text{C}$), que ce soit totalement ou partiellement. Le poids perdu à la position de la résine était de 70.1 % pour le jaune, 65.8% pour le rouge et 71.7 % pour le bleu. (Les résultats sont fiables mais l'analyse des résultats l'est moins.)

3) Lavage de l'encre solide au méthanol

~ 50 mg d'encre séchée a été ajoutée à 30 ml de méthanol pour dissoudre le polymère. Ce fut ensuite filtré sur un filtre de nylon $0.45 \mu\text{m}$ pré-pesé et ~ 25 ml de méthanol fut utilisé pour rincer les solides. Le filtre fut séché et pesé.

4) % de rétention de la résine sur le filtre (résine lavée / résine non-lavée)

ENCRE NOIRE

Après que le filtre ait été pesé, 71.5 % du poids était encore présent. Par conséquent, 28.5 % du poids avait été lavé. Une analyse thermogravimétrique du solide recueilli sur le filtre a montré que 46.9 % de la composition solide était du polymère. Ces résultats indiquent que 18.4 % de la résine a passé à travers le filtre et que le reste de la résine est demeuré avec le pigment sur le filtre. La quantité totale de pigment sur le filtre est donc de $71.5 \% - 18.4 \% = 53.1 \%$. Ce qui est très proche du résultat trouvé par thermogravimétrie (T.G.) (53.3%).

Cela signifie donc que $28.5 \% / 46.9 \% = 60.8 \%$ de la résine totale est lavée.

On pose l'hypothèse que la même résine est employée pour toutes les encres et que le rapport de résine lavée versus non-lavée utilisé est identique. Ainsi on peut calculer la quantité de pigment de chacune des encres de couleur avec ces informations.

ENCRE JAUNE

- 62.6 % de solides après lavage au méthanol donc 37.4 % est lavé
- La quantité totale de résine est de $37.4 \% / 0.608 = 61.5 \%$
- La quantité de pigments jaunes est de $100\% - 61.5\% = 38.5 \%$ sur le poids sec de l'encre

ENCRE ROUGE

- 59.9 % de solides après lavage au méthanol donc 40.1 % est lavé
- La quantité totale de résine est de $40.1 \% / 0.608 = 66.0 \%$
- La quantité de pigments jaunes est de $100\% - 66.0\% = 34.0 \%$ sur le poids sec de l'encre

ENCRE BLEUE

- 64.2 % de solides après lavage au méthanol donc 35.8 % est lavé
- La quantité totale de résine est de $35.8 \% / 0.608 = 58.9 \%$
- La quantité de pigments jaunes est de $100\% - 58.9\% = 41.1 \%$ sur le poids sec de l'encre

5) Pourcentage de pigments compris dans chaque encre

a) pour les encres sans surfactants

Noire:	$30.27 \text{ \% solides} * 53.1 \text{ \% pigments} = 16.1 \text{ \% noir de carbone}$ (14.2 % résine)
Jaune:	$36.6 \text{ \% solides} * 38.5 \text{ \% pigments} = 14.1 \text{ \% pigments jaunes}$ (22.5 % résine)
Rouge:	$34.6 \text{ \% solides} * 34.0 \text{ \% pigments} = 11.8 \text{ \% pigments rouges}$ (22.8 % résine)
Bleue:	$36.5 \text{ \% solides} * 41.1 \text{ \% pigments} = 15.0 \text{ \% pigments bleus}$ (21.5 % résine)

b) pour les encres avec surfactants

Noire:	$30.0 \text{ \% solides} * 53.1 \text{ \% pigments} = 16.0 \text{ \% noir de carbone}$ (14.0 % résine)
Jaune:	$33.6 \text{ \% solides} * 38.5 \text{ \% pigments} = 12.9 \text{ \% pigments jaunes}$ (20.7 % résine)
Rouge:	$33.8 \text{ \% solides} * 34.0 \text{ \% pigments} = 11.4 \text{ \% pigments rouges}$ (22.4 % résine)
Bleue:	$35.0 \text{ \% solides} * 41.1 \text{ \% pigments} = 14.3 \text{ \% pigments bleus}$ (20.7 % résine)

Titration potentiométrique des encres (HCl 0.0999M)

Tableau A2 : Titration, essai no 1

Encre	Surf.	Encre (g)	Eau dist (ml)	V1 HCl (ml)	V2 HCl (ml)
Jaune	sans	2.66	150	3.434	13.680
Rouge	sans	1.98	150	2.875	10.185
Bleue	sans	2.06	150	2.950	10.218
Noire	sans	1.96	150	2.349	6.440
Jaune	avec	2.06	150	2.306	8.677
Rouge	avec	1.96	150	2.661	9.593
Bleue	avec	2.12	150	2.609	9.726
Noire	avec	2.17	150	1.491	5.772

Tableau A3 : Titration, essai no 2

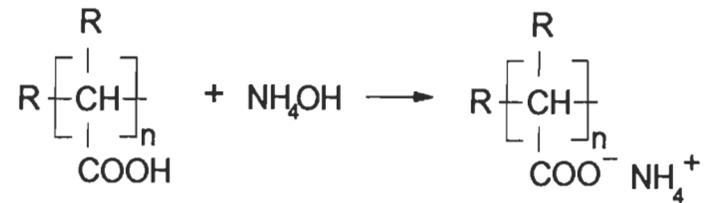
Encre	Surf.	Encre (g)	Eau dist (ml)	V1 HCl (ml)	V2 HCl (ml)
Jaune	sans	2.06	150	2.909	10.645
Rouge	sans	2.4	150	3.169	12.407
Bleue	sans	1.94	150	2.527	9.525
Noire	sans	2.15	150	2.433	6.889
Jaune	avec	2.57	150	3.109	11.732
Rouge	avec	1.93	150	2.606	5.573
Bleue	avec	1.96	150	2.213	8.901
Noire	avec	2.18	150	2.361	6.806

Tableau A4 : Titration, essai no 3

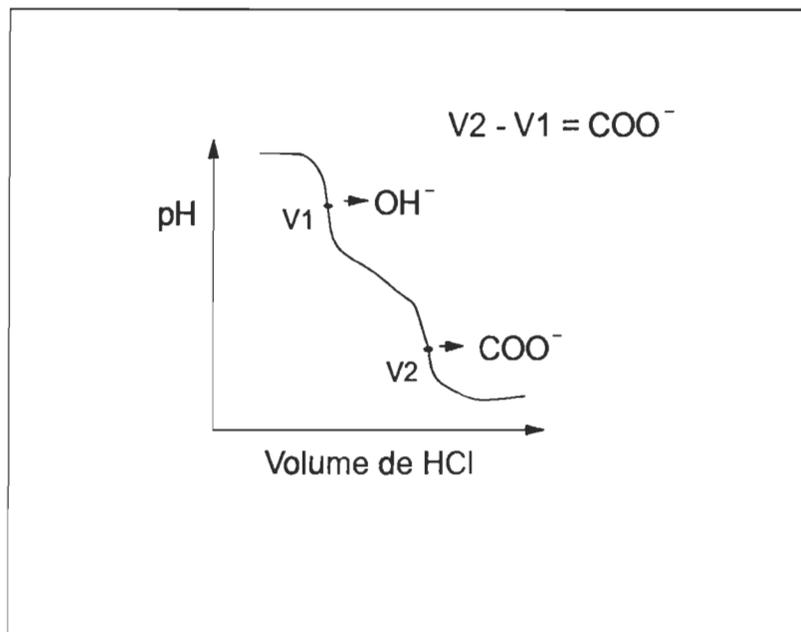
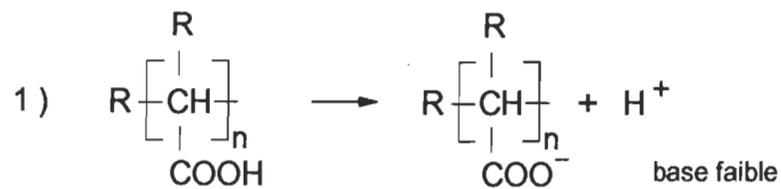
Encre	Surf.	Encre (g)	Eau dist (ml)	V1 HCl (ml)	V2 HCl (ml)
jaune	sans	2.05	150	2.881	10.523
Rouge	sans	1.95	150	2.485	9.845
Bleue	sans	2.35	150	3.337	12.128
Noire	sans	2.12	150	2.365	6.779
Jaune	avec	1.94	150	2.255	8.524
Rouge	avec	2.18	150	3.021	10.706
Bleue	avec	2.09	150	2.568	9.722
Noire	avec	2.00	150	2.057	6.067

Explications sur les réactions de la titration potentiométrique de l'encre
par du HCl $\sim 0.1 \text{ N}$ (0.0999 N)

Préparation de l'encre



Réactions possibles de la titration potentiométrique



Calcul du nombre de groupes carboxyliques par quantité d'encre sèche

Exemple de calcul avec les valeurs de la titration de l'essai no 1 (tableau A4), pour l'encre jaune sans surfactant:

$$n \text{ \# équivalent de HCl} = n \text{ \# équivalent de COO}^-$$

$N_1V_1 = N_2V_2$ où V_1 et V_2 représente les 2 points d'équivalence de la titration

$$0.0999 \text{ mol/L} * (V_2 - V_1) \text{ ml} = \text{\# équivalent COO}^-$$

$$0.0999 \text{ mol/L} * (13.860 - 3.434) \text{ ml} / 1000 \text{ (ml/L)} = \text{\# équivalent COO}^-$$

À partir de cette information, on peut calculer le rapport # éq. COOH/ g encre sec (g/g), puisqu'on ne connaît pas le % mass. de l'encre jaune sans surfactant par la méthode du four, (tableau 2) :

$$\frac{[0.0999 \text{ mol/L} * (13.860 - 3.434) \text{ ml} / 1000 \text{ (ml/L)}] * 45 \text{ g COOH/mol COOH}}{2.66 \text{ g encre} * 0.3659 \text{ g encre sec} / \text{g encre}}$$

$$\text{\# g COOH} / \text{\# g encre sec} = 4.732\text{E-}02$$

Tableau A5 : Titration , # COOH/ # encre sec

Encre	Surf.	# COOH/ # encre sec (g/g)		
		Essai no 1	Essai no 2	Essai no 3
Jaune	sans	4.732E-02	4.613E-02	4.579E-02
Rouge	sans	4.797E-02	5.002E-02	4.904E-02
Bleue	sans	4.343E-02	4.440E-02	4.604E-02
Noire	sans	3.096E-02	3.075E-02	3.089E-02
Jaune	avec	4.143E-02	4.495E-02	4.329E-02
Rouge	avec	4.700E-02	4.766E-02	4.684E-02
Bleue	avec	4.312E-02	4.383E-02	4.397E-02
Noire	avec	2.961E-02	3.060E-0	3.009E-02

ANNEXE B

Chapitre 2, section 1.2 : Désencrage par flottation sans fibres

Caractérisation des fractions non-flottées

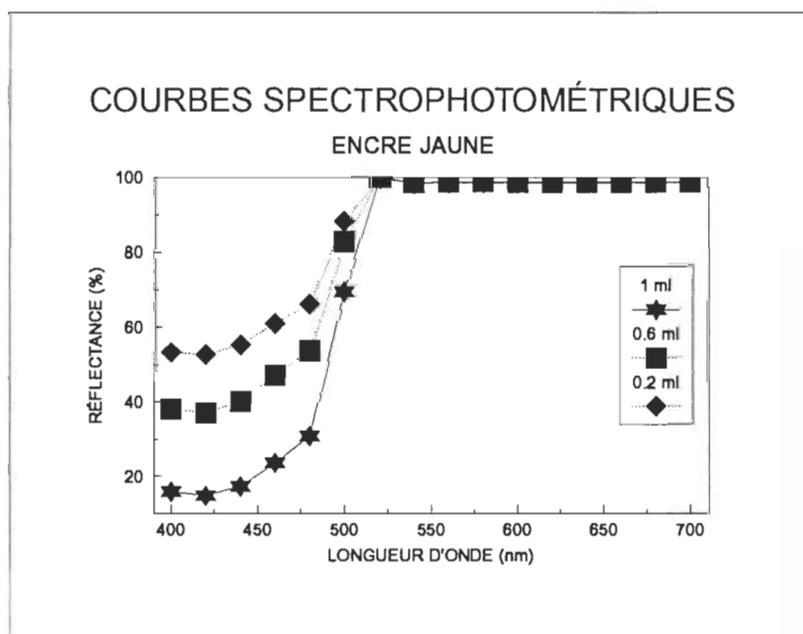


Figure B1 : Courbes spectrophotométriques de l'encre jaune sans surfactant

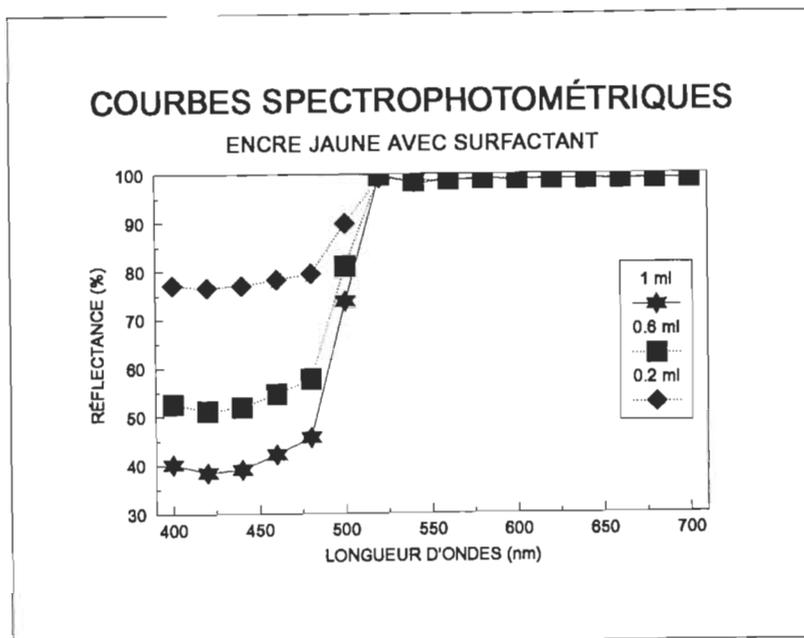


Figure B2 : Courbes spectrophotométriques de l'encre jaunée avec surfactant

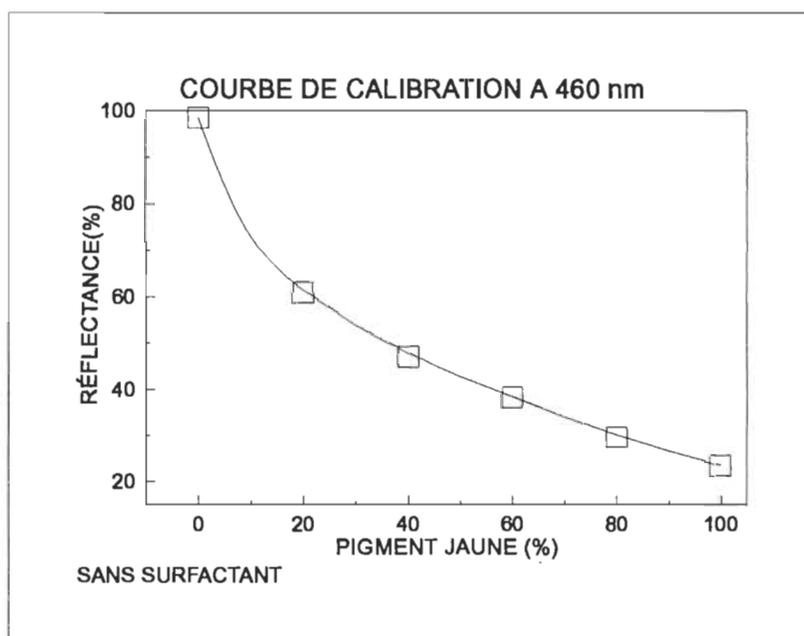


Figure B3 : Courbe de calibration de l'encre jaune sans surfactant

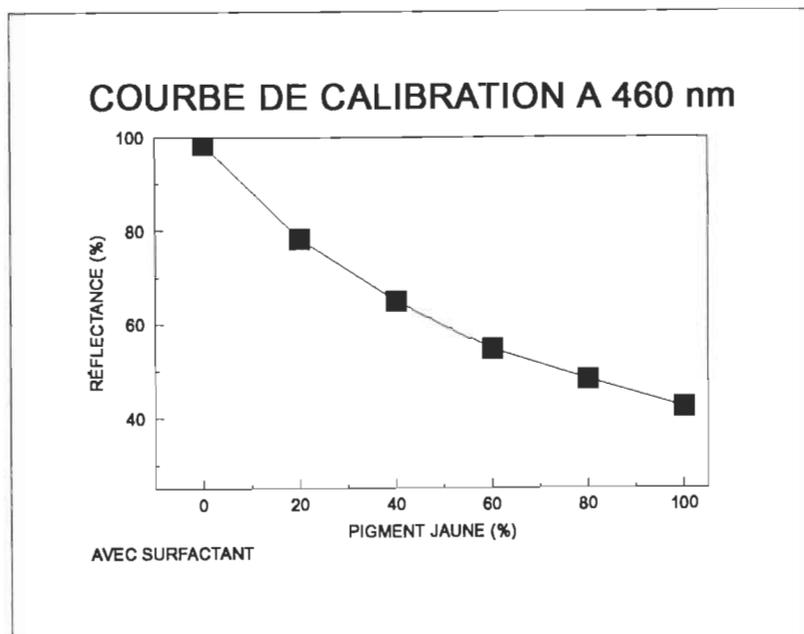


Figure B4 : Courbe de calibration de l'encre jaune avec surfactant

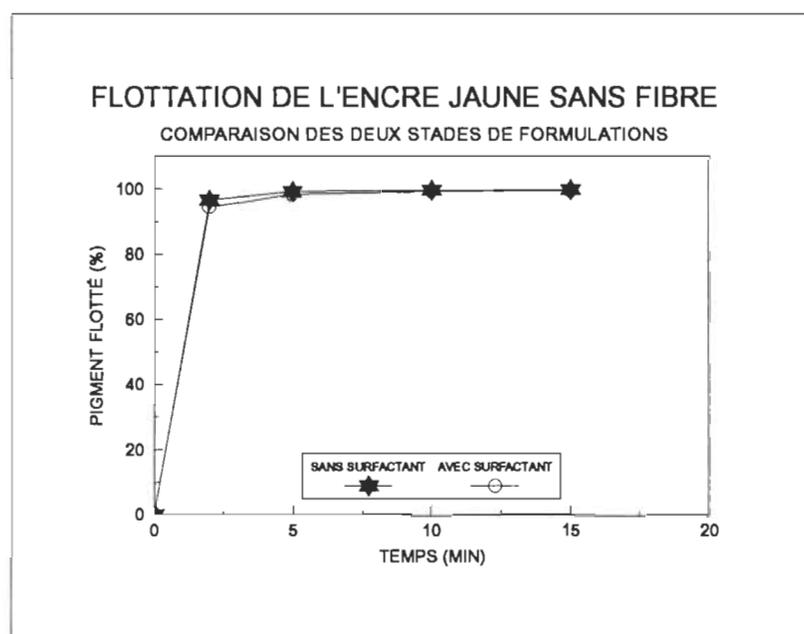


Figure B5 : Flottation de l'encre jaune sans fibre en fonction du temps

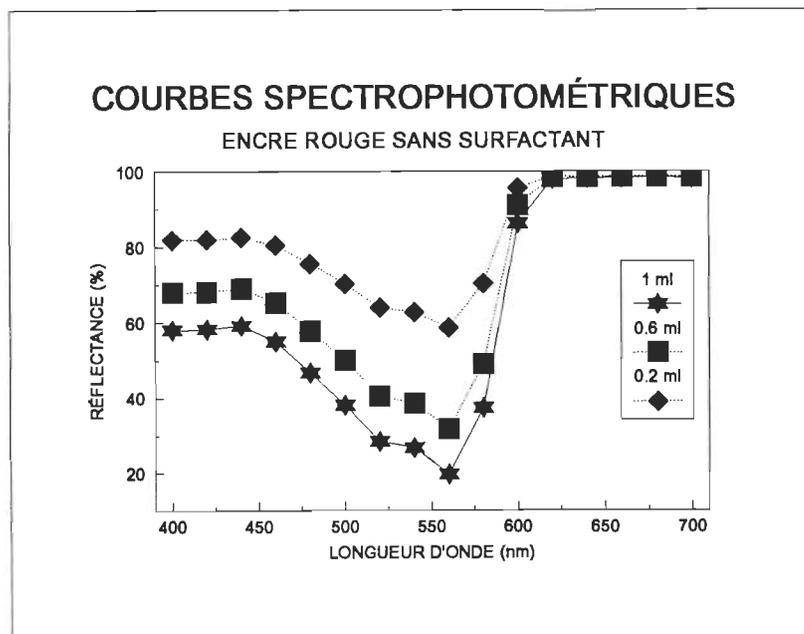


Figure B6 : Courbes spectrophotométriques de l'encre rouge sans surfactant

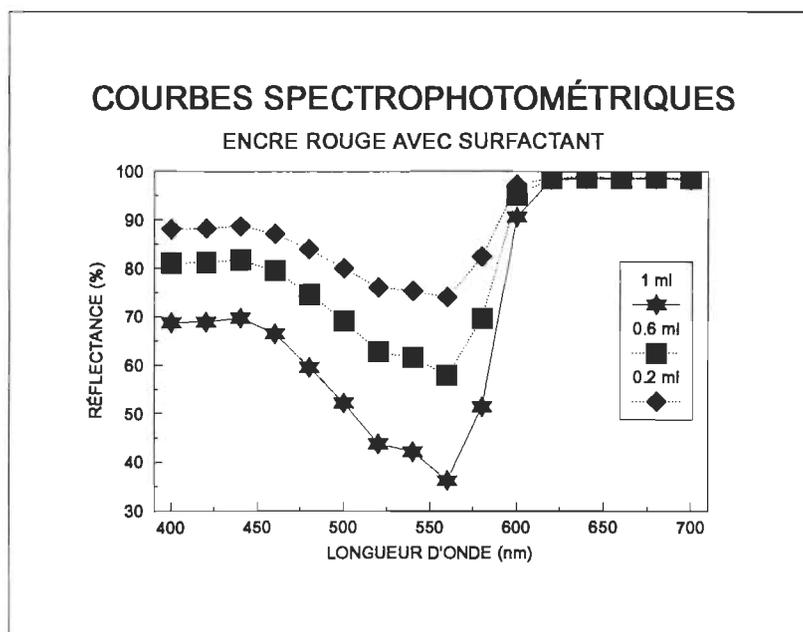


Figure B7 : Courbes spectrophotométriques de l'encre rouge avec surfactant

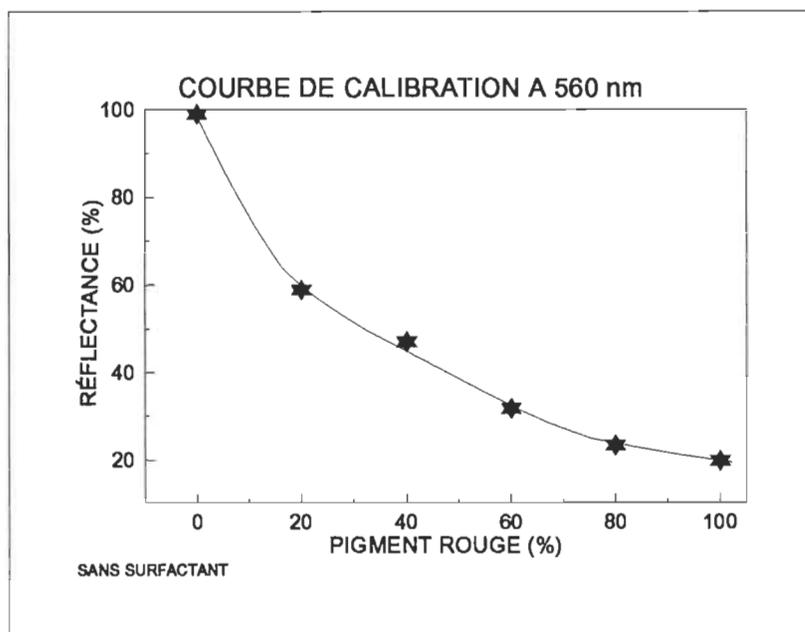


Figure B8 : Courbe de calibration de l'encre rouge sans surfactant.

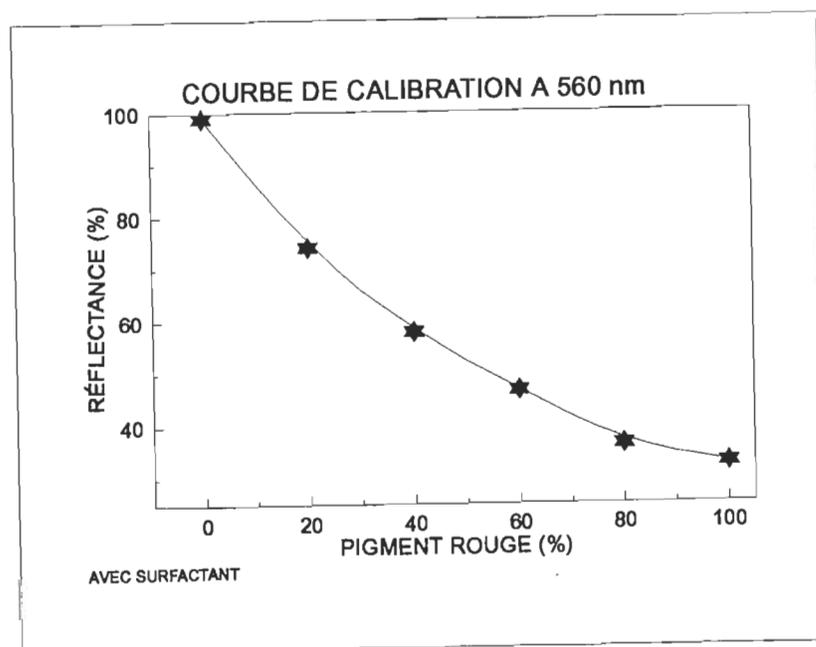


Figure B9 : Courbe de calibration de l'encre rouge avec surfactant

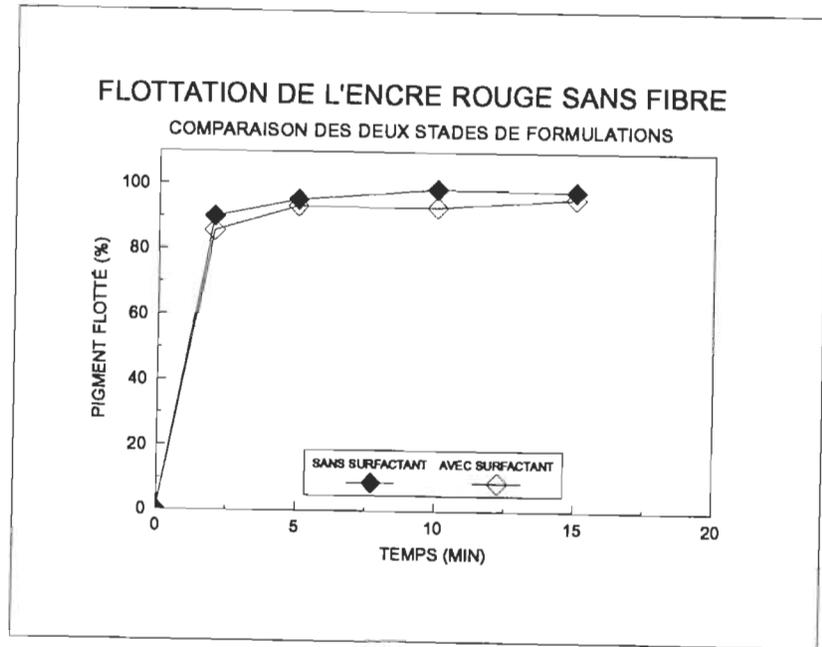


Figure B10 : Flottation de l'encre rouge sans fibre en fonction du temps

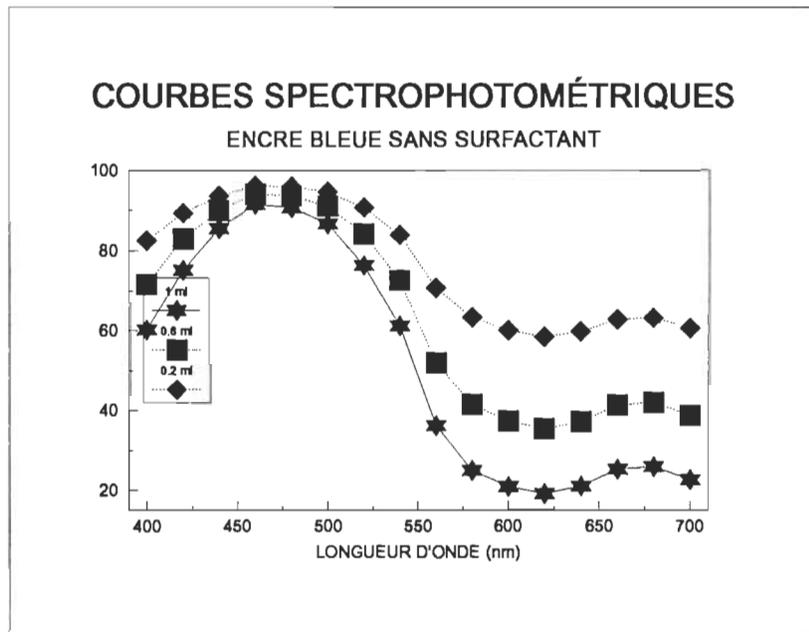


Figure B11 : Courbes spectrophotométriques de l'encre bleue sans surfactant

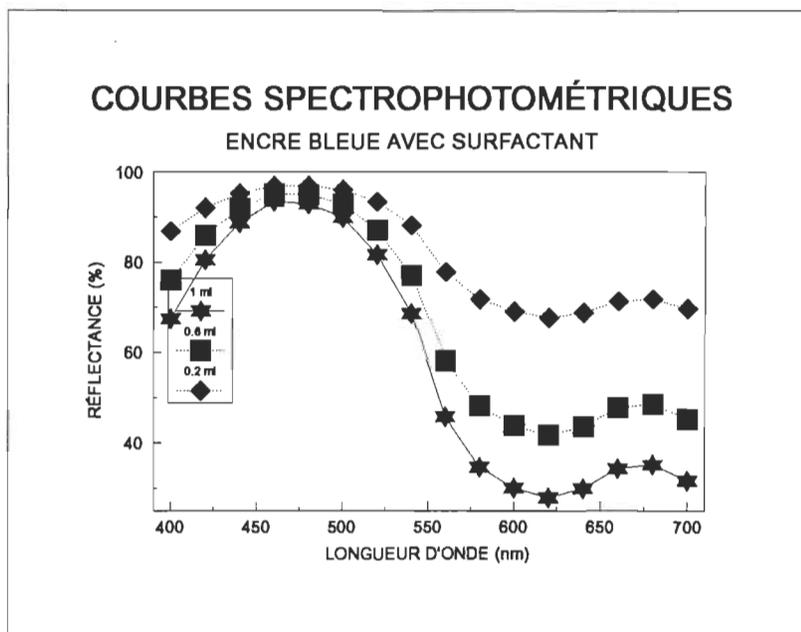


Figure B12 : Courbes spectrophotométriques de l'encre bleue avec surfactant

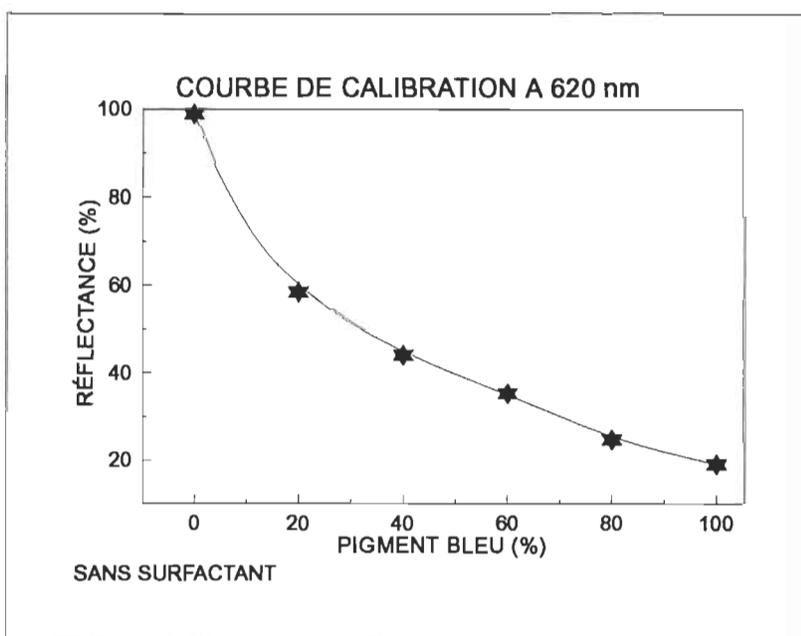


Figure B13 : Courbe de calibration de l'encre bleue sans surfactant

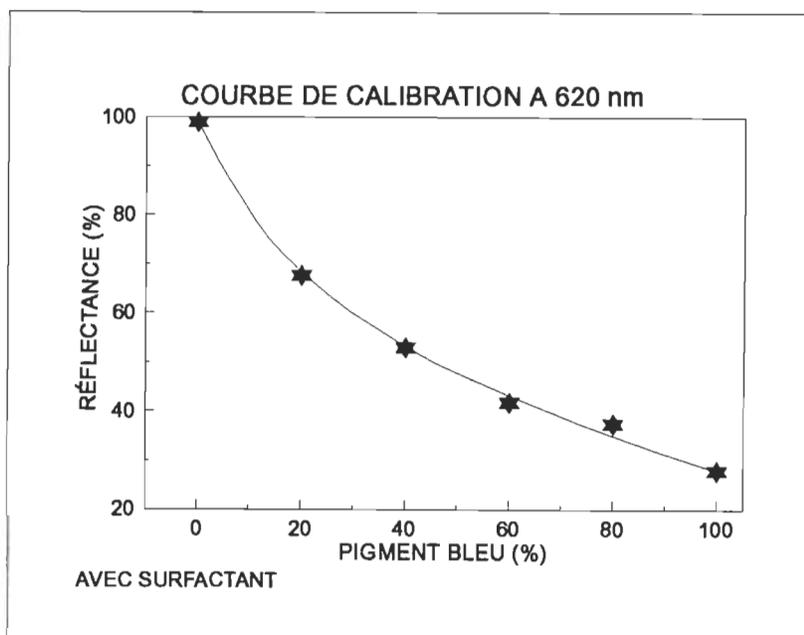


Figure B14 : Courbe de calibration de l'encre bleue avec surfactant

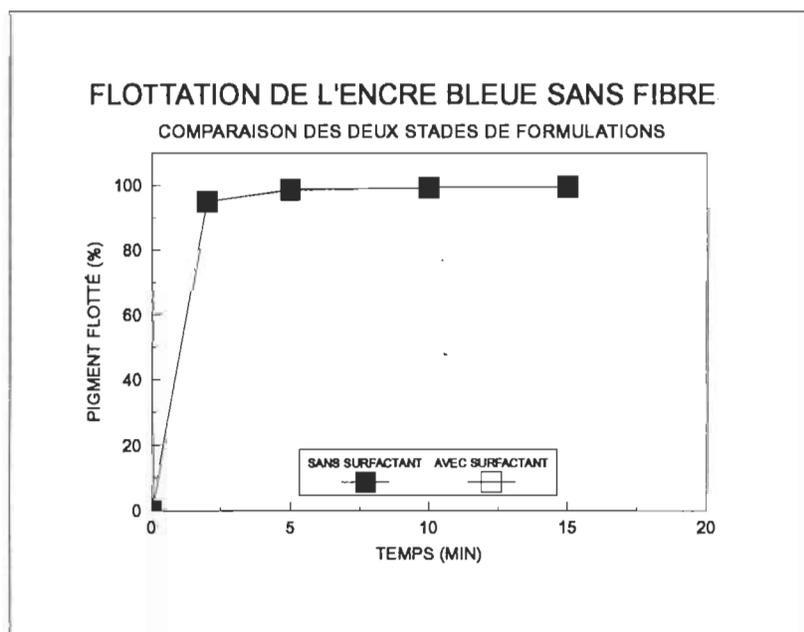


Figure B15 : Flottation de l'encre bleue sans fibre en fonction du temps

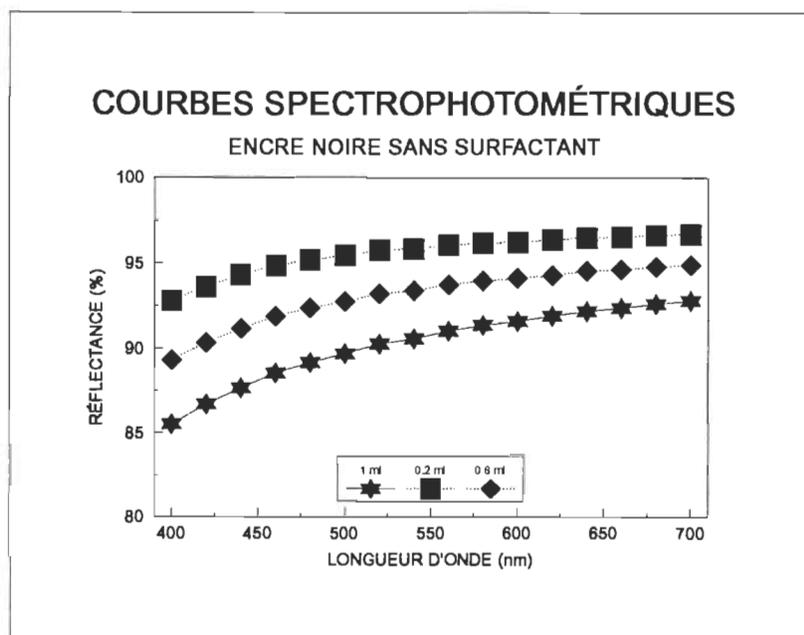


Figure B16 : Courbes spectrophotométriques de l'encre noire sans surfactant

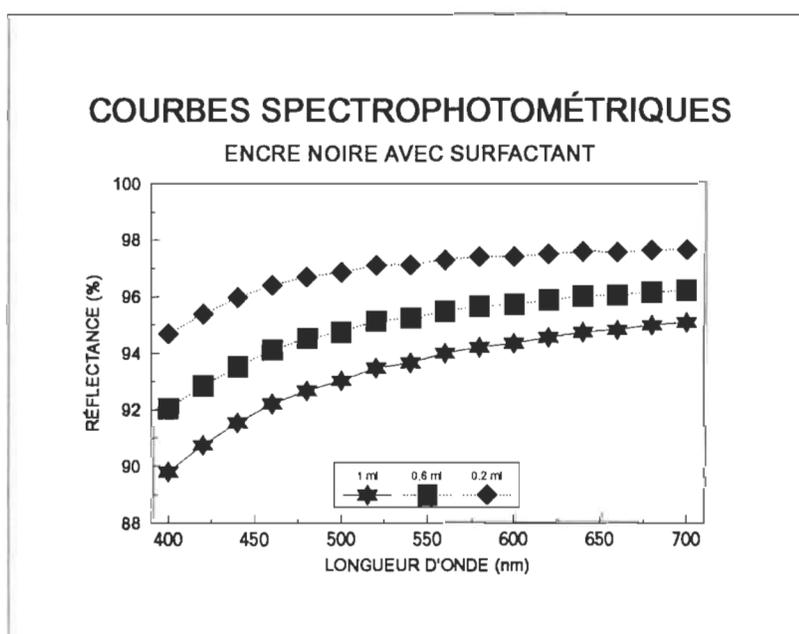


Figure B17 : Courbes spectrophotométriques de l'encre noire avec surfactant

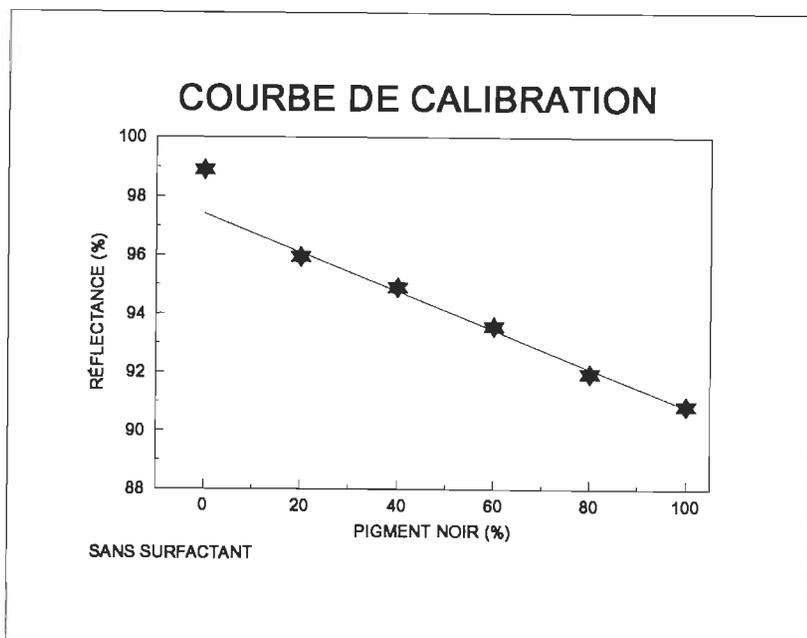


Figure B18 : Courbe de calibration de l'encre noire sans surfactant

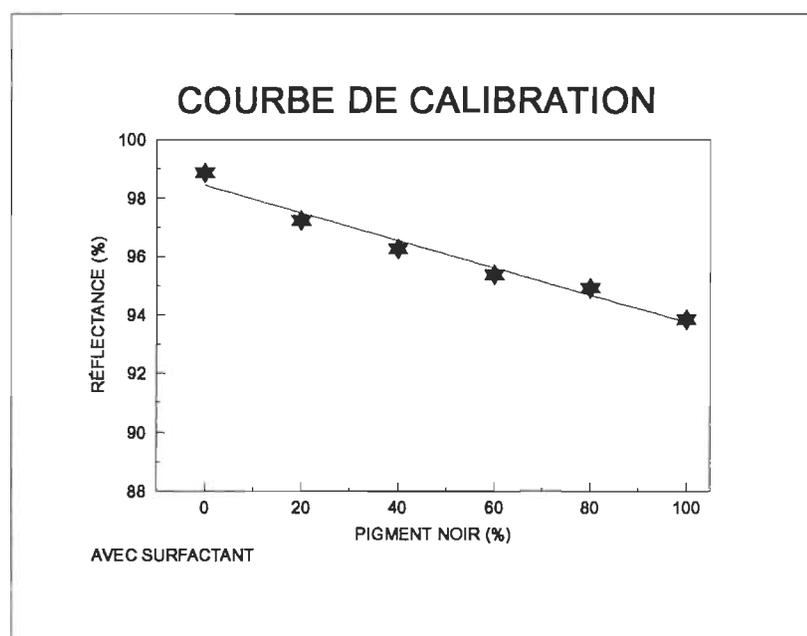


Figure B19 : Courbe de calibration de l'encre noire avec surfactant

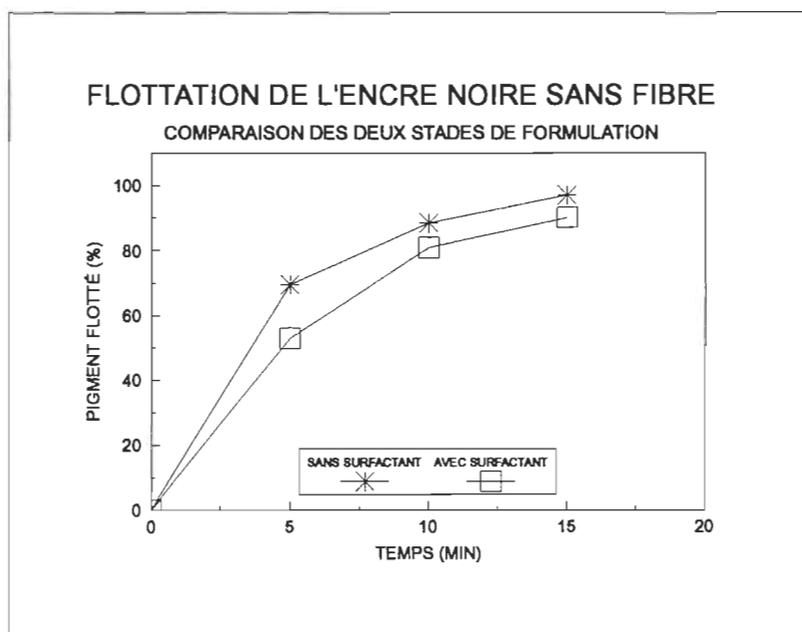


Figure B20 : Flottation de l'encre noire sans fibre en fonction du temps

ANNEXE C

Chapitre 4, section 4.2.1 : Adsorption d'une résine acrylique sur les fibres

Méthode de lavage par trempage

La méthode conventionnelle employée pour laver une pâte implique l'extraction aux soxhlets et la chélation des ions métalliques par l'ajout de DTPA ou EDTA. Ces démarches étant beaucoup trop longues pour la quantité de pâte lavée nécessaire aux expériences, une autre méthode fut élaborée. Cette méthode, intitulée "méthode par trempage" utilise un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique 4 M pour extraire et laver la pâte. La pâte déchiquetée est trempée dans 3 litres d'acétone et 2 ml de HCl 4M. Après deux heures d'attente, le tout est filtré. Les fibres sont ensuite lavées par déplacement avec de l'acétone pur puis avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit neutre. Cette démarche est répétée deux fois, pour un total de 4 heures de trempage. Une comparaison du pourcentage d'extractibles obtenus pour une pâte extraite aux soxhlets versus une pâte extraite par la méthode de trempage, est présentée au tableau B1. Comme les résultats sont très semblables, cette méthode semble donc satisfaisante.

Tableau B1 : Comparaison des méthodes par soxhlet vs par trempage

	% extractibles
avec Soxhlet	0.067
avec Trempage	0.074

RÉFÉRENCES

1. Shrinath, A., Bowen, I.J., Szewczak, J.T., "A Review of Ink Removal Techniques in Current Deinking Technology", TAPPI Engineering Conference (Seattle) Proceedings, 803-818 (Septembre 1990).
2. Putz, H.J., "Deinking of Flexographic Newsprint", New Developments in Wastepaper Processing and Uses; The PIRA Secondary Fibre Programme, Vol.1, Session 2, Paper 10 (Mars 1989).
3. Jarrehult, B., Horacek, R.G., Lindquist, M.-L., "Deinking of Wastepaper Containing Flexographic Inks", Tappi Pulping Conference (Seattle) Proceedings, Book 1, 391-405 (octobre 1989).
4. Cser, F.G., "Modern Inks", Flint Ink Corporation, Research Center, Ann Harbor Michigan.
5. Chabot, B., Daneault, C., Lapointe, M., Marchildon, L., "Newsprint Water-Based Inks and Flotation Deinking", Progress in Paper Recycling, (août 1993).
6. Wasilewski, O., "Composition and Chemistry of Novel Inks Used in the Newspaper Industry and Deinking", Tappi Pulping Conference (Washington) Proceedings, 25-28 (novembre 1987).
7. Norgate, C.D., "Recent Developments in Ink for Newspaper Printing", Professional Printer, 34 (5), 8-10 (1990).
8. Francis, D.W., Dorris, G.M., "Deinking and Wet-End Chemistry", Preprints of the 1990 Forest Sector Conference, Vancouver, (novembre 1990).
9. Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology",
10. Aspler, J., "Introduction to Printing Technology and Ink Chemistry", CPPA Tech' 91, Recycling and Deinking of Newsprint and Fine Papers Course, Toronto, (février 1991).
11. Cichon, J., "A Comparison of Various Printing Inks for Pressure Sensitive Label Application", Tappi Journal, 72 (5), 149-152 (1989).

12. Clarke, J.B., "The Development of Alkali Soluble Acrylic Resins for Use in Aqueous Printing Inks", JOCCA, 73 (9), 380-384 (1990).
13. Putz, H.J., Schaffrath, H.J., Göttsching, L., "De-Inking of Oil- and Water-Borne Printing Inks: A New Flotation De-Inking Method", Pulp and Paper Canada, 94 (7), 16-21 (juillet 1993).
14. Liphard, M., Schreck, B., Hornfeck, K., "Interfacial Studies and Application Tests on the Flotation of Printing Inks and Fillers", Tappi Pulping Conference (Toronto) Proceedings, 965-973 (octobre 1990).
15. Dorris, G.M., Nguyen, N., "Flotation of Model Inks. Part II Flexo Ink Dispersions Without Fibres", prétirés, 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, St-Adèle, 13-22 (octobre 1993)
16. Magauran, E.D., Horacek, R.G., "A New Flotation Deinking Technology for Mixed Flexo-Offset Newsprint", Lions Industries
17. Ackermann, C., Putz, H-J., Gottsching, L., "Deinkability of Waterborn Flexo Inks by Flotation", prétirés, 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, St-Adèle, 201-206 (octobre 1993).
18. Galland, G., Vernac, Y., "Deinking of Waste Paper Containing Waterbased Flexoprinted Newsprint", prétirés, 1st Research Forum on Recycling, CPPA, Toronto, (octobre 1991).
19. Suss, H.U.; Schumacher, W., Nimmerfrohn, N., Hopt, B., Reinold, A., "Two Stage, Alkaline-Acidic Flotation, a Process to Eliminate Difficult Removable Printing Inks from Waste Paper Pulp", Das Papier, 45 (3), 89-96 (1991).
20. Dorris, G.M., Sayegh, N.N., "Role of Print Layer Thickness and Cohesiveness on Deinking of Toner Printed Paper", Paprican Report (PPR 1065), (Avril 1994).
21. Milanova, E., Dorris, G.M., "Flotation of Model Inks. Part I Experimental Methods", Journal Pulp and Paper Sci., 19 (5), J194-J202 (1993).
22. Hubbe, M.A., "How Do Retention Aids Work?", TAPPI Proceedings, Papermakers Conference, 389-398 (1988).
23. Turvey, R.W., " The Role of Calcium Ions in Flotation Deinking ", PITA Annual Conference, "The Technology of Secondary Fibre", Session 2:

Paper 5 (Mars 1990).

24. Larsson, A., Stenius, P., Ödberg, L., "Surface Chemistry in Flotation Deinking. Part 3. Deposition of Ink and Calcium Soap Particules on Fibres", Svensk Papperstidning no 3, R2-R7 (1985).
25. Vaeck, S.V., Pauw, L., "Some Experiments on Detergency in Aqueous and Non-aqueous Media,IV: Investigation of some Variables in Laboratory Deposition and Redeposition Tests", Tenside Detergents, 10, 290-296 (1973).
26. Vaeck, S.V., Verleye, W., "Some Experiments on Detergency in Aqueous and Non- aqueous Media, VIII. Influence of the pH of the Wash Liquor on the Deposition of Particulate Soil", Tenside Detergents, 13, 216-220 (1976).
27. Winter, L., Wågberg, L., Ödberg, L., Lindström, T., "Polyelectrolytes Adsorbed on the Surface of Cellulosic Materials" , Journal of Colloid and Interface Science, Vol 111, No 2, 537-543 (juin 1986).
28. Lindström, T., Wågberg, L., "Effects of pH and Electrolyte Concentration on the Adsorption of Cationic Polyacrylamides on Cellulose", Tappi Journal, 66 (6) 83-85 (juin 1983).
29. Jarnstrom, L., Strom, G., Stenius, P., "The Adsorption of Dispersing and Thickening Polymers and their Effect on the Rheology of Coating Colors", Tappi Journal, 101-107 (septembre 1987).
30. Stenius, P., Kuortti, J., Kronberg, B., "Competitive Adsorption Phenomena in Paper Coatings", Tappi Journal, 67 (5), 56-59 (mai 1984).
31. Ödberg, L., Takana, H., Swerin, A., "Kinetic aspects of the adsorption of polymers on cellulosic fibres", Nordic Pulp and Paper Research Journal, (1), 6-9 (1993).
32. Katz, S., Beatson, R., Scallan, A.M., "The Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulphite Pulps", Pulp and Paper Reports, 408 (décembre 1982).
33. Scallan, A.M., Katz, S., Argyropoulos, D.S., "The Conductometric Titration of Cellulosic Fibres", Pulp and Paper Reports, 643 (août 1987).