

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN GÉNIE PAPETIER**

**PAR  
BRUNO CHABOT**

**ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FLOTTATION, DU LAVAGE ET DE  
LA RE-DÉPOSITION DES ENCRES FLEXOGRAPHIQUES**

**JANVIER 1997**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens d'abord à remercier sincèrement mon directeur de thèse, le docteur Claude Daneault, pour son assistance morale et financière, ses nombreux encouragements, son intérêt constant et sa grande coopération démontrés tout au long de ce travail.

Je remercie particulièrement mon codirecteur de thèse, le docteur Gilles Dorris, pour sa précieuse collaboration, sa coopération soutenue et ses judicieux conseils témoignés durant ce travail, lesquels m'ont grandement aidé à mener à bien cette étude. Son attitude amicale, sa grande générosité et sa vaste expertise dans le domaine de la recherche ont particulièrement été appréciées.

Je désire remercier très sincèrement le docteur Marcel Lapointe pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherches et pour son appui financier durant les premières années de ce travail. Je le remercie également pour m'avoir donné l'occasion de participer à l'enseignement de ses cours à la maîtrise en pâtes et papiers.

J'aimerais également remercier M. Mohini Sain pour ses nombreuses discussions très fructueuses et sa grande disponibilité. Je désire aussi exprimer mes sentiments tout spécialement à M. Lorenzo Marchildon pour son appui moral et ses conseils qui m'ont permis de traverser certaines périodes difficiles durant le cheminement de ma thèse.

Je remercie tout le personnel du Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Je désire remercier le CRSNG, le Centre d'excellence sur les pâtes mécaniques et chimico-mécaniques, la bourse Du Pont/Paprican et le Fond FCAR pour leur soutien financier.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur appui constant et leur aide durant toute cette période.

## RÉSUMÉ

Les encres flexographiques à base d'eau sont de plus en plus utilisées pour l'impression du papier journal. Cependant, elles demeurent le type de contaminants le plus problématique pour les usines de désencrage particulièrement dans le contexte actuel de fermeture des circuits d'eau. Bien que le procédé flexographique pour le papier journal ne représente qu'une faible part du marché de l'impression, il s'avère qu'une faible quantité de ces encres dans la matière à désencrer est suffisante pour créer des problèmes majeurs d'opérations et une baisse marquée de la blancheur du papier. Cette thèse a pour objectif d'élucider les facteurs physico-chimiques reliés à la flottation, au lavage et à la re-déposition des encres flexographiques afin d'identifier et de mieux comprendre les mécanismes responsables de la diminution de l'aptitude au désencrage des encres flexographiques. Ces propriétés ont été étudiées en laboratoire à l'aide de systèmes modèles constitués de suspensions d'encre flexographique mélangées à des fibres non-imprimées ainsi qu'avec des systèmes réels résultant de la trituration de vieux papiers imprimés par flexographie. L'ensemble des résultats démontre que le comportement de l'encre flexographique lors du désencrage dépend très fortement des conditions chimiques appliquées qui régissent leur solubilité et leur dispersibilité en milieu aqueux. Il a été démontré qu'une réduction du pH et/ou de l'addition d'ions multivalents provoquent leur déstabilisation et leur précipitation et améliore la flottabilité des pigments d'encre. Bien que les savons de calcium d'acides gras conventionnels constituent des agents de flottation très efficaces pour les encres à base d'eau lorsque la suspension agitée présente dans la cellule de flottation est exempte de fibres, il s'est avéré que l'incorporation de fibres à des suspensions d'encre flexographique a réduit

la flottation des encres à base d'eau. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène: la re-déposition des pigments sur les fibres et l'interférence des fibres au phénomène de flocculation des pigments. Nos résultats ont montré que les agrégats d'encre trop petits pour être flottés ont fortement tendance à se re-déposer sur la surface des fibres lors de l'épaisseur de la pâte. Il semble que la déposition colloïdale plutôt que la rétention mécanique des particules d'encre constitue le mécanisme responsable de l'adsorption des particules d'encre dans le matelas fibreux. Par contre, lorsque la consistance de la suspension fibreuse augmente, les fibres ont tendance à flocculer pour former des réseaux fibreux qui altèrent la flottabilité des pigments d'encre. L'analyse des agrégats d'encre, à l'aide d'un analyseur d'images a montré que la taille des agrégats de savons de calcium-encre flexo tend à diminuer lorsque la consistance de la suspension fibreuse augmente. Il est donc proposé que les agrégats d'encre flexographique formés à l'aide des savons de calcium d'acides gras sont faibles et peu résistants. Ainsi, ces agrégats sont facilement détruits dans une suspension fibreuse flokulée soumise à un niveau d'agitation élevé.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	i
<b>RÉSUMÉ .....</b>	iii
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	v
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	ix
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	xii
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS .....</b>	xvi
<b>NOMENCLATURE .....</b>	xvii
<b>CHAPITRE I      INTRODUCTION .....</b>	1
1.1    Le recyclage des vieux papiers .....	1
1.2    Le désencrage des vieux papiers .....	2
1.3    Le procédé de flottation .....	5
1.3.1    Physico-chimie du désencrage par flottation .....	6
1.3.1.1    La thermodynamique de la flottation .....	6
1.3.1.1.1    La thermodynamique du mouillage .....	6
1.3.1.1.2    La thermodynamique de l'adsorption.....	8
1.3.1.2    La cinétique de la flottation.....	9
1.3.1.3    Les principaux modèles conceptuels de la flottation des encre.....	13
1.4    Problématique de la flottation des encres à base d'eau .....	14
1.4.1    Nature du problème .....	14
1.4.2    Les encres flexographiques à base d'eau .....	18
1.4.2.1    Le procédé d'impression flexographique.....	18
1.4.2.2    Composition et mode de séchage des encres à base d'eau.....	19
1.4.2.3    Les résines liantes pour encres à base d'eau .....	21
1.4.2.3.1    Solutions polymériques.....	22
1.4.2.3.2 Emulsions .....	22
1.4.2.3.3 Dispersions colloïdales .....	23
1.4.3    La flottation des encres à base d'eau .....	24
1.4.4    Etat de la recherche sur le désencrage des encres à base d'eau .....	27
1.4.4.1    Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par réduction du pH de la suspension .....	27
1.4.4.2    Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par addition d'ions multivalents .....	28
1.4.4.3    Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par addition de polyélectrolytes cationiques et non-ioniques .....	28
1.4.4.4    Systèmes de flottation en deux stades.....	30
1.4.4.5    Modifications des encres à base d'eau .....	30
1.4.4.6    Flottations à l'aide d'un surfactant agglomérateur.....	32
1.4.5    Flottation d'encre flexographique modèle en absence de fibres .....	34
1.5    But et objectifs de la thèse.....	36

<b>CHAPITRE II</b>	<b>CARACTÉRISATION ET DÉSTABILISATION DE RÉSINES À BASE D'EAU ET D'UNE SUSPENSION D'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE .....</b>	40
2.1	Introduction .....	40
2.2	Méthodologie expérimentale.....	42
2.2.1	Résine acrylique .....	42
2.2.2	Dispersion d'encre .....	43
2.2.3	Caractérisation de la résine commerciale.....	44
2.2.3.1	Le dosage conductimétrique .....	44
2.2.3.2	La valeur acide .....	45
2.2.3.3	La spectroscopie FTIR .....	46
2.2.4	Essais de précipitation.....	47
2.3	Résultats.....	48
2.3.1	Caractérisation de la résine acrylique et de l'encre flexographique....	48
2.3.2	Précipitation de la résine .....	52
2.3.2.1	Effet du pH et de la concentration de résine .....	52
2.3.2.2	Effet de la concentration de sel et du pH .....	54
2.3.2.3	Effet des ions calcium et du pH.....	56
2.3.3	Précipitation de l'encre flexographique .....	57
2.3.3.1	Effet du pH et de la concentration de sel .....	57
2.3.3.2	Effet des ions calcium et du pH.....	58
2.4	Discussion .....	59
2.5	Conclusions .....	62
<b>CHAPITRE III</b>	<b>RÉTENTION DES ENCRÉS À BASE D'EAU DANS LES MATELAS FIBREUX.....</b>	64
3.1	Introduction .....	64
3.2	Méthodologie expérimentale.....	67
3.2.1	Dispersion d'encre .....	67
3.2.2	Pâte .....	67
3.2.3	Essais de déposition.....	68
3.2.3.1	Lavage de pâtes avec formation d'un matelas fibreux (série 1) .....	69
3.2.3.2	Lavage de pâtes sans formation d'un matelas fibreux (série 2) .....	70
3.2.3.3	Mesure de la blancheur.....	72
3.3	Résultats .....	72
3.3.1	Rétention de l'encre par un matelas fibreux .....	72
3.3.1.1	Effet du pH .....	72
3.3.1.2	Effet des ions calcium et oléate.....	74
3.3.2	Lavage des pâtes sans formation d'un matelas fibreux.....	76
3.4	Discussion .....	81
3.5	Conclusions .....	84

<b>CHAPITRE IV</b>	<b>FLOTTATION DE L'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE EN PRÉSENCE DE FIBRES .....</b>	86
4.1	Introduction .....	86
4.2	Méthodologie expérimentale.....	90
4.2.1	Dispersions d'encre .....	90
4.2.2	Conditionnement et flottation des suspensions de fibres et d'encre....	90
4.2.3	Mesure de la concentration de noir de carbone dans le filtrat .....	92
4.2.4	L'analyse thermogravimétrique.....	94
4.2.4.1	Préparation de l'échantillon .....	95
4.2.4.2	Méthode d'analyse .....	95
4.2.5	Flottation .....	98
4.3	Résultats.....	99
4.3.1	Flottation de l'encre en présence de fibres.....	99
4.3.1.1	Effet de la consistance .....	99
4.3.1.2	Effet de la vitesse d'agitation et de la consistance .....	103
4.3.1.3	Effet du débit d'air et de la consistance.....	106
4.4	Discussion .....	109
4.4.1	Flottation de l'encre flexographique .....	110
4.4.2	Perte de matières et entraînement hydraulique.....	114
4.5	Conclusions .....	116
<b>CHAPITRE V</b>	<b>EFFET DE LA CONSISTANCE D'UNE SUSPENSION FIBREUSE SUR LE DÉSENCRAGE PAR FLOTTATION D'UN SYSTÈME RÉEL DE PAPIER JOURNAL IMPRIMÉ PAR FLEXOGRAPHIE .....</b>	118
5.1	Introduction .....	118
5.2	Méthodologie expérimentale.....	121
5.2.1	Papier journal.....	121
5.2.2	Trituration et flottation .....	121
5.2.3	Préparation des feuilles .....	123
5.2.4	Méthodes d'analyses .....	123
5.3	Résultats .....	124
5.4	Discussion .....	127
5.5	Conclusions .....	129
<b>CHAPITRE VI</b>	<b>EFFET DES FIBRES SUR L'AGRÉGATION DE L'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE.....</b>	130
6.1	Introduction .....	130
6.2	Méthodologie expérimentale.....	132
6.2.1	Dispersion d'encre .....	132
6.2.2	Suspension de pâte .....	132
6.2.3	Agrégation de l'encre flexographique en présence de fibres.....	133
6.2.4	Préparation des membranes micropores.....	134

6.2.5	Mesure du degré d'agrégation et détermination de la distribution des tailles des agrégats d'encre .....	135
6.3	Résultats.....	136
6.3.1	Evaluation de la précision de la méthode de mesure du degré d'agrégation de l'encre par la mesure de réflectance .....	136
6.3.2	Effet de la consistance de la pâte sur l'agrégation de l'encre flexographique .....	137
6.4	Discussion .....	145
6.5	Conclusions .....	149
<b>CHAPITRE VII CONCLUSION.....</b>		151
<b>CHAPITRE VIII RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>		155
<b>ANNEXE A .....</b>		170
<b>ANNEXE B .....</b>		177

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE I**

TABLEAU 1.1	Composition typique d'une encre flexographique à base d'eau noire et de couleur et d'une encre offset.....	20
TABLEAU 1.2	Propriétés des solutions polymériques .....	23
TABLEAU 1.3	Propriétés des résines à base d'eau.....	24

### **CHAPITRE II**

TABLEAU 2.1	Caractéristiques de la résine acrylique .....	43
TABLEAU 2.2	Composition de l'encre flexographique noire.....	43

### **CHAPITRE III**

TABLEAU 3.1	Composition de l'encre flexographique noire.....	67
TABLEAU 3.2	Caractéristiques de la pâte thermomécanique .....	68
TABLEAU 3.3	Niveaux standards pour les expériences à un facteur (série 1).....	70
TABLEAU 3.4	Valeurs codées et standards des variables du plan expérimental CCD (série 2) .....	71
TABLEAU 3.5	Blancheurs ISO pour les feuilles standards de 4 g (blocs 1 et 2) .....	78
TABLEAU 3.6	Coefficients de régression et valeurs des Fisher pour le plan expérimental .....	79

### **CHAPITRE IV**

TABLEAU 4.1	Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la composition de la pâte, de la vitesse d'agitation et du débit d'air sur l'efficacité de la flottation .....	98
-------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

TABLEAU 4.2 Comparaison des consistances d'alimentation et de rejet pour les flottations de suspensions de fibres et d'encre flexographique..... 102

TABLEAU 4.3 Valeurs du Fisher (F) pour la vitesse d'agitation, la consistance et leurs interactions et le coefficient de corrélation ..... 105

TABLEAU 4.4 Valeurs du Fisher (F) pour le débit d'air, la consistance et leurs interactions et le coefficient de corrélation ..... 108

## CHAPITRE V

TABLEAU 5.1 Consistances de flottation des suspensions fibreuses de la pâte triturée ..... 122

TABLEAU 5.2 Concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) avant et après flottation en fonction de la consistance de la suspension ..... 124

TABLEAU 5.3 Concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) des suspensions de pâtes triturées et lavées avec de l'eau déminéralisée dans le DDJ ..... 125

## CHAPITRE VI

TABLEAU 6.1 Estimation de la précision de la méthode de mesure de la réflectance des membranes micropores pour des suspensions d'encre dispersées ..... 136

## ANNEXE A

TABLEAU A.1 Effet de la consistance de la suspension fibreuse sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation..... 173

TABLEAU A.2 Effet de la vitesse d'agitation sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation .. 174

TABLEAU A.3 Effet du débit d'air sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation..... 175

TABLEAU A.4	Effet de la consistance de la suspension sur l'efficacité de la flottation .....	176
TABLEAU A.5	Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de flottation..	176
TABLEAU A.6	Effet du débit d'air sur l'efficacité de flottation.....	176

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

FIGURE 1.1	Opérations élémentaires du désenrage .....	4
FIGURE 1.2	Représentation schématique d'un angle de contact entre une bulle d'air et une particule solide immergée dans un liquide.....	7
FIGURE 1.3	Mécanisme d'agglomération et de flottation des particules d'encre conventionnelles .....	14
FIGURE 1.4	Effet de la proportion de vieux papiers imprimés en flexographie sur la blancheur de la pâte désencrée par flottation.....	16
FIGURE 1.5	Schéma d'une presse flexographique.....	19
FIGURE 1.6	Structures chimiques de quelques résines utilisées dans les encres flexographiques à base d'eau .....	21
FIGURE 1.7	Transmittances des filtrats de flottation sur micropores d'ouverture de pores variées.....	26
FIGURE 1.8	Schéma de quelques résines utilisées dans les encres à base d'eau.....	31

### CHAPITRE II

FIGURE 2.1	Dosage conductimétrique d'une solution de résine A à 1000 mg/L .....	48
FIGURE 2.2	Spectre FTIR de l'acide polyacrylique.....	50
FIGURE 2.3	Spectre FTIR du polystyrène .....	50
FIGURE 2.4	Spectre FTIR de l'échantillon de résine A .....	51
FIGURE 2.5	Structure chimique proposée pour le monomère constituant la résine acrylique .....	52
FIGURE 2.6	Effet du pH et de la concentration de la solution de résine sur la précipitation .....	53

<b>FIGURE 2.7</b>	Effet du pH initial de la solution de résine sur la précipitation de la résine A .....	54
<b>FIGURE 2.8</b>	Effet de la concentration de sel et du pH sur la précipitation de la résine A.....	55
<b>FIGURE 2.9</b>	Effet de la concentration d'ions calcium et du pH sur la précipitation de la résine A.....	56
<b>FIGURE 2.10</b>	Effet du pH et de la concentration de NaCl sur la précipitation de l'encre flexographique.....	57
<b>FIGURE 2.11</b>	Effet des ions calcium et du pH sur la précipitation de l'encre flexographique .....	58

### **CHAPITRE III**

<b>FIGURE 3.1</b>	Schéma expérimental pour le conditionnement et la filtration des pâtes lors des tests de déposition .....	69
<b>FIGURE 3.2</b>	Effet du pH sur la blancheur des feuilles standards et non standards .....	73
<b>FIGURE 3.3</b>	Effet de la concentration d'ions calcium sur la blancheur de la pâte (feuilles standard de 4 g) à pH constant.....	75
<b>FIGURE 3.4</b>	Effet de la concentration d'oléate de sodium sur la blancheur de la pâte (feuilles standard de 4 g) à pH constant.....	76
<b>FIGURE 3.5</b>	Surface de réponse du pH et de la concentration de calcium sur la blancheur de la pâte lavée sans formation de matelas fibreux; Bloc 1: 100 mg/L d'oléate de sodium et 40 mg/L de noir de carbone .....	80
<b>FIGURE 3.6</b>	Surface de réponse du pH et de la concentration de calcium sur la blancheur de la pâte lavée sans formation de matelas fibreux; Bloc 2: 100 mg/L d'oléate de sodium et sans encre ajoutée.....	80
<b>FIGURE 3.7</b>	Effet du pH et de la concentration de calcium sur la blancheur de la pâte. Courbes superposées des blocs 1 et 2.....	81

## CHAPITRE IV

<b>FIGURE 4.1</b>	Schéma expérimental pour le conditionnement et la flottation des suspensions de fibres et d'encre conditionnées .....	91
<b>FIGURE 4.2</b>	Courbe de calibration pour estimer la concentration de noir de carbone dans un échantillon de pâte par turbidimétrie .....	94
<b>FIGURE 4.3</b>	Thermogramme typique d'un échantillon de rejet de la flottation.....	96
<b>FIGURE 4.4</b>	Agrandissement de la section finale de la courbe du thermogramme des rejets de la flottation.....	97
<b>FIGURE 4.5</b>	Effet de la consistance de la pâte sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone .....	99
<b>FIGURE 4.6</b>	Perte de noir de carbone, de fibres et d'eau dans le rejet de flottation en fonction de la consistance .....	101
<b>FIGURE 4.7</b>	Effet de la vitesse d'agitation et de la consistance sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone... 104	
<b>FIGURE 4.8</b>	Perte de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation en fonction de la vitesse d'agitation et de la consistance..... 105	
<b>FIGURE 4.9</b>	Effet du débit d'air et de la consistance sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone .....	107
<b>FIGURE 4.10</b>	Perte de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation en fonction du débit d'air et de la consistance .....	109

## CHAPITRE V

<b>FIGURE 5.1</b>	Schéma expérimental pour la trituration, le conditionnement et la flottation des suspensions de pâtes ... 122	
<b>FIGURE 5.2</b>	Efficacité de flottation réelle de l'encre flexographique en fonction de la consistance de la suspension fibreuse .....	127

**CHAPITRE VI**

FIGURE 6.1	Schéma expérimental pour les tests d'agrégation de l'encre flexographique en présence de fibres .....	133
FIGURE 6.2	Effet de la consistance de la pâte sur la réflectance des membranes micropores sans addition d'eau de lavage au DDJ.....	138
FIGURE 6.3	Variation de la blancheur en fonction du volume d'eau de lavage utilisé lors du drainage de la pâte dans le DDJ.....	139
FIGURE 6.4	Effet de la consistance de la pâte sur la réflectance des membranes micropores avec addition d'eau de lavage au DDJ.....	140
FIGURE 6.5	Microphotographies de filtrats de lavages de suspensions fibreuses conditionnées avec de l'encre flexographique.....	143
FIGURE 6.6	Distribution de tailles des particules d'encre en fonction de la consistance de la pâte .....	144
FIGURE 6.7	Variation de la quantité de petites particules d'encre en fonction de la consistance de la pâte .....	144

**ANNEXE A**

FIGURE A.1	Thermogramme de référence de la pâte PTM.....	170
------------	-----------------------------------------------	-----

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACPP :	Association Canadienne des Pâtes et Papiers
CCD :	Central composite design
CMC :	Carboxy méthyle cellulose
CPPA :	Canadian Pulp and Paper Association
DDJ :	Dynarriic drainage jar, Récipient de drainage dynamique
DLVO :	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DTG :	Differential thermal gravimetry, Thermogravimétrie différentielle
DTPA :	Diethylenetriaminepentaacetic acid, Acide diéthylènetriamine pentaacétique
EDTA :	Ethylenediaminetetraacetic acid, Acide éthylènediaminetétraacétique
ERIC :	Effective residual ink concentration, Concentration d'encre résiduelle effective
ERIC950 :	Effective residual ink concentration at 950 nm, Concentration d'encre résiduelle effective à 950 nm
ERIC <sub>lav.</sub> :	Effective residual ink concentration after washing, Concentration d'encre résiduelle effective après lavage
F :	Fisher
FTIR :	Fourier Transform Infrared , Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
FTU :	Formazine turbidity unit, Unité de turbidité formazine
ISO :	International standard organization, Organisation standard internationale
M :	Molarité
PTM :	Pâte thermomécanique, Thermomechanical Pulp
R <sup>2</sup> :	Coefficient de corrélation
rpm :	Révolution par minute
Tappi :	Technical Association for the Pulp and Paper Industry, Association technique de l'industrie des pâtes et papiers
TG :	Thermal gravimetry, Thermogravimétrie
TGA :	Thermo gravimetric analyzer, Analyseur thermogravimétrique
VA :	Valeur acide
VOC :	Volatil organic compound, Composé volatil organique

## NOMENCLATURE

### Chapitre I:

- c =Concentration d'un constituant  
C =Concentration de particules d'une taille donnée dans la cellule  
 $C_b$  =Concentration des bulles d'air  
 $C_0$  =Concentration initiale de particules dans la cellule de flottation  
 $C_\infty$  =Concentration finale de particules dans la cellule de flottation  
k =Constante de vitesse du procédé de flottation  
n et m =Ordres respectifs pour C et  $C_b$   
 $P_a$  =Probabilité d'adhésion des particules à la surface des bulles  
 $P_c$  =Probabilité de collision bulles/Particules  
 $P_d$  =Probabilité de détachement des particules de la surface des bulles  
 $P_r$  =Probabilité de maintien des particules flottées dans la mousse  
R =Constante des gaz, 8,314 J/gmole-K  
t =Temps de flottation, min.  
T =Température, K  
Z =Nombre de collisions par unité de temps  
 $\gamma_{LG}$  =Tension de surface à l'interface liquide/gaz  
 $\gamma_{SG}$  = Tension de surface à l'interface solide/gaz  
 $\gamma_{SL}$  = Tension de surface à l'interface solide/liquide  
 $\eta$  =Efficacité de flottation, %  
 $\theta$  =Angle de contact mesuré dans la phase liquide, degré  
 $\Gamma$  =Concentration de surface en excès d'un constituant

### Chapitre II:

- A =Volume de KOH utilisé jusqu'au point de virage. mL  
B =Poids sec d'un échantillon, mg  
C =Concentration de groupements carboxylates, g/g résine

- N =Normalité de la solution de titrant, mole/L  
M =taux d'humidité d'un échantillon de résine, %  
v =Volume de titrant aux points d'équivalences, mL  
V.A. =Valeur acide d'un échantillon de résine

#### **Chapitre IV:**

- c<sub>a</sub> =Concentration finale de noir de carbone dans la pâte, mg/L  
c<sub>i</sub> =Concentration initiale de noir de carbone dans la pâte, mg/L  
η =Efficacité de flottation, %

#### **Chapitre V:**

- ERIC<sub>Av. Flot</sub> =Concentration d'encre résiduelle effective d'un échantillon de pâte avant flottation, ppm  
ERIC<sub>Ap. Flot</sub> =Concentration d'encre résiduelle effective d'un échantillon de pâte après flottation, ppm  
ERIC<sub>Lavage</sub> =Concentration d'encre résiduelle effective d'un échantillon de pâte après lavage, ppm

# **CHAPITRE I**

## **INTRODUCTION**

### **1.1 Le recyclage des vieux papiers.**

La protection de l'environnement constitue aujourd'hui une priorité pour la société. Plusieurs grandes villes font en effet face à un problème de disposition des déchets municipaux. Les sites d'enfouissements actuels débordent alors que les nouveaux sites sont de plus en plus difficiles à trouver et coûteux à aménager et à exploiter. Une étude a révélé qu'en 1989 on retrouvait environ 70% moins de sites d'enfouissement qu'en 1979 et que 75% de ces sites seront fermés en l'an 2000 (1). La réduction des coûts associés à la gestion des déchets a donc contraint plusieurs états américains à adopter diverses réglementations pour stimuler le recyclage des vieux papiers. Ainsi, plusieurs états ont légiféré pour imposer qu'une proportion de fibres secondaires soit incluse dans le papier journal qui leur est acheminé. Des études effectuées depuis 1979 ont montré que le papier rebut représentait près du quart de tout ce qui compose une poubelle domestique typique (2) et qu'environ 9 à 17% était du papier journal (3). Il convient de noter qu'en considérant le taux actuel de production des déchets aux États-Unis, une législation américaine qui imposerait un minimum de 40% en fibres recyclées dans le papier journal ne contribuerait qu'à réduire de 3,4% l'espace d'enfouissement total nécessaire sur une période de 20 ans (4).

A cause de ces nouvelles politiques, l'utilisation des fibres recyclées connaît un essor considérable au Canada depuis quelques années. Par exemple, le Québec, avec sa production annuelle de papier journal estimée à

environ 4 millions de tonnes, en exporte près de 75% vers le marché américain (5). Ces producteurs n'ont donc pas le choix d'incorporer des fibres recyclées afin de pouvoir répondre aux exigences de leur principal client. Dans le domaine du papier journal, le défi est de taille car la quantité de papier journal de source domestique, requise pour alimenter les usines de désencrage, n'est pas suffisante. En effet, la quantité de vieux papier journal à récupérer au Québec s'établit à environ 500,000 tonnes (6) alors que le taux de récupération des vieux papiers à l'échelle canadienne est estimé à environ 38% (7). Ce faible taux ne permet donc pas de fournir une quantité suffisante de vieux papiers pour satisfaire les besoins des fabriques canadiennes. L'approvisionnement massif de vieux papiers aux États-Unis représente alors une alternative à envisager. En 1994, environ 46% des vieux papiers utilisés par les fabriques canadiennes provenaient des États-Unis (7). Comme la majorité des usines canadiennes sont situées loin des sources importantes de vieux papiers, l'approvisionnement en vieux papiers représente alors des coûts additionnels. Les manufacturiers canadiens se doivent donc de développer leur propre système d'acquisition de vieux papiers afin de s'assurer une source constante et fiable de « matière première ».

## **1.2 Le désencrage des vieux papiers.**

Le vieux papier journal constitue une importante source de fibres secondaires pour la production de papier journal et de papiers impression-écriture. Cependant, le maintien des standards de qualité des nouveaux papiers exige un traitement préalable des vieux papiers afin d'en extraire les encres qui y ont été imprimées. Cette procédure est appelée le désencrage.

Le désencrage est un procédé industriel en constante évolution. En 1988, la production mondiale de fibres désencrées s'est établi à environ 11 millions de tonnes (8). On prévoit que la production va atteindre 31 millions de tonnes en 2001. Cette hausse est causée par l'augmentation du taux de recyclage dans

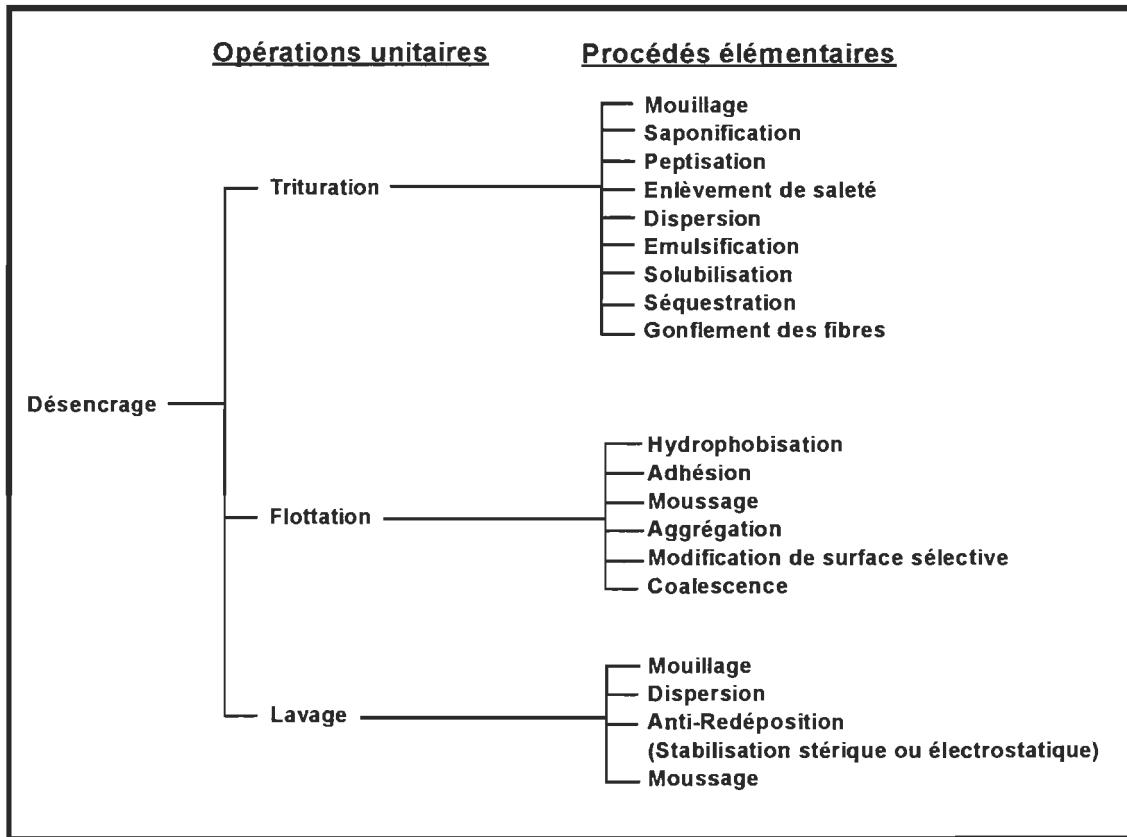
les secteurs du papier journal, des papiers impression-écriture, des emballages et la pâte de marché (8).

L'objectif principal d'une usine de désencrage consiste à produire une pâte suffisamment propre et de qualité, à partir d'un mélange de vieux papiers, pour sa réutilisation dans la fabrication de nouveaux papiers. Ces vieux papiers, de nature très hétérogène, contiennent divers adjuvants et peuvent avoir été imprimés par une multitude de procédés requérant diverses encres. En général, les manufacturiers utilisent un mélange de pâte vierge et de pâte recyclée selon des proportions variables. Pour la fabrication du papier journal, la pâte recyclée est habituellement constituée à 70% de vieux journaux et à 30% de papiers couchés ayant notamment servi à l'impression de revues et d'affiches. Il faut donc que les usines de désencrages soient équipées de systèmes polyvalents et versatiles pour s'adapter aux inévitables variations de la matière première. Ces fluctuations indésirables causent des variations de qualité de la pâte désencrée.

En général, les usines de désencrages utilisent soit le lavage, soit la flottation ou soit une combinaison des deux pour éliminer l'encre et les autres contaminants de la matière fibreuse. Le procédé de lavage a dominé le secteur du désencrage aux États-Unis jusqu'en 1980 environ, étant donné sa simplicité et l'abondance d'eau disponible. Par contre, la flottation a été utilisée majoritairement en Europe et au Japon depuis plusieurs années à cause de contraintes environnementales plus sévères et de la versatilité du procédé. Depuis le début des années '90, presque toutes les nouvelles usines nord-américaines utilisent la flottation ou une combinaison flottation-lavage dans la chaîne de désencrage.

Le procédé de désencrage des vieux papiers est constitué d'une série d'opérations unitaires. Crow et Secor (9) ont divisé le procédé de désencrage en dix étapes principales. On retrouve habituellement la trituration, le tamisage,

le nettoyage, le lavage et/ou la flottation, la dispersion, le blanchiment, le traitement des effluents et la disposition des boues. Toutefois, la séquence et le nombre d'étapes peuvent varier d'une usine à l'autre selon la matière à traiter, le type et la nature des contaminants et l'utilisation de la pâte désencrée. Les trois principales opérations unitaires sont la trituration, la flottation et le lavage tel qu'illusté à la figure 1.1.



**FIGURE 1.1 Opérations élémentaires du désencrage.**

Chacune de ces opérations peut se subdiviser en plusieurs procédés élémentaires dont plusieurs impliquent des phénomènes interfaciaux. Grâce à une combinaison d'actions de type chimique, mécanique et thermique, le décrochage de l'encre et des autres contaminants a lieu lors de la remise en pâte des vieux papiers dans le triturateur. Lorsque les contaminants se retrouvent dans la phase aqueuse, il faut les séparer de la matière fibreuse. Cette séparation s'effectue grâce à des différences physiques (taille, forme,

densité) de même que des caractéristiques de surface des divers éléments à séparer. Doshi *et al.* (10), Woodward (11) et Ferguson (12) ont effectué une revue des différents équipements et de la technologie disponible pour l'élimination des contaminants.

De tous les contaminants à éliminer, les pigments d'encre ont l'effet le plus néfaste sur l'apparence du produit fini. De toutes les opérations unitaires pour éliminer l'encre d'une suspension fibreuse, le lavage et la flottation sont les plus efficaces. Le procédé de lavage consiste en une série de dilutions et d'épaississements successifs de la pâte afin d'extraire le plus de particules d'encre et de contaminants possible. La flottation fait plutôt appel aux différences physiques et physico-chimiques entre les fibres et les divers contaminants pour séparer les fibres des contaminants. La flottation sera abordée plus en détail dans la section suivante.

### **1.3 Le procédé de flottation.**

La flottation est un procédé sélectif de séparation de solides en suspension. Bien que les applications de la flottation soient nombreuses, c'est dans le traitement des minéraux et des eaux usées que la flottation est le plus couramment utilisée (13). La séparation s'effectue grâce à des différences de propriétés des interfaces entre les solides, la solution aqueuse et un gaz (habituellement l'air) (13,14).

Le principe de base du procédé repose sur la différence de mouillabilité des particules hydrophiles et des particules hydrophobes présentes dans la suspension. L'extraction des particules d'encre nécessite que celles-ci soient rendues suffisamment hydrophobes pour s'attacher de façon sélective aux bulles d'air introduites dans la suspension. Les bulles, en montant dans la suspension, entraînent alors les particules vers la surface où elles sont

retenues dans la mousse, qui est ensuite enlevée par râclage, par aspiration ou par débordement.

### **1.3.1 Physico-chimie du désencrage par flottation.**

Le procédé de flottation a été étudié depuis de nombreuses années dans le domaine des minéraux. Les modèles conceptuels qui ont été développés pour décrire les mécanismes d'attachement des particules d'encre aux bulles d'air et la vitesse d'élimination font généralement appel à des principes de thermodynamique et de cinétique.

#### **1.3.1.1 La thermodynamique de la flottation.**

L'application des principes de la thermodynamique au procédé de flottation a grandement contribué à la compréhension des mécanismes qui régissent le procédé. Nous allons discuter des aspects thermodynamiques reliés aux phénomènes interfaciaux d'un système à trois phases ainsi que de la thermodynamique d'adsorption des agents collecteurs.

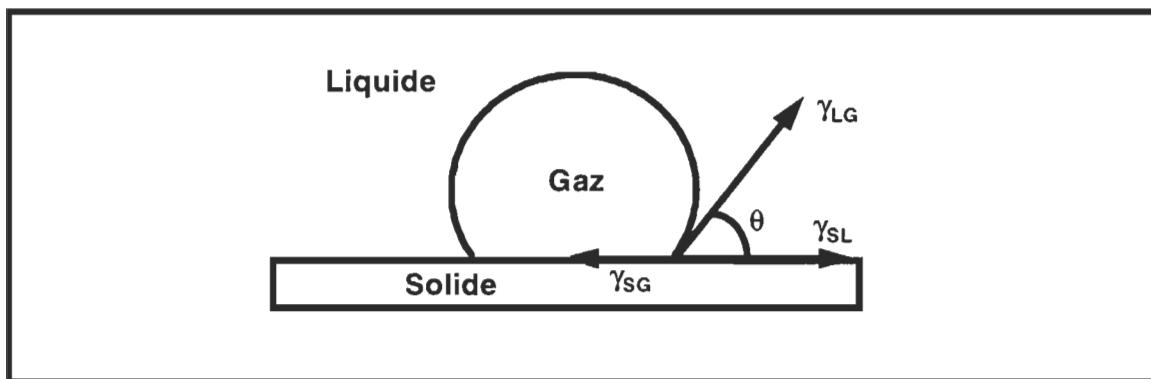
##### **1.3.1.1.1 La thermodynamique du mouillage.**

Durant le procédé de flottation, les particules solides frappent les bulles d'air. Une particule est considérée flottée lorsqu'elle s'attache à une bulle d'air et qu'elle est transportée jusqu'à la surface, dans la mousse. Le contact particule-bulle est donc un élément clé du procédé de flottation.

La condition thermodynamique générale qui définit le contact d'un système à trois phases (particule, solution et bulle de gaz) est définie par l'équation de Young:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad [1.1]$$

où  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LG}$  représentent les tensions interfaciales aux différentes interfaces, solide/gaz, solide/liquide et liquide/gaz respectivement et  $\theta$  représente l'angle de contact mesuré dans la phase liquide. La figure 1.2 illustre de façon schématique cet équilibre entre les trois phases (15).



**FIGURE 1.2** Représentation schématique d'un angle de contact entre une bulle d'air et une particule solide immergée dans un liquide (15).

La condition classique pour qu'un contact particule-bulle ait lieu requiert que le changement d'énergie libre,  $\Delta G$ , durant l'attachement, soit négatif. Le changement d'énergie libre produit par le remplacement d'une unité de surface de l'interface solide/liquide par une interface solide/gaz est donné par l'équation de Dupré:

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) < 0 \quad [1.2]$$

où  $\Delta G$  représente le changement d'énergie libre d'une surface. Si on combine l'équation [1.1] et l'équation [1.2], on obtient l'équation de Young-Dupré qui relie le changement d'énergie libre,  $\Delta G$ , à l'angle de contact  $\theta$ :

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad [1.3]$$

L'attachement d'une particule à une bulle d'air devient de plus en plus favorable lorsque le changement d'énergie libre,  $\Delta G$ , est de plus en plus négatif. Donc, pour un angle de contact fini, l'énergie libre va diminuer lors de l'attachement de la particule solide à la bulle d'air. Lorsque  $\theta > 0$ , un contact stable des trois phases s'établit (15). Un angle de contact de zéro degré signifie que la phase liquide mouille entièrement la surface de la particule et empêche l'attachement de celle-ci à la bulle d'air.

#### **1.3.1.1.2 La thermodynamique de l'adsorption.**

La mouillabilité des particules solide peut être contrôlée par l'addition d'un agent tensio-actif dans la suspension, car l'altération des tensions interfaciales des diverses interfaces régit l'angle de contact. Lorsqu'un surfactant est ajouté, celui-ci peut s'adsorber sur toutes les interfaces disponibles (particules, bulles).

La surface d'une particule étant initialement hydrophile pourra se transformer en surface hydrophobe si la partie hydrophobe de l'agent adsorbé sur le solide pointe vers la phase aqueuse. L'angle de contact augmentera et la particule pourra être flottée. Selon l'équation de Young (équation [1.1]), on remarque que l'augmentation de l'angle de contact, due à l'addition d'un surfactant, ne peut être obtenue qu'en diminuant  $\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ .

L'équation de Gibbs, à T et P constantes, définit le changement de tension interfaciale à une interface donnée:

$$\Gamma = -\frac{1}{R T} \left( \frac{\delta \gamma}{\delta \ln c} \right)_{P, T, n} \quad [1.4]$$

où  $\Gamma$  représente la concentration de surface en excès (densité d'adsorption) et  $c$  la concentration. Comme une adsorption positive de surfactant à l'interface solide/liquide diminue la tension interfaciale  $\gamma_{SL}$  et par conséquent l'angle de contact, l'augmentation de l'angle de contact ne peut donc se produire que lorsque  $\gamma_{SG}$  diminue.

### 1.3.1.2 La cinétique de la flottation.

L'établissement des principaux concepts relatifs à la cinétique de flottation présentés dans cette section est basée intégralement sur la revue de littérature effectuée par Dorris et Pagé (16). La cinétique de la flottation est l'étude des variables qui contrôlent la variation de la quantité de matières extraite dans la mousse en fonction du temps. Comme de nombreuses variables affectent le procédé, l'analyse expérimentale de la cinétique de flottation est difficile à réaliser. Elle implique plusieurs procédés de transfert de matière simultanés:

- 1) Le transfert sélectif des particules hydrophobes attachées aux bulles d'air de la suspension vers la mousse.
- 2) Le transfert non-sélectif des particules hydrophiles et hydrophobes de la suspension vers la mousse par entraînement hydraulique.
- 3) Le retour des particules de la mousse dans la suspension.
- 4) Le transport des particules contenues dans la mousse hors de la cellule de flottation.

Il est toutefois difficile d'évaluer la contribution relative de ces quatre mécanismes de transfert par rapport au taux d'enlèvement global. La pratique

commune consiste à comparer la flottabilité de divers types de particules par des mesures individuelles du taux de flottation global de particules de différentes tailles. Par analogie à la cinétique chimique, il est généralement admis que le taux de flottation est régit par une équation de la forme (14,17):

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n C_b^m \quad [1.5]$$

où  $C$  et  $C_b$  représente la concentration de particules d'une taille donnée et la concentration des bulles,  $n$  et  $m$  sont les ordres respectifs,  $t$  est le temps de flottation et  $k$  est la constante de vitesse qui est une fonction complexe qui dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques. Si le débit d'air est maintenu constant et assez élevé afin de s'assurer que la variation de la concentration des bulles est négligeable et que la surface libre des bulles est toujours disponible, alors le taux de flottation pour une cinétique d'ordre 1 (i.e.  $n = 1$ ) est:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad [1.6]$$

Après intégration, l'expression du taux de flottation prend la forme:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad [1.7]$$

où  $C=C_0$  à  $t=0$  représente la concentration initiale de la matière dans la cellule.

L'efficacité de flottation après un temps de flottation,  $t$ , est définie par:

$$\eta = 100 \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad [1.8]$$

Arbiter (18) a remis en question l'hypothèse que la flottation est un mécanisme du premier ordre, car il a observé qu'avec certains systèmes, une équation du deuxième ordre représente parfois mieux les données expérimentales qu'une équation de cinétique du premier ordre. Bien que la recherche dans ce domaine révèle certaines contradictions, il s'avère que la relation du premier ordre est généralement acceptée (14). Cependant, dans plusieurs systèmes, une partie de la matière alimentée dans la cellule n'est pas flottable et demeure dans la suspension après l'opération. Pour tenir compte de cette particularité, des équations du premier ordre ont été modifiées en y insérant un paramètre ajustable,  $C_\infty$  qui représente la concentration de matières non-flottée demeurant dans la suspension après un temps de flottation prolongé (19). L'intégration de l'équation précédente conduit à l'expression suivante:

$$\ln \frac{(C_0 - C_\infty)}{(C - C_\infty)} = kt \quad [1.9]$$

où  $C=C_0$  lorsque  $t=0$ . La valeur de  $C_\infty$  peut être déterminée à l'aide de flottations prolongées. Toutefois, une méthode plus pratique consiste à tracer la droite de régression de  $\ln[(C_0 - C_\infty)/(C - C_\infty)]$  en fonction du temps en utilisant une valeur initiale de  $C_\infty$ . Par itération successive, il est alors possible de déterminer la meilleure droite possible.

L'interprétation de la constante de vitesse doit cependant être effectuée avec précaution, car cette constante n'est pas réellement constante puisqu'elle

varie en fonction de la taille des particules (20,21) et du débit de gaz (22). Dans la flottation des minéraux, la constante de vitesse augmente généralement avec le débit de gaz jusqu'à une valeur optimale. Par la suite, l'augmentation subséquente du taux d'aération réduit la constante de vitesse de flottation. Ainsi, la constante de vitesse mesurée peut être considérée simplement comme un facteur de proportionnalité utilisé pour comparer la flottabilité relative de différents matériaux sous des conditions de flottation données.

La prédiction de la constante de vitesse basée sur la connaissance des interactions physico-chimique entre les bulles et les particules soumises à diverses conditions d'écoulement demeure toutefois le vrai défi du domaine de la flottation. Même si le procédé de flottation est complexe, plusieurs progrès ont été accomplis dans le domaine de la modélisation de la flottation. L'approche usuelle considère la flottation comme un macro-procédé constitué de plusieurs micro-procédés ayant lieu simultanément et consécutivement dans le temps et l'espace (23). La vitesse de flottation est alors fonction des probabilités de collisions bulle-particule,  $P_c$ , de l'adhésion des particules aux bulles,  $P_a$ , du détachement des particules de la surface des bulles,  $P_d$  et du maintien des particules flottées dans la mousse,  $P_r$ . L'équation de vitesse peut alors prendre la forme suivante:

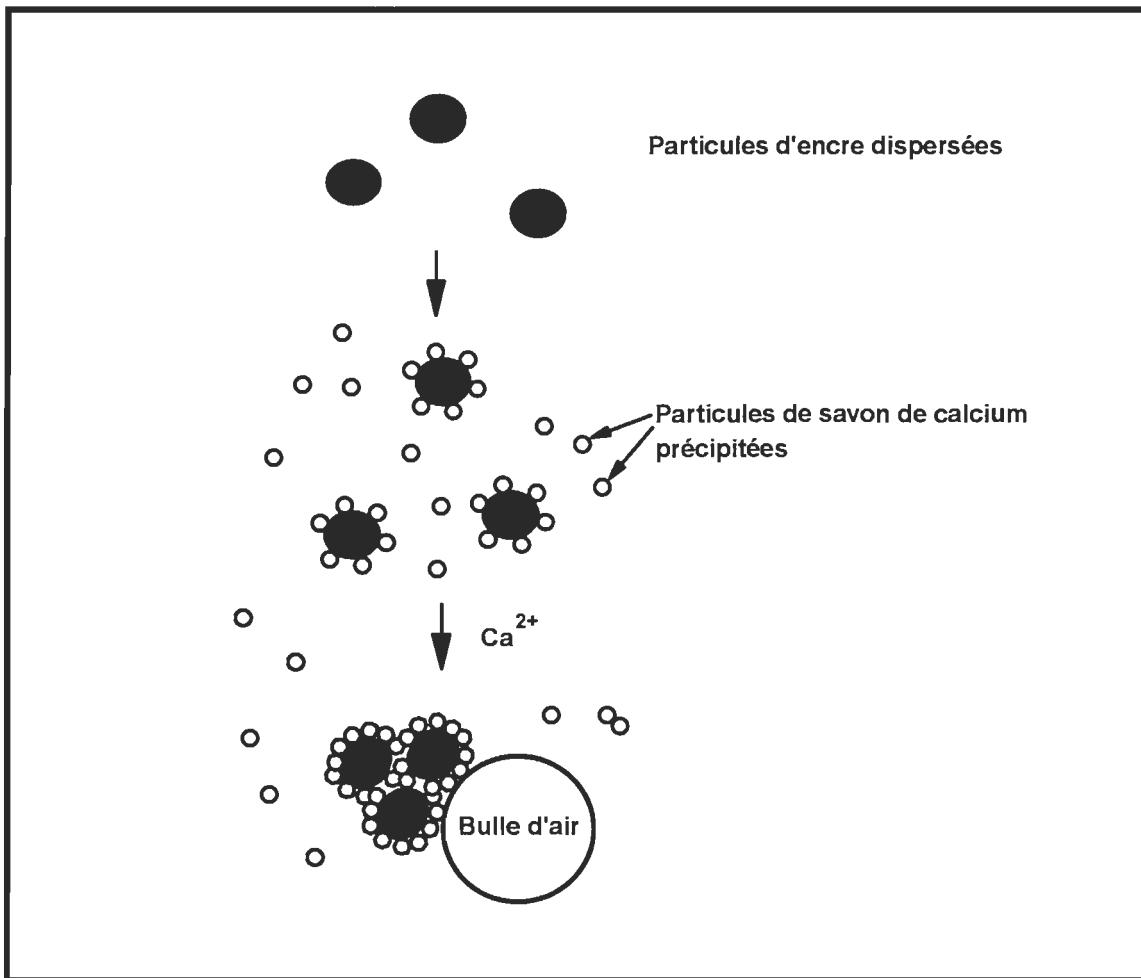
$$\frac{dC}{dt} = -(Z * P_c * P_a * (1 - P_d) * P_r)C \quad [1.10]$$

où  $Z$  est le nombre de collisions par unité de temps. Plusieurs variables rattachées aux propriétés interfaciales et du procédé affectent un ou plusieurs des procédés élémentaires de la flottation (21). Cependant, certaines stratégies de contrôles doivent être utilisées pour améliorer la vitesse de flottation globale basées sur la connaissance des divers effets individuels des paramètres

comme la taille des bulles, la taille et la densité des particules, l'angle de contact et le niveau de turbulence du système sur chacun des sous-procédés.

### 1.3.1.3 Les principaux modèles conceptuels de la flottation des encres.

Plusieurs modèles conceptuels ont été proposés pour décrire l'attachement des particules d'encre à des bulles d'air. Ces modèles ont tous été développés à partir de particules hydrophobes comme les encres offset. La surface de la particule d'encre possède une faible charge négative et montre des caractéristiques hydrophobes. L'addition d'un surfactant lors de la trituration est essentielle pour faciliter le décrochage de l'encre des fibres. Les molécules de surfactants sont alors adsorbées sur la surface des particules et les recouvrent entièrement. La partie hydrophile de la molécule est orientée vers la phase liquide. La même situation s'établit pour les bulles d'air. La particule d'encre présente maintenant une surface ayant des caractéristiques hydrophiles ce qui permet une dispersion facile dans l'eau. La chimie la plus efficace pour déstabiliser les particules d'encre et pour les rendre plus hydrophobes est celle des savons de calcium d'acides gras. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'action d'un surfactant anionique et des ions calcium (24-28). Le modèle le plus couramment utilisé a été proposé par Larsson *et al.* (24) et est illustré à la figure 1.3. Le calcium réduit la charge négative des particules d'encre ce qui provoque leur agglomération. Par la suite, les particules d'encre sont enrobées de petites particules de savon de calcium précipitées. Comme les savons de calcium d'acides gras sont très hydrophobes, les agglomérats pigments-savons de calcium s'attachent ensuite aux bulles d'air.



**FIGURE 1.3 Mécanisme d'agglomération et de flottation des particules d'encre conventionnelles (24).**

#### 1.4 Problématique de la flottation des encres à base d'eau.

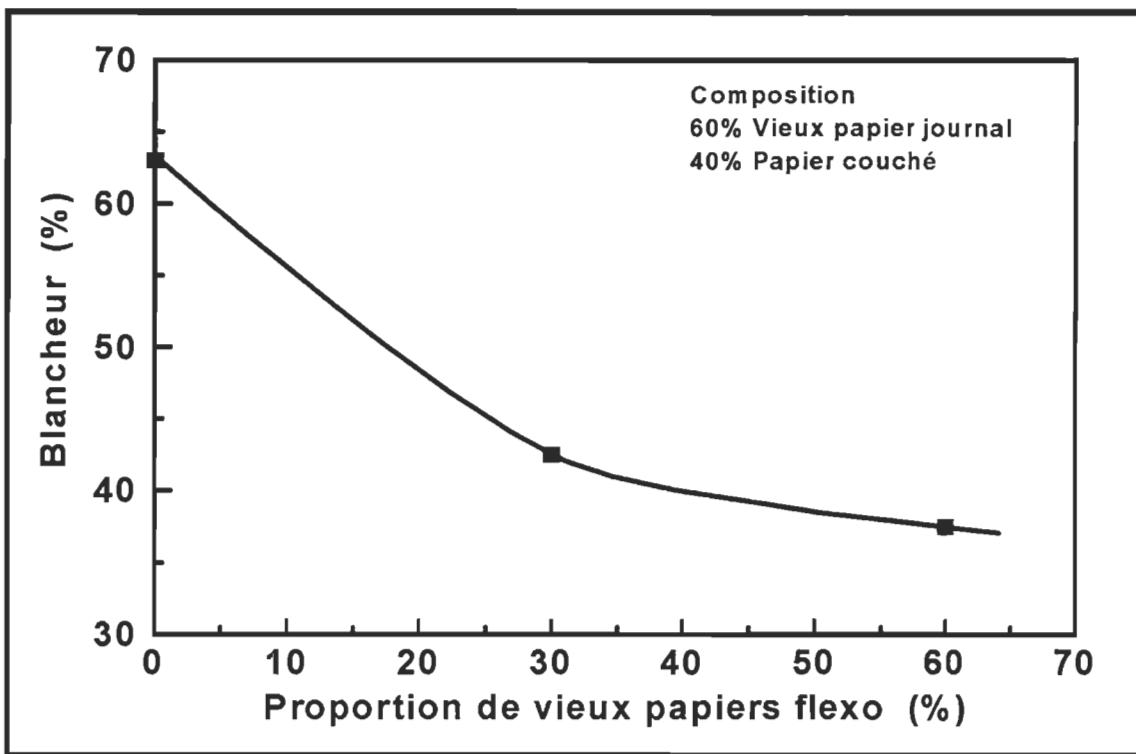
##### 1.4.1 Nature du problème.

Les procédés de désencrage sont généralement conçus pour traiter divers types de papiers, car le traitement d'une seule catégorie de papier imprimé par le même type d'encre est irréalisable. Les usines de désencrage reçoivent donc habituellement des mélanges de vieux papiers imprimés avec plusieurs encres. Comme les vieux papiers sont traités en mélange, il en résulte une certaine variabilité de la qualité finale de la pâte produite. Comme le type et la qualité des encres sont très variables, l'efficacité d'une ou de plusieurs des étapes du

désencrage ne sera pas constante. La qualité d'une pâte désencrée est habituellement mesurée en terme de blancheur. L'objectif de tous les systèmes de désencrage est d'obtenir une pâte propre et d'une blancheur adéquate. Or, la présence de vieux papiers imprimés en flexographie est la cause principale de la chute de blancheur observée dans les usines de désencrage pour la fabrication du papier journal.

L'utilisation des encres flexographiques à base d'eau pour l'impression du papier journal, aux États-Unis, a progressé depuis quelques années dues à certains facteurs économiques et environnementaux. Les coûts d'investissement pour l'acquisition de presses flexographiques sont inférieurs à ceux des presses offset. Les rejets de journaux lors de la mise en marche de la presse sont plus faible que ceux d'une presse offset. Les encres à base d'eau sont moins polluantes que les encres à base d'huile ce qui permet de respecter les normes environnementales sur la réduction des composés organique volatils (VOC). De plus, l'arrachage, qui constitue un des problèmes majeurs du procédé offset, est réduit considérablement (29). Le procédé flexographique n'est cependant pas sans problème. Le remplissage des plaques affecte la qualité d'impression et constitue la particularité principale du procédé flexographique (30).

Plusieurs observations effectuées en laboratoires et en usines montrent que la présence d'une faible proportion de ces vieux papiers imprimés par flexographie diminue considérablement la blancheur de la pâte finale. Jarrehult *et al.* (31), Galland et Vernac (32), Clewley *et al.* (33), Mah *et al.* (34) et Rangamanar *et al.* (35) ont montré que la blancheur après le désencrage diminue considérablement lorsque la proportion de vieux papiers flexographique augmente. La figure 1.4 montre l'effet de la quantité de vieux papiers imprimés en flexographie sur la blancheur de la pâte désencrée par flottation (34).



**FIGURE 1.4** Effet de la proportion de vieux papiers imprimés en flexographie sur la blancheur de la pâte désencrée par flottation (34).

L'importante perte de blancheur obtenue indique que seulement une très faible proportion de papiers imprimés en flexographie n'est tolérée dans le procédé pour maintenir une bonne blancheur de la pâte désencrée. Mah *et al.* (34) et Galland et Vernac (32) ont démontré que, pour un mélange de 60% vieux journaux et 40% papiers couchés, la blancheur de la pâte désencrée par flottation diminuait d'environ 20 points lorsque 30% des vieux journaux avait été imprimés par le procédé flexographique (figure 1.4). La présence des encres flexographiques a donc un effet important sur le résultat final du procédé de désencrage. On attribue généralement l'importante baisse de blancheur à la faible flottabilité des particules d'encre à base d'eau. L'addition d'une ou plusieurs étapes supplémentaires sont alors requises pour l'obtention de pâtes adéquates. On a proposé d'ajouter des étapes de lavage car celles-ci sont particulièrement efficaces pour éliminer les contaminants dont la taille est inférieure à 10 µm (35-37). Galland et Vernac (32) montrent qu'une étape de

lavage suivant la flottation a permis d'augmenter la blancheur de la pâte d'environ 20%. Ils ont attribué ce gain de blancheur à l'enlèvement des petites particules d'encre flexographique avec l'eau de lavage. Rangamanar *et al.* (35) ont obtenu des résultats similaires et mentionnent que l'étape de lavage est très efficace pour extraire une grande proportion des encres flexographiques.

Toutefois, le filtrat de lavage doit nécessairement être récupéré et clarifié dans des bassins de décantation ou des appareils à microflottation. Ce traitement de l'eau s'avère essentiel autant du point de vue environnemental que du point de vue économique, car l'eau traitée peut alors être réintroduite dans le système.

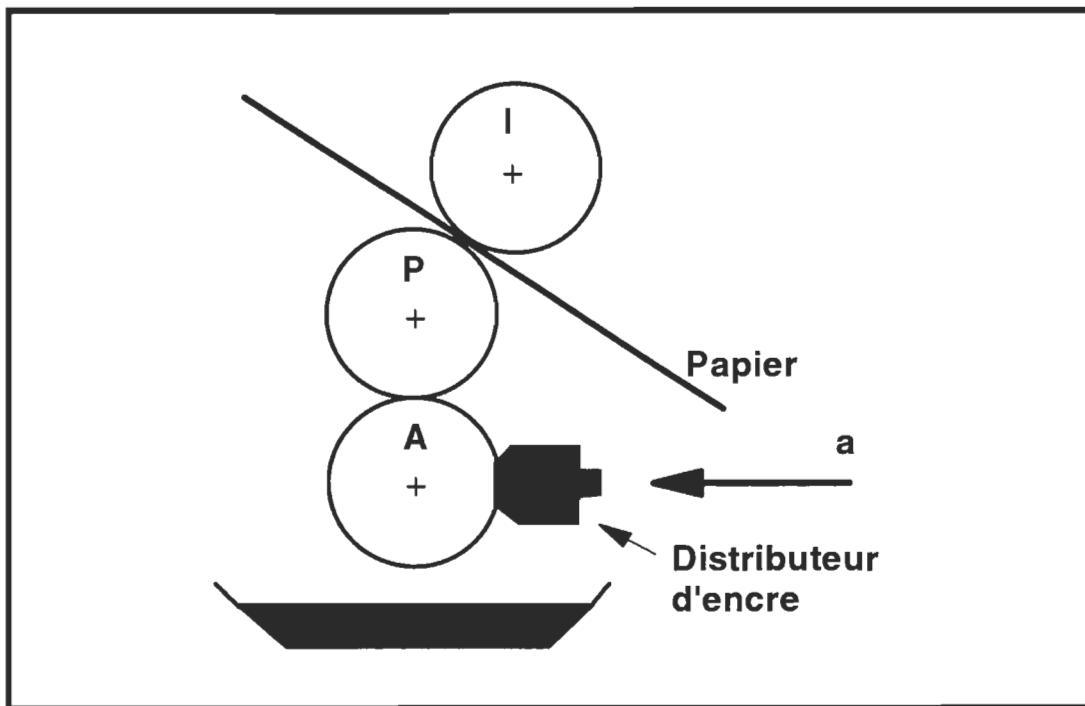
La clarification des effluents contenant des encres flexographiques n'est pas facile à faire. Putz (38) a montré que même si l'efficacité d'enlèvement des matières solides par clarification est assez bonne, la couleur de l'effluent résultant demeure quand même inacceptable. L'eau ne peut alors être acheminée dans le circuit principal. Schriver et Friel (39) ont évalué l'efficacité de divers polymères et agents coagulants dans un système de clarification pour améliorer l'enlèvement des particules de noir de carbone de l'effluent ainsi que sa coloration. Ils ont obtenu des résultats satisfaisants. Toutefois, les dosages requis étaient très élevés et se sont alors avérés peu économiques. Par ailleurs, Galland et Vernac (32) mentionnent que les encres flexographiques à base d'eau ont tendance à se redéposer sur les fibres durant l'épaississement et le lavage de la pâte. Le procédé de flottation constitue donc la solution économique du désencrage étant donné sa moins grande consommation d'eau et une plus grande sélectivité par rapport au procédé de lavage.

## 1.4.2 Les encres flexographiques à base d'eau.

### 1.4.2.1 Le procédé d'impression flexographique.

Afin de mieux comprendre le problème de flottabilité des encres flexographiques, il convient d'introduire sommairement le procédé d'impression et de décrire la composition chimique de ces encres. Le procédé d'impression flexographique ressemble beaucoup au procédé typographique « letterpress ». Il utilise une plaque d'impression flexible dont les zones d'impressions sont surélevées. Cette surface flexible assure un bon transfert de l'encre sur des surfaces même rugueuses tout en ne déformant pas le papier lors de l'impression. La figure 1.5 montre le schéma simplifié d'une presse d'impression flexographique (31).

La presse est composée d'un cylindre anilox gravé (A), d'un cylindre de plaque (P) sur lequel est monté une plaque d'impression en photopolymère et d'un cylindre d'impression (I). L'encre est appliquée du système d'alimentation (a) au cylindre anilox et l'excès est enlevé à l'aide d'une lame docteur. Celle-ci permet l'uniformisation de la couche d'encre sur toute la largeur du cylindre et conduit à une meilleure distribution de l'encre sur la plaque d'impression. Par la suite, l'encre est transférée 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.



**FIGURE 1.5 Schéma d'une presse flexographique (31).**

#### 1.4.2.2 Composition et mode de séchage des encres à base d'eau.

Contrairement aux encres traditionnelles à base d'huile dont le véhicule est une huile minérale ou végétale, l'eau constitue le véhicule des encres flexographiques. En plus du véhicule aqueux, les encres flexographiques renferment des résines aqueuses et des additifs (40-42). Le tableau 1.1 compare des compositions typiques d'encres flexographiques à base d'eau et d'encres offset à base d'huile (41).

Les amines servent à neutraliser les groupements acides de la résine produisant des sels solubles dans le milieu aqueux. Des cires et des silicones sont également employés pour améliorer la résistance à l'arrachage et le coefficient de friction alors que des antimousses et des surfactants diminuent la tension de surface et améliorent ainsi le mouillage de l'encre. L'emploi de biocides et fongicides évitent la putréfaction de l'encre (40,43).

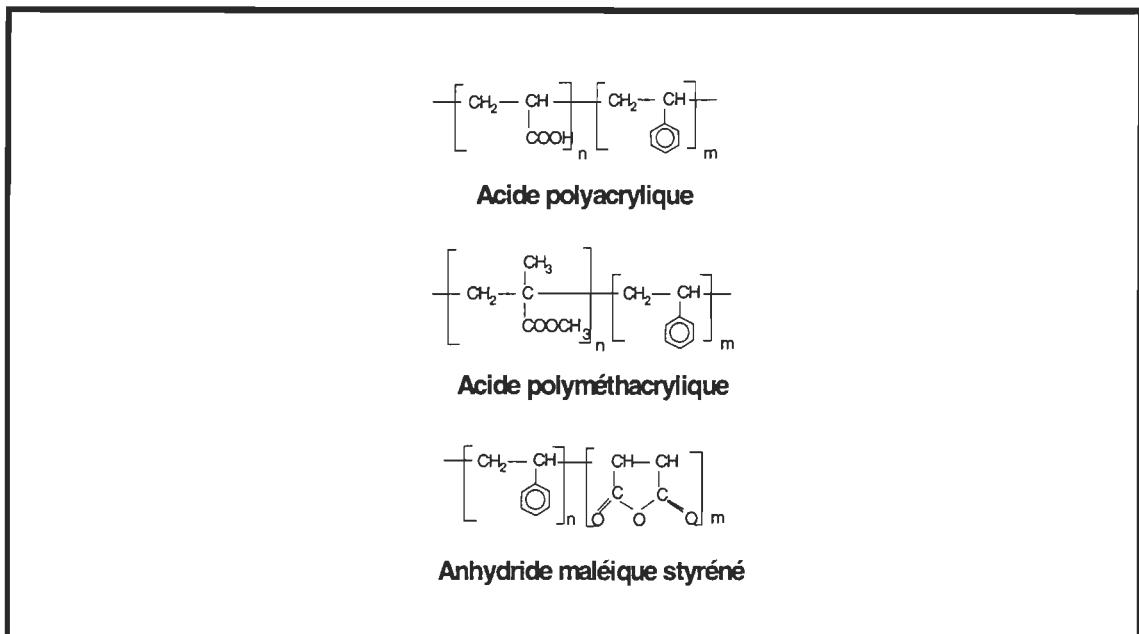
Les encres flexographiques utilisées pour l'impression du papier journal contiennent généralement des résines liantes solubles en milieu alcalin (40-42). On retrouve principalement des copolymères du type acide acrylique/méthacrylique styréné (44), ainsi que les anhydrides maléiques styrénés (40). La figure 1.6 illustre les structures chimiques de ces résines.

**TABLEAU 1.1 Composition typique d'une encre flexographique à base d'eau noire et de couleur et d'une encre offset (41).**

Constituant	Encre flexo noire (% en poids)	Encre flexo couleur (% en poids)	Encre offset noire (% en poids)
Eau	65-77	65-80	
Huile minérale ou végétale			55-80
Liant			
Résine acrylique	9-12	5-8	
Résine alkyle			0-15
Amines organiques	0,1-0,3	0,1-0,3	
Pigment	12-16	12-20	16-20
Additifs	2-10	2-10	2-6

Ces résines acryliques polymérisées agissent comme des polyélectrolytes faibles et s'ionisent en milieu fortement alcalin. La solubilité de ces résines dans l'eau étant fortement influencée par le pH forme le principe fondamental de l'impression flexographique mais s'avère également la principale cause des difficultés de désenrage associés aux encres à base d'eau.

Lors de la préparation des encres flexographiques, le pH alcalin de l'encre est ajusté par l'addition d'ammoniaque ou d'une amine organique ce qui permet de solubiliser l'encre (45-47). Ces résines possèdent un pouvoir dispersant très élevé qui facilite l'incorporation des pigments de noir de carbone dans la phase liquide de façon à former une fine dispersion colloïdale, ce qui confère à l'encre les caractéristiques d'imprimabilité requises.



**FIGURE 1.6 Structures chimiques de quelques résines utilisées dans les encres flexographiques à base d'eau.**

Durant l'impression, l'encre est appliquée sur le papier journal et l'amine s'évapore avec une partie de l'eau. Le pH devient alors acide et les groupements carboxylates de la résine sont protonés (46) ce qui fait précipiter la résine et permet la fixation des pigments sur la surface du papier. Par la suite, on assiste au développement d'interactions physico-chimiques entre les groupements carboxyliques de la résine et les groupements hydroxyles de la cellulose et/ou avec certains groupements de la lignine contenant de l'oxygène (48,49). Il y a alors formation de liaisons solides avec la surface du papier.

#### 1.4.2.3 Les résines liantes pour encres à base d'eau.

Les agents liants se présentent sous trois formes générales selon le contenu en groupements carboxyliques et le poids moléculaires des résines. Ce sont les solutions polymériques, les émulsions et les dispersions colloïdales.

#### 1.4.2.3.1 Solutions polymériques.

Ces polymères possèdent une fonction acide permettant de les solubiliser lors d'une neutralisation avec une amine ou un alcali. Ils produisent des solutions transparentes, diluantes à l'eau et de viscosité élevée à faible concentration de solides (43,44,50). Ces résines dispersent facilement les pigments et possèdent une très bonne résolubilité mais sont peu résistants aux produits chimiques notamment aux amines. Les polymères naturels comme la caséine, les protéines et la gomme arabique ont d'abord été utilisés mais aujourd'hui, les polymères acryliques styrénés, les résines modifiées et les copolymères de l'anhydride maléique styréné sont les plus employés. Les acryliques sont d'ailleurs de plus en plus utilisés dans les encres à base d'eau, car leurs propriétés sont supérieures aux autres polymères.

Le tableau 1.2 compare les propriétés de certaines résines solubles (51). De plus, elles confèrent aux encres des caractéristiques d'imprimabilité et de lustré intéressantes. Par contre, les propriétés d'adhérence, de résistance chimique, de flexibilité et de formation du film sont inférieures à celles obtenues par les émulsions et les dispersions.

Le tableau 1.3 compare les principales propriétés des résines solubles, émulsifiées ou sous forme colloïdale (52).

#### 1.4.2.3.2 Émulsions.

Les émulsions ou latex sont des polymères à hauts poids moléculaires possédant des viscosités relativement faibles compte tenu de leurs concentrations en solide élevées (42,43,52). Ceux-ci produisent des films d'encre plus résistants au poudrage, aux alcalis et à la chaleur ainsi qu'une flexibilité, un pouvoir d'adhérence et un lustré supérieur. Leur faible viscosité permet habituellement

l'application à des concentrations de solides très élevées et un séchage rapide de l'encre. Toutefois, ces polymères sont insolubles, ne se résolubilisent pas facilement et ne mouillent pas bien les pigments lors du broyage. Le tableau 1.3 montre les propriétés des émulsions.

**TABLEAU 1.2 Propriétés des solutions polymériques (51).**

Propriété	Acrylique	Protéine	Shellac	Maléique
Arrachage humide	Bon	Mauvais	Bon	Mauvais
Poudrage	Bon	Bon	Bon	Moyen
Résistance à la chaleur	Bonne	Bonne	Mauvaise	Mauvaise
Anti-moussage	Bon	Moyen	Moyen	Moyen
Imprimabilité	Bonne	Mauvaise	Moyenne	Moyenne
Lustré	Bon	Mauvais	Mauvais	Mauvais
Séchage	Bon	Mauvais	Mauvais	Mauvais
Pouvoir de dispersion	Bon	Moyen	Moyen	Moyen
Durée de vie	Bonne	Moyenne	Moyenne	Moyenne

#### **1.4.2.3.3 Dispersions colloïdales.**

Les dispersions colloïdales ou microémulsions se situent entre les solutions et les émulsions polymériques. Les particules de résines, comprises entre 0,001 µm et 0,1 µm leur confèrent des propriétés intermédiaires (43,44,52) (Voir le tableau 1.3). Les polyuréthanes aqueux constituent des exemples typiques de cette catégorie.

Le choix d'une résine représente donc un compromis entre ces types de polymères, car aucun de ceux-ci ne permet d'obtenir toutes les propriétés désirées.

**TABLEAU 1.3 Propriétés des résines à base d'eau (52).**

	Solution	Dispersion colloïdale	Émulsion
Taille des particules	<0,001 µm	0,001-0,1 µm	>0,1 µm
Poids moléculaire	Bas	Moyen	Élevé
Viscosité	Élevée	Moyenne	Faible
Conc. en solide	Basse	Moyenne	Élevée
Pouvoir de dispersion des pigments	Bon	Moyen	Faible
Fluidité	Bonne	Moyenne	Basse
Resolubilité	Bonne	Moyenne	Faible
Séchage	Faible	Moyen	Bon
Propriétés de résistance	Moyennes	Moyennes	Bonnes

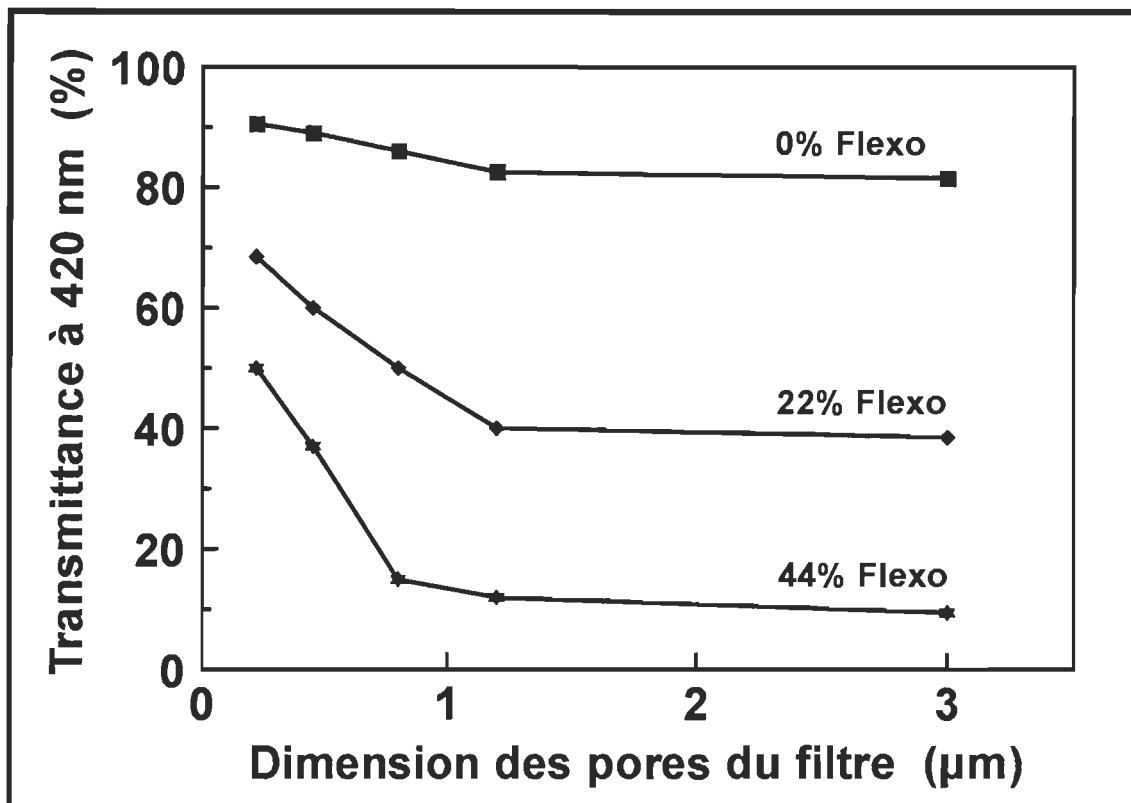
#### 1.4.3 La flottation des encres à base d'eau.

Le désencrage des vieux papiers requiert généralement l'addition de la soude caustique, car un milieu alcalin combiné à l'action thermique et mécanique du trituateur favorise le détachement de l'encre sous forme de petites particules. On croit que le rôle principal de l'agent alcalin est d'accroître le gonflement des fibres mécaniques, ce qui a pour effet de favoriser le décrochage de l'encre de la surface de la fibre. Lorsque des encres à base d'eau sont présentes dans la matière à traiter, l'augmentation du pH du côté alcalin favorise la resolubilisation de la résine liante. Les groupements carboxyliques des molécules de résine sont alors transformés sous la forme de groupements carboxylates solubles. Cette action chimique contribue à restaurer le pouvoir dispersant de la résine et à libérer l'encre sous forme de petites particules dans la phase liquide. Ce phénomène de redispersion lors du désencrage est très différent de celui des encres conventionnelles. Putz (38) a comparé la taille des particules de divers types d'encre après une trituration en milieu alcalin. Il a démontré, par analyse d'images, que la taille des particules

d'encre flexographique était nettement inférieure à celle des encres à base d'huile. En filtrant des suspensions d'encre sur des membranes micropores, il a montré que plus de 90% des particules avaient une taille inférieure à 5 µm et qu'un nombre considérable étaient inférieures à 0,2 µm.

Jarrehult *et al.* (31) ont filtré l'eau de procédé d'un stade de flottation sur une série de membranes micropores de 0,2 µm à 3 µm. Ils ont observé une baisse importante de la transmittance du filtrat lorsque les vieux journaux étaient imprimés par flexographie. Ils ont observé que la diminution de la transmittance s'amplifie lorsque la proportion de vieux journaux imprimés en flexographie augmente. La figure 1.7 montre la variation de la transmittance des filtrats de pâtes flottées en fonction des dimensions des pores des filtres micropores utilisées pour la filtration (31). La baisse importante de transmittance observée à mesure que le pourcentage de flexo augmente a été attribuée à l'augmentation de la quantité de particules d'encre colloïdales dans la suspension de pâte après la flottation.

La formation de dispersions colloïdales stables des particules d'encre, lors de la trituration, dépend essentiellement de la résine liante présente dans l'encre. En milieu alcalin, les particules d'encre possèdent des charges négatives, conféré par l'ionisation des groupements carboxyliques de la résine, qui empêche toute agglomération possible entre les particules et maintiennent la stabilité. Liphard *et al.* (53) ont attribué cette stabilité à un mécanisme de répulsion électrostérique produit par l'adsorption du liant de l'encre sur les pigments. Une couche de polymère se forme à mesure que des molécules de liants sont adsorbées sur la surface des pigments, résultant en une augmentation des forces de répulsion (effet stérique). Comme le liant est un polyélectrolyte anionique, la charge négative du pigment s'accroît et lorsque les particules s'approchent, le recouvrement des double-couches provoque une répulsion électrostatique (54). L'action de ces deux forces de répulsion contrebalance les forces attractives de van der Waals.



**FIGURE 1.7** Transmittances des filtrats de flottation sur micropores d'ouverture de pores variées (31).

Le concept de stabilité colloïdale est basé sur l'équilibre des forces de répulsion électrostatiques et des forces d'attraction de Van der Waals. Les phénomènes electrocinétique ont été étudiés depuis très longtemps et on peut consulter plusieurs références classiques sur ce sujet (55-57). Ce concept fait partie intégrante de la chimie des colloïdes dont l'apport permet d'expliquer entre autres le procédé de la flottation. Plusieurs bonnes références font la revue exhaustive de ce champ d'étude incluant plusieurs applications dont la flottation (58,59).

La faible flottabilité des encres flexographiques apparaît donc comme une conséquence du pouvoir dispersant des résines employées qui résulte en une suspension de pigments de tailles extrêmement faibles. Pour que la flottation de ces particules soit possible, il faut qu'elles soient d'abord agglomérées avant la flottation. Plusieurs études (24,60-63) ont montré que l'agglomération des

encres conventionnelles est possible par coagulation des particules avec un savon de calcium. Toutefois, Liphard *et al.* (53), Putz *et al.* (26) et Jarrehult *et al.* (31) ont montré que ce mécanisme ne fonctionne pas dans des suspensions fibreuses contenant des encres à base d'eau.

#### **1.4.4 Etat de la recherche sur le désencrage des encres à base d'eau.**

Le désencrage des encres à base d'eau a fait l'état de recherches intenses à travers le monde depuis quelques années. Plusieurs approches ont été expérimentées pour contrer l'effet néfaste de ces encres sur la blancheur de la pâte désencrée.

##### **1.4.4.1 Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par réduction du pH de la suspension.**

La neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine acrylique par la réduction du pH lors du désencrage a été étudiée par Putz *et al.* (26) et Jarrehult *et al.* (31). Putz mentionne que la baisse du pH, combinée à l'emploi de surfactants non-ioniques et anioniques permet d'augmenter la blancheur des pâtes. Il attribue ce résultat à la diminution du potentiel zéta des particules d'encre vers le point isoélectrique. A ce moment, les forces de répulsion sont plus faibles et les particules d'encre ont alors tendance à former des agglomérats plus gros. Le gain de blancheur observé proviendrait ainsi d'une plus grande extraction d'encre durant la flottation. Il est bien connu que la flottation possède une plage d'efficacité qui s'étend de 10 µm à 100 µm (24,37). Julien St-Amant et Perrin (64) ont obtenu un optimum autour de 40 µm à 50 µm. De plus, Larsson *et al.* (24) et Zabala et McCool (65) ont démontré que le procédé de flottation est fonction de la taille des particules d'encre. Lorsque les particules sont trop petites, l'efficacité de la flottation diminue, car la fréquence des collisions des particules avec les bulles d'air diminue. Ce phénomène a été

observé depuis longtemps par plusieurs chercheurs du domaine minéralurgique (66-68). Des résultats similaires ont été observés avec des encres conventionnelles à base d'huile (24,60,61). Il est donc raisonnable d'attribuer le gain de blancheur observé par réduction du pH (26,31) à un accroissement de la taille des particules d'encre flexographique.

#### **1.4.4.2 Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par addition d'ions multivalents.**

L'addition d'ions multivalents dans un milieu alcalin permet également de réduire le pouvoir de dispersion de la résine acrylique. Liphard *et al.* (53) ont indiqué que la présence d'ions calcium pourrait altérer la double-couche électrique et réduire les forces de répulsions entre les particules d'encre et aussi entre les particules et les fibres. Putz *et al.* (26) ont montré que la présence d'ions calcium est nécessaire avec l'utilisation de surfactants anioniques. Le gain de blancheur obtenue a été attribué à la formation de ponts partiels entre la bulle d'air et la particule d'encre entraînant alors l'attachement de la particule d'encre à la bulle d'air. Galland et Vernac (32) mentionnent qu'une dureté élevée de l'eau peut augmenter la blancheur de la pâte après la flottation mais qu'elle la réduit après l'épaississement ou l'hyperlavage. Ils ont attribué l'amélioration de la flottabilité à la déstabilisation de la dispersion d'encre qui provoque l'agglomération des pigments. Ils ont avancé que la baisse de blancheur pendant l'épaississement était causée par un phénomène de redéposition de l'encre sur les fibres.

#### **1.4.4.3 Neutralisation du pouvoir de dispersion de la résine par addition de polyélectrolytes cationiques et non-ioniques.**

L'emploi des polyélectrolytes cationiques constitue une autre approche possible pour neutraliser l'effet dispersant des résines acryliques. Putz *et al.*

(26) ont montré que l'ajout de certains surfactants cationiques produisait des gains de blancheur, après la flottation, supérieurs à ceux obtenus à l'aide de surfactants anioniques et non-ioniques. Liphard *et al.* (53) ont aussi rapporté des gains appréciables de blancheurs à l'aide d'un polymère cationique comme agent floculant par rapport à une formulation classique composée de savons d'acides gras. La blancheur de la pâte a été augmentée de 35% à 50% avec ce type de collecteur.

Des composés non-ioniques ont également été évalués. Bast (69) rapporte des gains appréciables de la blancheur après flottation pour des vieux journaux imprimés en flexographie. Il mentionne que leur produit, en présence de dérivés de copolymères acryliques, forme un complexe hydrophobe avec les particules de noir de carbone résultant en une amélioration de la flottabilité.

Le mécanisme d'opération de ces polymères cationiques et non-ioniques dans la flottation des encres flexographiques n'ont pas été encore étudiés. On peut toutefois avancer que leur efficacité dépend de leur capacité d'adsorption sur la surface des particules d'encre à floculer. L'adsorption dépend de leur capacité à neutraliser le pouvoir dispersant de la résine et à accroître le degré d'hydrophobicité de l'agglomérat.

Jusqu'à maintenant, les flottations en milieu neutre ou légèrement acide ainsi que celles en présence d'agents floculants n'ont pas permis d'atteindre l'objectif de blancheur requis pour la réintroduction des pâtes désencrées dans de nouvelles formulations de papiers.

Bien que ces méthodes ait été démontrées efficaces pour floculer l'encre flexographique, il semble qu'une quantité d'encre résiduelle est toujours présente dans la suspension de pâte après la flottation et que la rétention de celles-ci lors d'un épaississement résulte en une baisse considérable de la blancheur. L'étude des mécanismes de flocculation de l'encre et de la rétention

des pigments dans un matelas fibreux semblent donc primordiaux pour la compréhension et la résolution de ce problème.

#### **1.4.4.4 Systèmes de flottation en deux stades.**

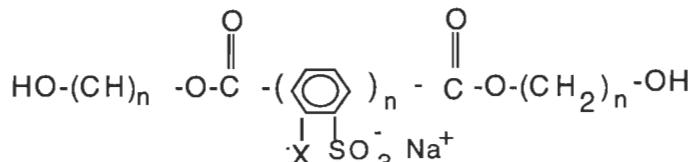
Etant donné qu'un changement de pH, que l'ajout de calcium et de collecteurs cationiques ou anioniques ne sont pas des mesures suffisamment efficaces pour contrer l'effet néfaste des encres flexographiques dans une chaîne conventionnelle de désencrage, d'autres approches plus complexes ont été proposées. Galland et Vernac (32,70) ont récemment proposé un système de flottation en deux stades pour traiter des mélanges de vieux papiers contenant des encres flexographiques et des encres à base d'huile conventionnelles. Le premier stade consiste à triturer les vieux papiers en milieu acide ou neutre pour empêcher la dispersion excessive des particules d'encre. La pâte subie ensuite une flottation à l'aide d'un agent collecteur spécifique pour ces conditions. Comme ces conditions ne sont pas favorables pour le détachement des encres à base d'huile, la pâte épaissie du premier stade est traitée dans un second stade alcalin comportant des étapes de blanchiment, de flottation et d'épaisseur. Suss *et al.* (71) ont aussi proposé un procédé de flottation en deux stades mais avec une séquence inversée soit alcaline-acide au lieu de la séquence acide-alcaline de Galland et Vernac. Bien que ces approches semblent prometteuses, elles s'avèrent toutefois beaucoup plus complexes et coûteuses par rapport aux méthodes conventionnelles normalement utilisables avec les équipements existants.

#### **1.4.4.5 Modifications des encres à base d'eau.**

Une autre approche totalement différente consiste à modifier les résines contenues dans les formulations d'encre flexographiques de façon à pouvoir les traiter plus facilement lors de l'étape de la flottation. Ackermann *et al.* (72)

rapportent que trois formulations modifiées d'encre à base d'eau ont été développées récemment en Allemagne. Ces encres sont constituées de résines cationiques solubles dans l'eau pour remplacer les résines acryliques conventionnelles. Ils ont évalué ces encres et ont obtenu des résultats satisfaisants au niveau de la flottation. Barton (73,74) a également développé des résines sulphopolyesters pour remplacer les résines acryliques. La figure 1.8 illustre une de ces nouvelles résines. Ces résines produisent des encres à base d'eau possédant des caractéristiques d'imprimabilité comparables aux encres à base d'eau conventionnelles. De plus, ces encres pourraient également mieux se comporter lors de la flottation.

Une étude coopérative impliquant un papetier, un imprimeur et un fabricant d'encre a été initiée afin de produire une encre flexographique acceptable pour l'imprimeur et pour le papetier (34). Le manufacturier d'encre a produit deux nouvelles encres flexographiques, lesquelles ont été utilisées chez un imprimeur de papier journal sur une presse commerciale. Par la suite, ces journaux ont été désencrés en usine. Les résultats n'ont cependant pas été très concluant puisque les essais ont été interrompu après moins de deux heures d'opération, car la blancheur de la pâte avait chuté de six points.



**Sulphopolyester**

**FIGURE 1.8 Schéma de quelques résines utilisées dans les encres à base d'eau.**

Malgré ces résultats décevants, la modification de l'encre demeure une avenue prometteuse pour améliorer l'efficacité de flottation des encres à base

d'eau. Hruzewicz (75) mentionne toutefois que l'incorporation d'une caractéristique de désencrabilité dans les encres à base d'eau doit prioritairement tenir compte des performances d'imprimabilité de l'encre sur le papier.

#### **1.4.4.6 Flottation à l'aide d'un surfactant agglomérateur.**

Une nouvelle approche prometteuse pour résoudre la problématique de la flottation des encres à base d'eau a récemment été proposée par Sain *et al.* (76). Leur approche consiste à diminuer la distribution de tailles des particules d'encre par trempage chimique de la pâte, suivi d'une trituration à haute température. Par la suite, un surfactant spécialement conçu pour agglomérer les petites particules d'encre dispersées dans la suspension est ajoutée à la suspension de pâte. Les particules du surfactant possèdent des groupements anioniques et non-ioniques qui leur permettent d'agglomérer les particules d'encre de tailles comparables. Par la suite, les agglomérats formés se solidifient et forment une structure solide qui peut plus facilement supporter l'action mécanique intense développée dans la cellule de flottation. De plus, la présence d'ions calcium permet de former des ponts multiples entre les particules d'encre flexographique et les particules solides du surfactant. Ces structures stables s'attachent alors aux bulles d'air qui les transportent ainsi dans la mousse.

Les observations et les conclusions tirées des diverses études rapportées précédemment découlent en grande partie de travaux exécutés sur des pâtes produites en laboratoire ou à l'aide d'unité pilote. Ces pâtes résultent habituellement de la trituration de mélanges de vieux papiers contenant des proportions variées de papiers imprimés avec des encres à base d'eau. Etant donné l'hétérogénéité inhérente des vieux papiers, la grande variété d'encres d'imprimerie et la présence des autres constituants du papier, du manque de

méthodes standard pour évaluer le traitement de la pâte, la fabrication des feuilles et l'évaluation de l'efficacité du procédé de désencrage, il est très difficile de tirer des conclusions solides basées seulement sur des simulations en laboratoire d'opérations industrielles.

La revue systématique des principaux travaux reliés au désencrage des encres flexographiques démontre que la perte de blancheur des pâtes désencrées par le procédé de flottation est attribuable à la faible efficacité du procédé de flottation et possiblement à la redéposition de ces encres sur les fibres. Les différentes conditions évaluées n'ont produit qu'une amélioration partielle de la blancheur des pâtes désencrées.

Le problème de la présence des encres à base d'eau demeure entier. En effet, bien que plusieurs de ces approches soient intéressantes, aucune solution simple et/ou économique pour neutraliser l'effet néfaste de l'agent liant lors du procédé de désencrage n'a encore été proposée. Ces travaux tiennent surtout compte de l'aspect pratique du désencrage des encres à base d'eau. Aucun de ceux-ci ne met réellement l'emphase sur l'aspect fondamental de la question. Dans presque tous les cas, il y a peu d'évidence solides pour supporter les mécanismes proposés pour expliquer les diverses observations. Afin d'élaborer une solution simple au problème des encres à base d'eau, il apparaît évident que les mécanismes régissant la flottation des encres à base d'eau doivent être étudiés.

Pour mieux comprendre les mécanismes de base régissant la flottation des encres à base d'eau, Dorris *et al.* (77), ont entrepris une étude afin d'élucider les causes de la faible efficacité de collection des savons d'acides gras envers les encres flexographiques. Ils ont principalement mis l'emphase sur l'aspect fondamental afin d'élucider les vraies causes affligeant le procédé de flottation. Ils ont expérimenté des encres flexographiques commerciales et des filtrats de pressages de pâtes désencrées contenant des encres flexo.

#### 1.4.5 Flottation d'encre flexographique modèle en absence de fibres.

Dorris *et al.* (77) ont étudié divers systèmes de complexité croissante. Tout d'abord, ils ont considéré des dispersions d'encre flexographiques sans fibres, afin de déterminer l'effet de l'encre sur l'efficacité du procédé de flottation. Ils ont examiné l'influence de certains paramètres qui affectent la déstabilisation des dispersions d'encre flexo, soit le pH et le savon d'acides gras, le type et la quantité de composés de calcium et le degré de mélange durant le conditionnement et la flottation. Ils ont également étudié la flottabilité de filtrats de pressage de différentes pâtes désencrées contenant des proportions variables d'encre flexographique. Ils ont montré que la réduction du pH de la suspension d'encre améliore la flottation (77). La diminution du pH favorise l'agglomération de l'encre causé par la protonation progressive des groupements carboxylates des molécules du polymère acrylique soluble utilisé dans la formulation de ces encres. La charge des particules d'encre est alors réduite. La diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les molécules de polymères et entre les particules de noir de carbone stabilisées favorise ainsi les interactions non-coulombiques entre les particules de noir de carbone conduisant à la formation d'agrégats d'environ 20 µm (77). Ces agrégats flottent alors plus facilement même en absence d'un agent collecteur. Ils ont déterminé que l'addition de chlorure de calcium, en milieu alcalin, favorise l'agrégation de l'encre et améliore la flottation en absence de fibres. Ces résultats corroborent les travaux de Liphard *et al.* (53) qui montrent que l'addition d'ions calcium, à une suspension d'encre flexographique, a réduit le potentiel zéta des particules de -40 mV à -20 mV. De plus, Larsson *et al.* (24,60) indiquent qu'une corrélation existe entre la flottation et le potentiel zéta pour des dispersions d'encre à base d'huile. Il est alors vraisemblable de présumer un comportement similaire pour les encres à base d'eau. Toutefois, même si l'addition d'ions calcium seul a amélioré substantiellement la flottation des encres flexographiques, les vitesses de flottation sont demeurées faibles (77). Ils ont établi que pour des systèmes sans addition de savons d'acides

gras, un faible pH ou une concentration élevée d'ions calcium, en milieu alcalin, favorisent l'agglomération des pigments de noir de carbone. Toutefois, ces conditions n'ont procuré qu'une flottation partielle de l'encre. Ils ont démontré cependant que les savons de calcium d'acides gras, utilisés en milieu alcalin, sont aussi efficaces pour les encres à base d'eau que pour les encres à base d'huile conventionnelles. Il semblerait que le même mécanisme de déstabilisation et d'hydrophobisation des particules d'encre agit dans les deux cas. Hooper *et al.* (78,79) ont expérimenté la flottabilité d'encres gravure à base d'eau de différentes couleurs. Ils ont obtenu des résultats similaires aux encres flexographiques à base d'eau, démontrant que les quatre pigments sont flottables. Leurs résultats confirment donc le rôle des ions calcium dans le mécanisme de déstabilisation des savons de calcium d'acides gras pour l'hydrophobisation des pigments d'encre.

Les travaux de Dorris *et al.* (77) et Hooper *et al.* (78,79) ont démontré que les savons de calcium d'acides gras utilisés comme agent collecteur lors de flottation en milieu alcalin sont aussi efficaces pour les encres à base d'eau que pour les encres à base d'huile pour des systèmes sans fibre. Par contre, le problème des encres à base d'eau souvent rapporté par les usines de désenrage utilisant des savons de calcium est bien réel. Etant donné que la chimie des savons de calcium fonctionne pour les encres à base d'eau dans une suspension sans fibre mais qu'elle perd son efficacité dans un vrai système fibreux, il est raisonnable d'attribuer aux fibres cette perte d'efficacité. On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer l'effet négatif des fibres. En effet, la présence des fibres peut altérer les processus d'agglomération et d'hydrophobisation et/ou le transport des agrégats particule-bulle à travers la suspension fibreuse vers la surface de la cellule où s'accumule la mousse. Dorris *et al.* (77) ont initialement suggéré que la redéposition des particules d'encre flexographiques sur les fibres pouvait en partie réduire l'efficacité de flottation de ces encres. Les conditions chimiques utilisées lors du conditionnement et de la flottation des suspensions de fibres et d'encre qui

provoquent l'agrégation de l'encre peuvent également favoriser l'adsorption de ces agglomérats sur les fibres soit pendant la flottation ou soit pendant la formation d'un matelas fibreux. Il est également possible que les fibres, de par leur structure, brisent ou empêchent la formation des agrégats d'encre durant le conditionnement ou la flottation, réduisent la taille des particules d'encre et déplacent leur distribution de tailles vers des particules trop petites pour être flottées. De plus, les fibres pourraient également atténuer l'hydrophobisation des agglomérats d'encre et ainsi empêcher leur attachement aux bulles d'air.

Comme ces propositions ne sont qu'au stade hypothétique, il s'avère essentiel d'établir leur validité. Pour ce faire, nous avons d'abord entrepris une étude des caractéristiques et des propriétés qui régissent la solubilité et la dispersibilité des solutions de résines acryliques et des encres flexographiques fabriquées à partir de ces résines et ce afin de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent la floculation des encres flexographiques. Par la suite, nous étudierons le phénomène de la redéposition de l'encre flexographique sur les fibres pour établir s'il se produit ou non pendant la flottation et/ou l'épaississement de la pâte. Nous nous attacherons à démontrer l'importance des phénomènes d'adsorption de l'encre sur les fibres et de la migration des particules d'encre flexographiques à travers des matelas fibreux. Par la suite, nous entreprendrons une étude des facteurs chimiques, physico-chimiques et hydrodynamiques qui pourraient avoir une influence sur le procédé de flottation. L'effet de certaines variables telles la consistance, le taux d'agitation et le débit d'air ont probablement un impact certain sur l'efficacité de collection des particules d'encre.

### **1.5 But et objectifs de la thèse.**

La revue de la littérature a fait ressortir la problématique de la présence des encres flexographique dans la matière à désencreer. Les pâtes produites ne rencontrent pas les propriétés optiques minimales permettant de les réintroduire

dans de nouveaux papiers. Le but de cette thèse consiste à élucider les différents mécanismes mis en jeu dans le procédé de désencrage par flottation des encres flexographiques à base d'eau afin de déterminer les causes de la perte de blancheur qui résultent de leur présence dans une suspension fibreuse.

La présente étude couvre plusieurs aspects fondamentaux et pratiques reliés à la problématique de la flottation et du lavage des encres à base d'eau. Nous désirons d'abord déterminer les propriétés et caractéristiques chimiques des résines liantes et des encres flexographiques qui régissent leur solubilité et leur dispersibilité en milieu aqueux afin de mieux comprendre les mécanismes responsables du comportement des encres flexographiques lors du désencrage des vieux papiers (Chapitre II).

Par la suite, nous allons évaluer l'importance du phénomène de redéposition des pigments d'encre à base d'eau sur les fibres durant la flottation et la formation des feuilles afin de déterminer l'importance et la possible cause de ce phénomène sur la perte de blancheur des pâtes désencrées par le procédé de flottation (Chapitre III). Nous désirons ainsi mesurer les conséquences de la rétention des particules d'encre par les fibres durant le conditionnement de la pâte dans la cellule de flottation et lors de la fabrication des feuilles requises pour évaluer la blancheur.

Puisque la présence des fibres semble interférer avec le mécanisme de flottation des encres à base d'eau, nous allons déterminer l'impact des fibres et du niveau de turbulence appliqué à une suspension fibreuse conditionnée avec de l'encre flexographique afin d'élucider le mécanisme responsable de la faible efficacité de flottation des encres à base d'eau (Chapitre IV). Nous souhaitons vérifier le rôle des fibres sur le mécanisme d'agrégation et de transport des particules d'encre. Nous voulons aussi établir l'influence des fibres sur l'action des savons de calcium d'acides gras lors du conditionnement et de la flottation des suspensions fibreuses. Pour ce faire, nous allons établir l'effet de divers

facteurs chimiques, physico-chimiques et hydrodynamiques sur l'efficacité du procédé de flottation des encres à base d'eau en présence de fibres.

Les expériences précédentes ont été effectuées à l'aide de systèmes modèles constitués de mélange de dispersions d'encre et de fibres vierges. Nous allons comparer l'aptitude à la flottation de l'encre flexographique contenue dans des suspensions fibreuses des systèmes modèles à celle de systèmes réels résultant de la trituration de vieux journaux imprimés par flexographie sous des conditions simulant l'industrie (Chapitre V). L'objectif de ce chapitre consiste à vérifier la pertinence et d'établir la validité de l'approche des systèmes modèles, utilisée pour élucider et comprendre les principes de base qui régissent la flottation de l'encre flexographique.

Finalement, nous désirons clarifier et comprendre les facteurs qui régissent l'agglomération de l'encre flexographique dans une suspension fibreuse agitées sous des conditions similaires à celles d'une cellule de flottation afin de mettre en évidence le rôle néfaste des fibres sur le mécanisme d'agrégation et de destruction des agglomérats d'encre produits résultants de l'action des savons d'acides gras (Chapitre VI).

Les objectifs spécifiques de notre étude peuvent être résumés ainsi:

- 1) Étude du phénomène de redéposition de l'encre flexographique sur les fibres,
- 2) Analyse de la rétention des particules d'encre dans les matelas fibreux,
- 3) Effet des fibres sur la flottabilité de l'encre flexographique,
- 4) Effet de la consistance, du degré d'agitation et du débit d'air dans la cellule sur l'efficacité de flottation des encres à base d'eau,

- 5) Compréhension du mécanisme de collection des particules d'encre flexographique dans une suspension de pâte,
- 6) Élucidation des facteurs physico-chimiques qui affectent le procédé de flottation des encres à base d'eau,
- 7) Comparaison à l'échelle du laboratoire de l'aptitude à la flottation de l'encre flexographique contenue dans des systèmes modèles par rapport à celle des systèmes réels.

## **CHAPITRE II**

# **CARACTÉRISATION ET DÉSTABILISATION DE RÉSINES À BASE D'EAU ET D'UNE SUSPENSION D'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE**

### **2.1 Introduction.**

Les encres flexographiques à base d'eau qui sont utilisées pour l'impression du papier journal depuis 1981 (80) gagnent peu à peu en popularité. De plus, l'introduction des encres à base d'eau est présentement considérée par l'industrie de l'impression gravure (8,81). L'imposition de nouvelles normes environnementales destinée à réduire les émissions de matières organiques volatiles dans les imprimeries est un des facteurs responsables de leur utilisation accrue. Toutefois, il s'avère que l'emploi des encres à base d'eau n'est pas sans problèmes. Le remplissage des plaques d'impression, le poussière et le maculage constituent des obstacles majeurs à une acceptation accrue du procédé flexographique par les imprimeurs de journaux (82). De plus, les encres à base d'eau dans le procédé d'impression par gravure n'ont pas encore permis d'atteindre la qualité produite par les encres conventionnelles à base de toluène. D'autre part, l'emploi de ces encres crée des problèmes importants aux désencreurs de vieux journaux. Une récente analyse a indiqué que les encres à base d'eau demeurent le type de contaminants le plus problématique, particulièrement dans le contexte actuel de fermeture des circuits d'eau des usines (83). Suite à ce problème sérieux, les papetières ont exercé des pressions à plusieurs niveaux pour freiner l'essor des encres à base d'eau dans les procédés d'impression. Les campagnes des papetières se sont avérées efficaces, car le taux de croissance des procédés

utilisant des encres à base d'eau est très modeste. En effet, l'impression flexographique ne contribue actuellement que pour environ 5 à 7% de l'impression du papier journal (84). Malgré tout, cette faible quantité d'encres flexographiques est suffisante pour créer des problèmes majeurs d'opération et une baisse marquée de la blancheur du papier.

On attribue généralement le problème de désencrabilité des encres à base d'eau à leur résine liante (31,33,38,70). L'agent liant présent dans ces encres est généralement constitué d'une résine à base d'eau de type polyacrylique. Ces polymères sont reconnus comme étant d'excellents agents dispersants (85) et sont utilisés pour produire des suspensions d'encres stables et homogènes et pour fixer les pigments à la surface du papier (30,45,46). C'est à ce pouvoir dispersant qu'on attribue en partie le problème de la flottation (31,33,38,70). Pendant l'impression, une baisse du pH provoque la déstabilisation des pigments qui se fixent alors à la surface du papier. Lors de la trituration en milieu alcalin, la résine retrouve ses propriétés dispersantes et produit une suspension de fines particules de noir de carbone stabilisée par les molécules de résines acryliques. Ces particules d'encre possèdent alors des tailles très petites ( $< 1\mu\text{m}$ ) et présentent un fort caractère hydrophile. Ces deux propriétés sont tout à fait contraires à celles requises pour la flottation. En effet, la particule d'encre doit être suffisamment hydrophobe pour former un angle de contact stable avec la bulle d'air et s'y attacher solidement (66). De plus, sa taille doit idéalement se situer entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  pour s'assurer d'une vitesse de flottation élevée (24,64).

Les caractéristiques de dispersion et de flottation de l'encre flexographique sont intimement liées aux propriétés de la résine liante faisant partie de sa formulation. Par exemple, la solubilité des polymères acryliques en milieu aqueux varie considérablement selon le pH de la solution ou en présence d'ions monovalents (86) et multivalents (87). Il est donc suggéré qu'une analyse du comportement des encres à base d'eau et de leurs résines

dans des milieux simulants les conditions de désencrage nous permettront de mieux comprendre la problématique de la flottation des encres à base d'eau.

L'objectif principal de ce chapitre consiste donc à établir les propriétés qui régissent la dispersibilité et la flottabilité des encres à base d'eau afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de flocculation et de précipitation de ces encres. Nous analyserons d'abord les caractéristiques chimiques d'une résine acrylique typique utilisée dans la formulation des encres flexographiques pour le papier journal à l'aide de diverses techniques expérimentales tel le dosage conductimétrique et la spectroscopie FTIR. Ensuite, nous étudierons par turbidimétrie le phénomène de précipitation de la résine et de l'encre sous des conditions similaires à celles que l'on rencontre lors de la flottation.

## **2.2 Méthodologie expérimentale.**

### **2.2.1 Résine acrylique.**

Pour les essais de caractérisation et nos expériences de précipitation, une résine acrylique, utilisée dans la formulation d'encres flexographiques noires pour l'impression du papier journal, a été employée. Les propriétés physiques de la résine, obtenue de Johnson Wax (88), sont présentées au tableau 2.1.

Des solutions mères standards de la résine commerciale A, à une concentration de 5000 mg/L, ont d'abord été préparées avec de l'eau déminéralisée à partir de la résine commerciale fournie par le manufacturier. Ensuite, des solutions diluées ont été préparées, à partir de ces solutions mères, avec de l'eau déminéralisée aux concentrations désirées, e.g. 100, 300, 1000, 2000, 3000 et 4000 mg/L.

**TABLEAU 2.1 Caractéristiques de la résine acrylique<sup>a</sup> (88).**

Propriété	Résine A
Aspect	Solution transparente
pH	7,6-8,1
Contenu solide	28-30%
Viscosité	200-400 cps
Valeur acide	175

<sup>a</sup> Selon le manufacturier

### 2.2.2 Dispersion d'encre.

Une encre flexographique commerciale noire, généralement employée pour l'impression du papier journal, identique à celle précédemment utilisée dans les études de flottation par Dorris et Nguyen (77), a été employée pour nos expériences de précipitation et pour les dosages conductimétriques. La composition approximative de l'encre, dont l'agent liant est une résine acrylique soluble, est présentée au tableau 2.2.

**TABLEAU 2.2 Composition de l'encre flexographique noire.**

(Pourcentage en poids)

Constituant	% <sup>a</sup>	Contenu solide <sup>b</sup>	
		Expérimental <sup>c</sup>	Manufacturier
Noir de carbone	18	59,2	54,5
Eau	67		
Organiques volatiles	1		3,0
Base organique	1		3,0
Additifs	4		12,1
Liant acrylique	9	31,3	27,3
COOH dans le liant sec	35		

<sup>a</sup> Composition fournie par le manufacturier.

<sup>b</sup> Base sèche (Encre séchée par évaporation sous vide à 45 °C).

<sup>c</sup> Analyse par thermogravimétrie.

Une solution mère d'encre flexographique à une concentration de 200 mg/L a été préparée à partir de l'encre commerciale concentrée et d'eau déminéralisée. Par la suite, des solutions diluées à une concentration de 20 mg/L ont été préparées à partir de la solution mère pour les tests de précipitation.

### **2.2.3 Caractérisation de la résine commerciale.**

Afin d'établir les propriétés et caractéristiques de la résine commerciale, nous avons utilisé trois techniques expérimentales différentes.

- 1) Le dosage conductimétrique.
- 2) La valeur acide.
- 3) La spectroscopie FTIR.

#### **2.2.3.1 Le dosage conductimétrique.**

Le dosage conductimétrique permet d'évaluer le caractère hydrophile des solutions de résines commerciales. Il a été effectué à l'aide d'une burette automatique Dosimat 635 (Metrohm, Suisse), d'un conductimètre CDM83 (Radiometer Copenhague) équipé d'une électrode à conductivité CDC type 304 (Radiometer Copenhague). Le pH a été mesuré durant le dosage à l'aide d'un pH-mètre Orion modèle 720A (Orion Research Inc., Boston) munie d'une électrode à pH Orion de type triode modèle 91-57BN (Orion Research Inc., Boston). Un échantillon de résine de 250 mL est d'abord placé dans un bêcher de 1 L auquel on ajoute 300 mL d'une solution de NaCl 0,001M. On ajuste ensuite le pH à 11 avec une solution de NaOH 0,1N. Le système est agité et maintenu sous une atmosphère d'azote durant toute la durée du dosage.

Suite au dosage, la concentration de groupements carboxylates est déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$C = \frac{(v_2 - v_1) * N * 45}{B} \quad [2.1]$$

où C: Concentration de groupements carboxylates en g COO<sup>-</sup>/g résine sèche.

v<sub>1</sub> et v<sub>2</sub>: Volumes de titrant aux points d'équivalences en mL.

N: Normalité de la solution de HCl en mole/L.

B: Poids sec de l'échantillon en mg.

### 2.2.3.2 La valeur acide.

La valeur acide de la résine commerciale a été déterminée selon la méthode ASTM D3643-83 (89). Cette méthode est définie par le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) requis pour neutraliser les groupements alcalins réactifs par gramme de la résine testée. L'addition d'un indicateur, la phénolphthaleine, permet d'évaluer le point de virage de façon assez précise. Cette méthode nous permet d'évaluer rapidement le caractère hydrophile de la résine analysée. La valeur acide est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$V . A . = \frac{A * N * 56,1}{B (100 - M)} \quad [2.2]$$

où A: Volume de KOH utilisé jusqu'au point de virage en mL.

N: Normalité de la solution de KOH.

B: Poids de l'échantillon de résine en g.

M: Taux d'humidité de l'échantillon en %.

### 2.2.3.3 La spectroscopie FTIR.

La caractérisation de la résine commerciale a également été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer Model 2000 (Perkin Elmer Corp., Beaconsfield, England) afin de déterminer la quantité approximative de groupements styrènes et acryliques contenus dans cette résine. Cette méthode sert à déterminer la proportion de groupements hydrophobes et hydrophiles et nous renseigne donc sur les propriétés de solubilité de la résine commerciale ce qu'on ne pouvait pas vérifier avec les deux autres méthodes.

La méthode est basée sur la comparaison de la surface des bandes caractéristiques du polystyrène et de l'acide polyacrylique, telle que mesurée sur les spectres individuels de chacun de ces produits, à celles de ces mêmes bandes obtenues dans la résine testée. L'acide polyacrylique d'un poids moléculaire de 50,000 et le polystyrène d'un poids moléculaire de 250,000 à 300,000 ont été utilisés pour établir la calibration. Nous avons utilisé les bandes de l'élongation aromatique ( $696\text{ cm}^{-1}$ ) pour le polystyrène et celui du groupement carboxylique ( $1736\text{ cm}^{-1}$ ) pour l'acide polycarboxylique (90).

Tous les échantillons ont été préparés et pesés précisément à l'aide d'une balance analytique. Par la suite, on obtient les spectres FTIR de chacun des produits et on détermine la surface des pics caractéristiques. Comme on retrouve ces bandes dans notre échantillon de résine à tester, on peut, en se basant sur les valeurs de calibration calculées à partir des aires des pics caractéristiques et des poids des échantillons, déterminer la quantité approximative de groupements polystyrènes et carboxyliques contenus dans l'échantillon de résine analysé.

#### **2.2.4 Essais de précipitation.**

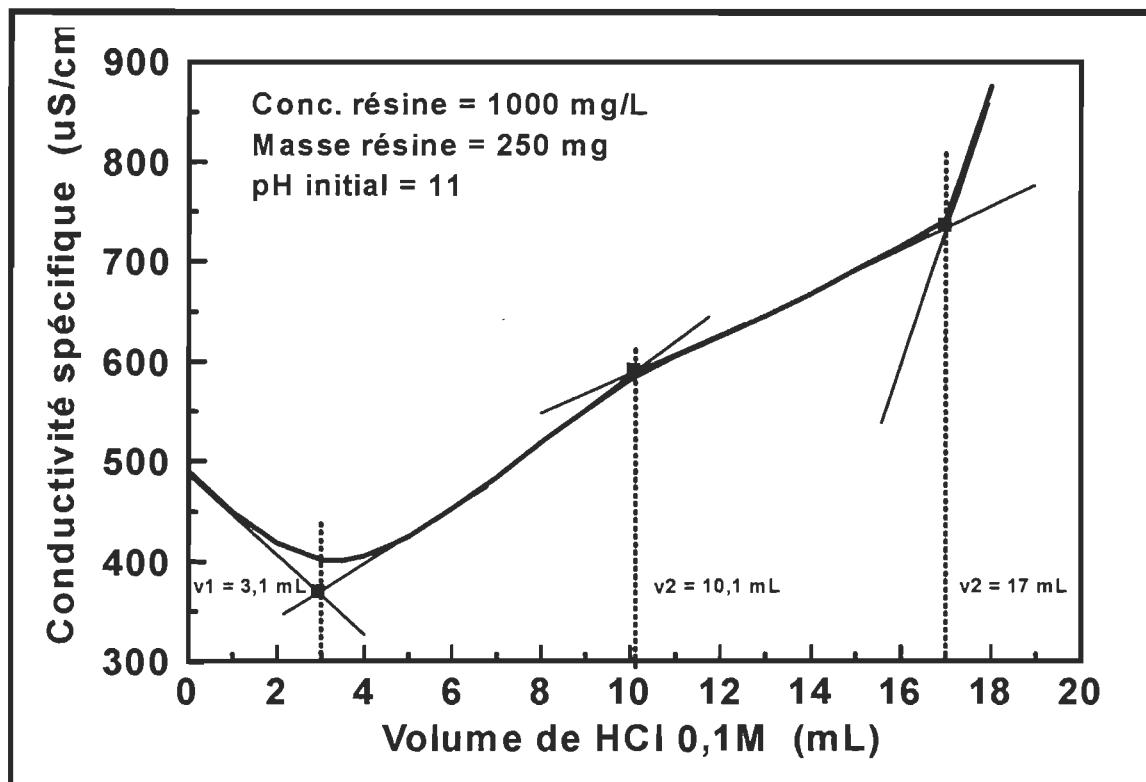
Un échantillon de 250 mL de la solution à tester (résine ou encre) est d'abord placé dans un bécher de 500 mL. Ensuite, le pH est ajusté à 11 par l'addition d'une solution standard de NaOH 1M. Puis, la solution est titrée avec une solution standard de HCl 0,1M, à la température de la pièce, soit à environ 20°C et sous agitation constante à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution de HCl a été additionnée à l'aide d'une burette de 25 mL. Après chaque addition d'un incrément de HCl, le pH après stabilisation est noté puis un échantillon de la solution est prélevé pour mesurer l'absorbance à 550 nm (30) ou la turbidité FTU à 450 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Hach DR/2000 (Hach Co. U.S.A.). L'échantillon est ensuite retourné dans la solution et le même procédé est répété jusqu'à l'obtention d'une valeur constante de l'absorbance ou de la turbidité FTU. Nous avons déterminé l'effet de la variation du pH, de la concentration de NaCl et de la concentration d'ions calcium sur la précipitation de la résine et de l'encre flexographique. Chaque dosage a été répété deux fois.

### **2.3 Résultats.**

#### **2.3.1 Caractérisation de la résine acrylique et de l'encre flexographique.**

La caractérisation de la résine acrylique et de l'encre flexographique a été effectuée selon trois méthodes différentes dans le but d'évaluer la quantité de groupements carboxyliques et styrènes contenus dans la résine acrylique utilisée comme agent liant dans l'encre flexographique.

Le dosage conductimétrique d'une solution de la résine A à 1000 mg/L est présenté à la figure 2.1. Selon cette figure, on observe trois points d'inflexions correspondant à trois volumes de HCl distincts.



**FIGURE 2.1 Dosage conductimétrique d'une solution de résine A à 1000 mg/L.**

L'addition de HCl neutralise d'abord les ions  $\text{OH}^-$  en excès (addition de NaOH avant le début du titrage afin d'élever le pH à 11). On note une diminution de la conductivité spécifique jusqu'à ce que tous ces ions soient neutralisés. On atteint alors le premier point d'inflexion ( $v_1$ ). Par la suite, la conductivité commence à augmenter tranquillement. Lors de la neutralisation des groupements carboxylates, on observe un deuxième point d'inflexion lorsque le volume ( $v_2$ ) atteint environ 10 mL puis la courbe de conductivité continue à augmenter légèrement jusqu'à l'obtention du troisième point d'inflexion ( $v_3$ ). Ces résultats semblent indiquer que le polymère analysé comporte deux groupements distincts contenant chacun un groupement carboxylate et que ceux-ci ne sont pas neutralisés en même temps. Finalement, lorsque tous les groupements carboxylates sont neutralisés, la

conductivité augmente alors beaucoup plus rapidement due à la quantité croissante d'ions  $H^+$  dans la solution. Nos résultats indiquent que la concentration de groupements carboxylates du premier groupe s'établit à 0,126 g  $COO^-$ /g de résine sèche (12,6%), celle du deuxième groupe à 0,124 g  $COO^-$ /g de résine sèche (12,4%) et la concentration totale à 0,250 g  $COO^-$ /g de résine sèche (25,0%).

La valeur acide de la résine A a été déterminée à l'aide de l'équation 2.2 et s'établit à 173,7 mg KOH/g résine ce qui correspond à 0,140 g  $COO^-$ /g de résine (14,0%). Cette valeur concorde parfaitement avec la valeur fournie par le manufacturier (175 mg KOH/g résine ou 0,141 g  $COO^-$ /g de résine (14,1%)). Toutefois, on constate que cette valeur est très inférieure à celle obtenue par dosage conductimétrique. La cause de l'écart entre les deux méthodes n'a pas été établie. Même si la valeur acide indique une valeur inférieure à celle obtenue par dosage conductimétrique, il semble que la quantité de groupements carboxyliques soit suffisante pour permettre la solubilisation complète de cette résine dans l'eau en milieu alcalin. Il faut noter que cette méthode permet d'estimer rapidement le caractère hydrophile d'une résine commerciale.

La spectroscopie FTIR permet d'évaluer la proportion de groupements carboxylates et de groupements styrènes de la résine A. Cette méthode a été utilisée pour déterminer le caractère hydrophobe de la résine ce qui n'était pas possible avec les méthodes précédentes. Les figures 2.2, 2.3 et 2.4 présentent les spectres infrarouges de l'acide polyacrylique, du polystyrène et de notre échantillon de résine A respectivement.

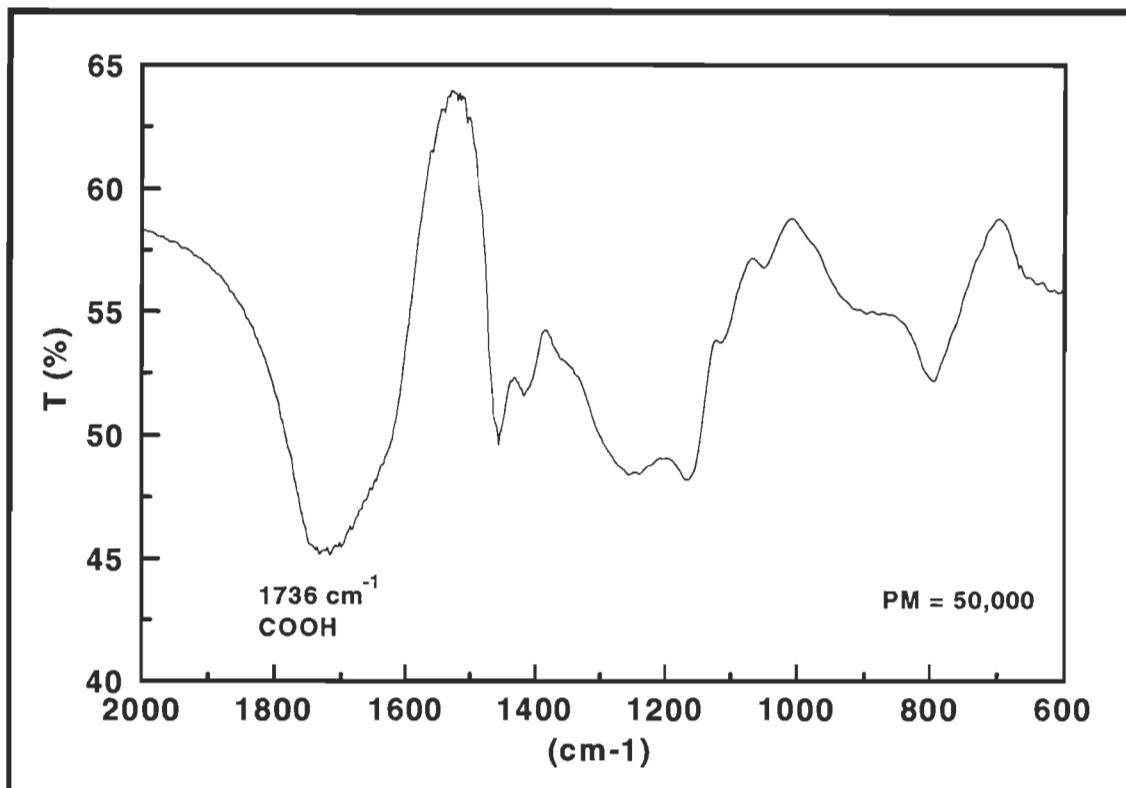


FIGURE 2.2 Spectre FTIR de l'acide polyacrylique.

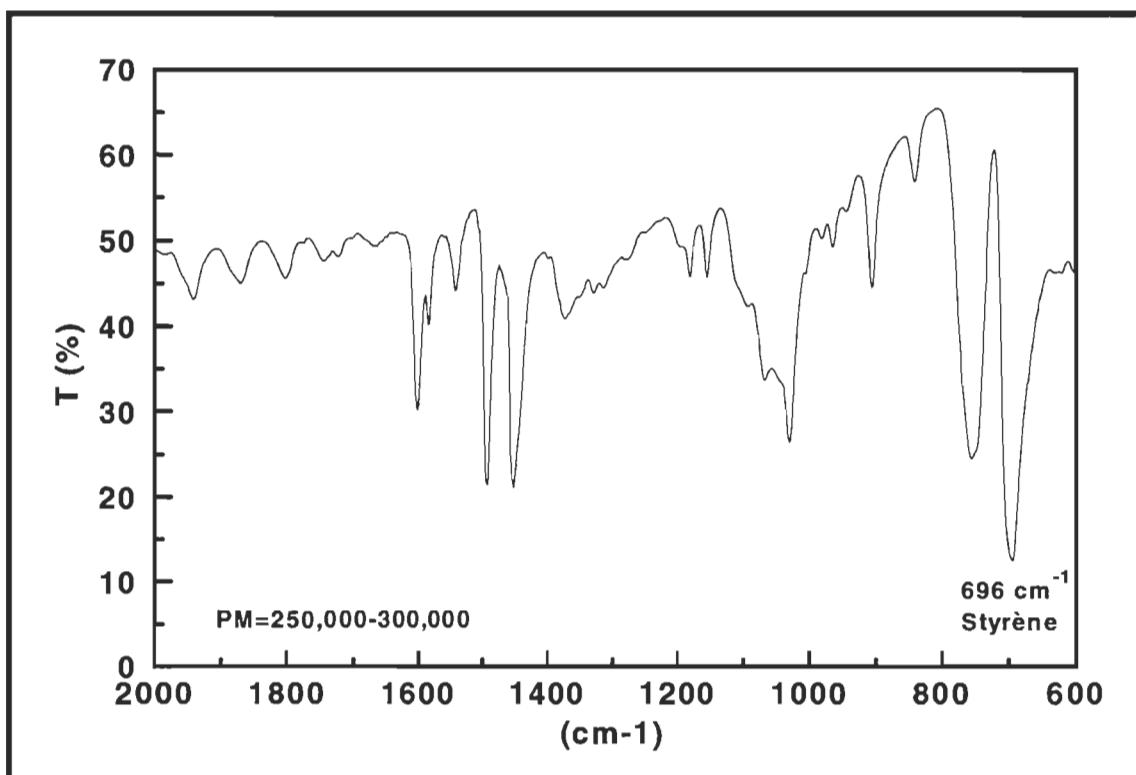
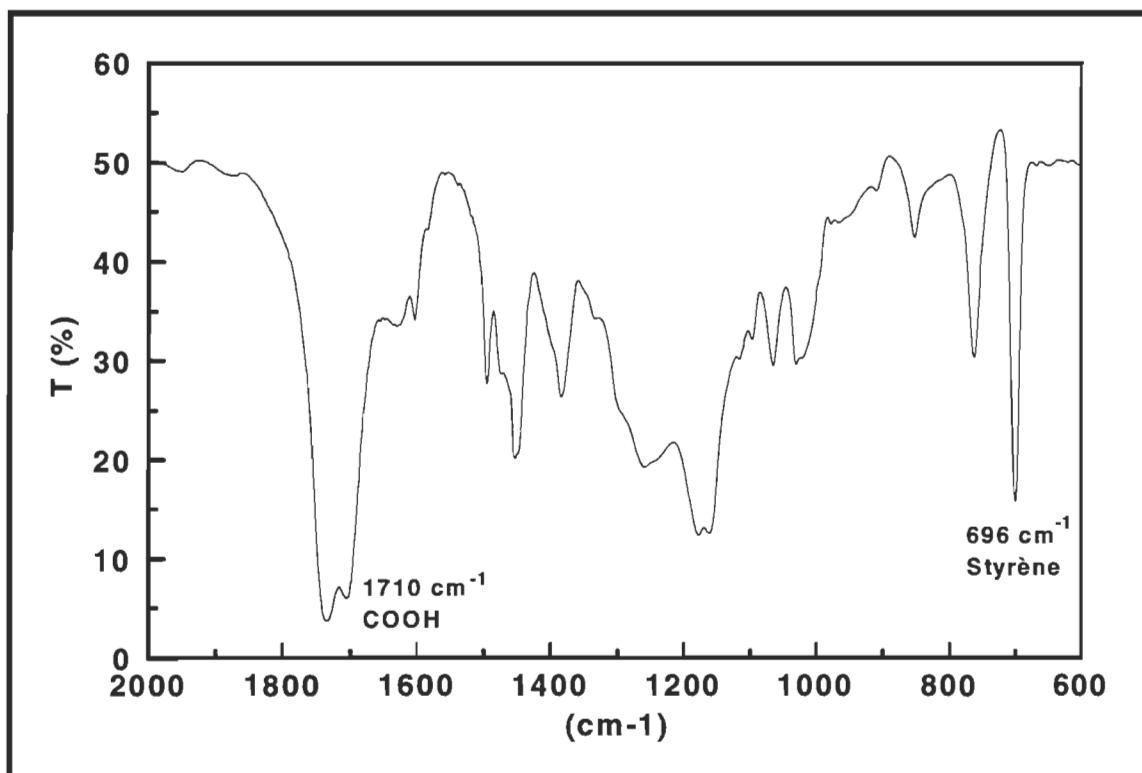


FIGURE 2.3 Spectre FTIR du polystyrène.

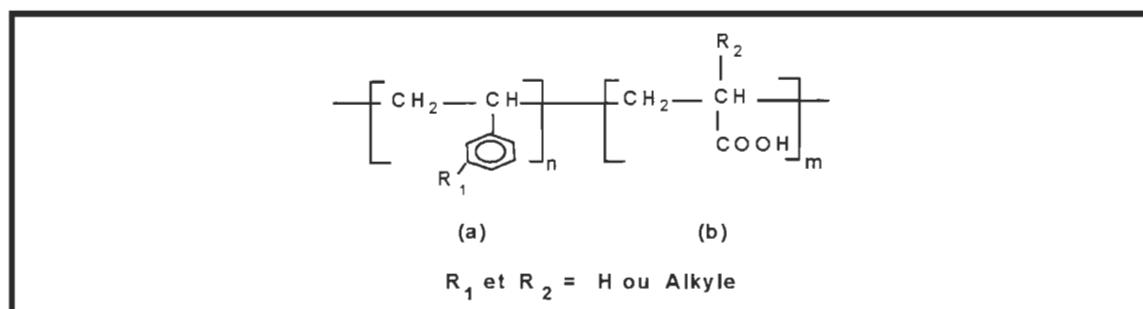


**FIGURE 2.4** Spectre FTIR de l'échantillon de résine A.

La méthodologie utilisée nous a permis de déterminer que l'échantillon de résine testé contient environ 66% de groupements styrènes et 33% de groupements carboxyliques. Toutefois, il n'a pas été possible de déterminer si les groupements carboxyliques provenaient uniquement de l'acide polyacrylique. En effet, il est difficile de séparer l'acide acrylique de l'ester, car les groupements acrylates absorbent fortement dans la région  $1776\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$  (91) et que ces deux groupements peuvent faire partie de la composition de la résine. Il est possible que la quantité totale de groupements carboxylates proviennent de la résine étudiée mais également de certains constituants présents dans cette résine tels des additifs et des agents neutralisants. On constate que la résine commerciale contient une plus grande proportion de groupements hydrophobes par rapport aux groupements hydrophiles.

Suite à cette série d'analyses, nous proposons un modèle de la molécule représentant le polymère constituant cette résine acrylique. La figure 2.5

montre la structure du monomère de base proposé. Le monomère comporte deux parties. Une première section hydrophobe (a) comporte un groupement styrène placé latéralement le long de la chaîne puis une section hydrophile (b) constituée par un groupement carboxylique. Ces deux sections peuvent comporter d'autres groupements rattachés au bloc principal (groupements  $R_1$  et  $R_2$ ) mais pour les identifier il faudrait faire des analyses plus poussées.



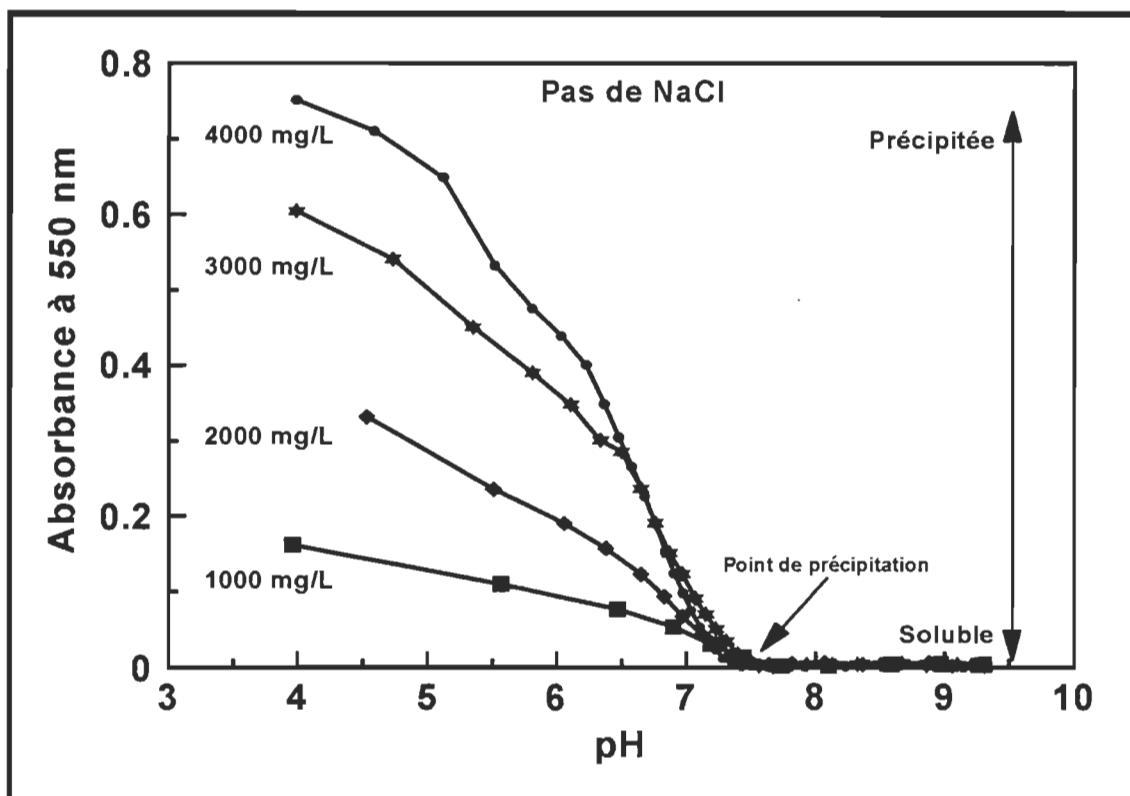
**FIGURE 2.5** Structure chimique proposée pour le monomère constituant la résine acrylique.

### **2.3.2 Précipitation de la résine.**

### **2.3.2.1 Effet du pH et de la concentration de résine.**

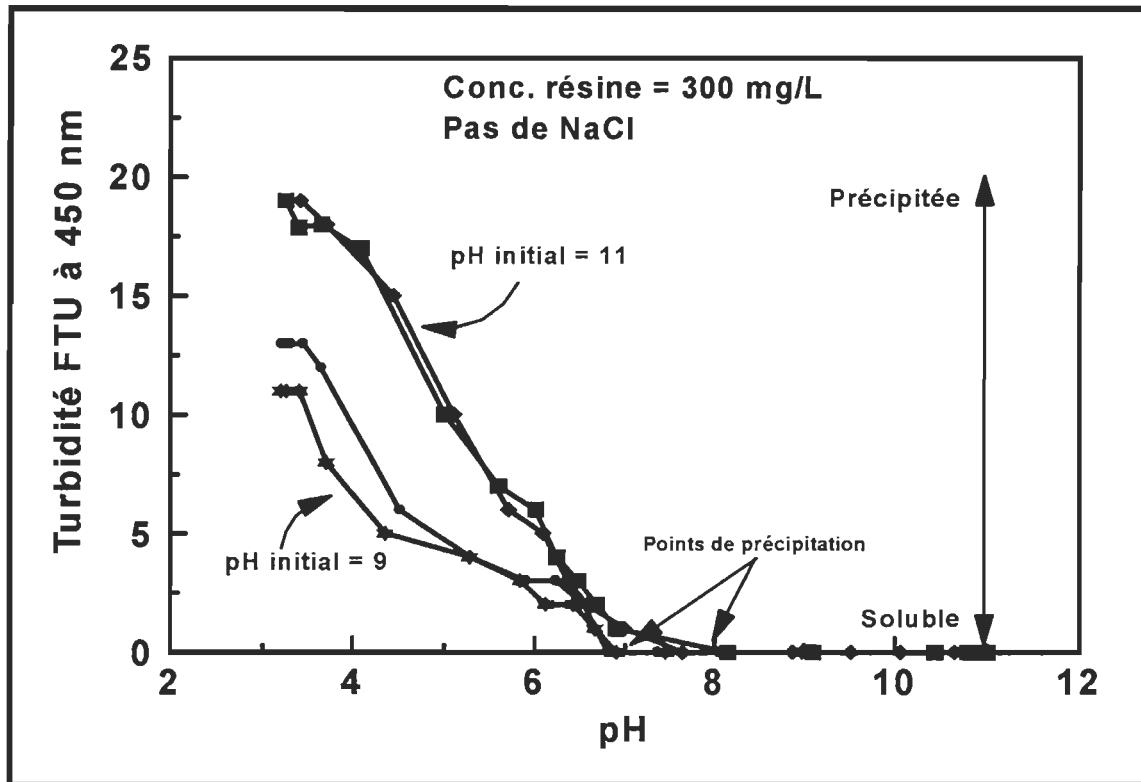
La figure 2.6 montre la variation de l'absorbance de solutions de la résine A en fonction du pH et de la concentration de résine. Lorsque la solution est placée en milieu alcalin, les valeurs d'absorbance sont nulles car la solution polymérique est claire et stable. Par contre, lorsque le pH diminue, le degré de solvatation des molécules du polymère diminue et altère l'absorption optique de la solution jusqu'à l'obtention d'absorbances élevées quand le polymère précipite (30). De plus, la précipitation de la résine augmente en fonction de la concentration de la solution lorsque le pH de la solution est inférieur au pH où commence la précipitation. Le point de précipitation de la résine varie légèrement en fonction de la concentration. Le pH de précipitation se situe entre 7,4 et 7,6 lorsque la concentration de résine varie de 4000 à 1000 mg/L.

respectivement. Cette diminution du pH de précipitation serait attribuable à la disponibilité des groupements carboxylates des molécules de résine. En effet, plus ces groupements sont disponibles aux ions  $H^+$ , plus la précipitation s'effectue à pH faible. Afin de mieux modéliser le système actuel du désencrage, nous avons effectué des tests de précipitation avec des solutions de résine de concentration comparable à celle que l'on retrouve dans une cellule de flottation durant le désencrage. Ainsi, la concentration de résine a été fixée à 300 mg/L.



**FIGURE 2.6** Effet du pH et de la concentration de la solution de résine sur la précipitation.

La figure 2.7 montre l'effet du pH sur la précipitation d'une solution de résine à 300 mg/L.

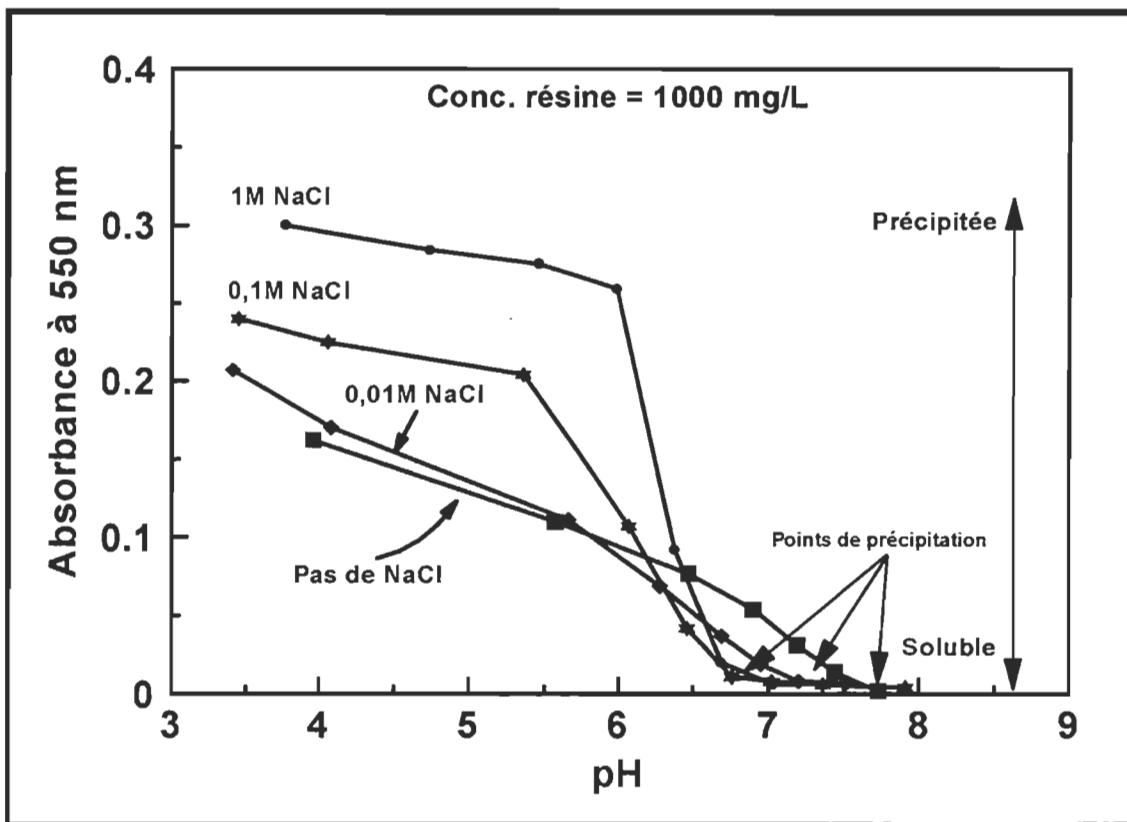


**FIGURE 2.7** Effet du pH initial de la solution de résine sur la précipitation de la résine A.

La précipitation de la résine débute à un pH compris entre 7,5 et 8,0 suivant la même tendance que précédemment. De plus, on observe que, selon le pH initial de la solution de résine, la variation de la turbidité de la solution de résine augmente pour un pH donné indiquant que l'accroissement du pH initial de la solution favorise la précipitation de la résine. Il semble donc que le pH initial de la solution affecte la précipitation de la résine.

### 2.3.2.2 Effet de la concentration de sel et du pH.

La figure 2.8 présente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de NaCl et du pH de la solution de résine.



**FIGURE 2.8** Effet de la concentration de sel et du pH sur la précipitation de la résine A.

Le pH de précipitation diminue en fonction de la concentration de sel présent dans la solution de résine. Celui-ci passe de 7,8 à environ 6,7 pour des concentrations de NaCl de 0 à 1M respectivement.

L'addition d'ions sodium engendre et favorise la précipitation du polymère causé par la diminution de la solvatation des molécules du polymère (30). Toutefois, une certaine concentration d'ions sodium est requise pour affecter la précipitation de la résine. En effet, lorsque la concentration de NaCl est inférieure à 0,01M, le niveau de précipitation demeure pratiquement la même que celle sans NaCl. Aux faibles concentrations de sel (0,01M), le polymère précipite partiellement. L'augmentation de la concentration en ions sodium favorise une augmentation du degré de dissociation des groupements carboxyliques de la résine (92).

### 2.3.2.3 Effet des ions calcium et du pH.

La figure 2.9 montre la variation de la turbidité FTU des solutions de résine A en fonction de la concentration d'ions calcium et du pH.

L'addition d'ions calcium favorise la précipitation de la résine par rapport aux essais sans ions calcium. De plus, dès que des ions calcium sont ajoutés à la solution de résine, on note une légère turbidité qui pourrait indiquer qu'une partie de la résine précipite immédiatement. Par la suite, la résine précipite rapidement jusqu'à une valeur du pH d'environ 5.

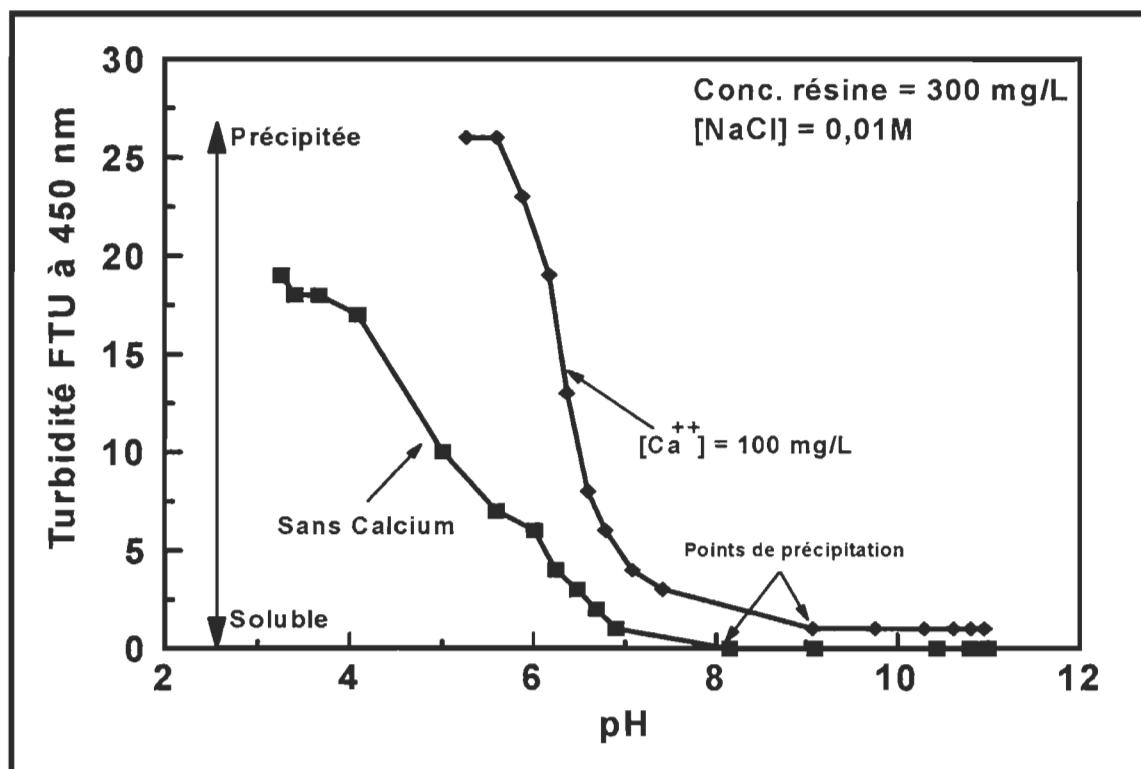


FIGURE 2.9 Effet de la concentration d'ions calcium et du pH sur la précipitation de la résine A.

### 2.3.3 Précipitation de l'encre flexographique.

#### 2.3.3.1 Effet du pH et de la concentration de sel.

La figure 2.10 montre l'effet du pH et de la concentration de NaCl sur la précipitation de l'encre flexographique à base d'eau.

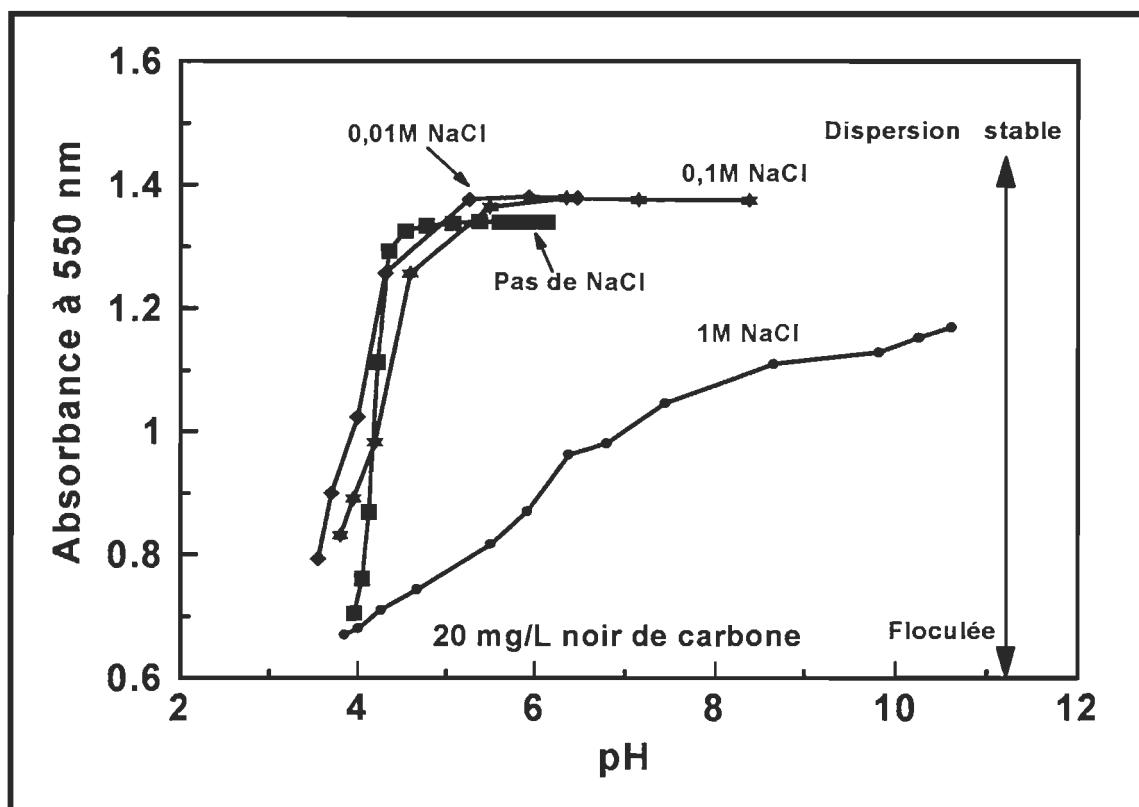


FIGURE 2.10 Effet du pH et de la concentration de NaCl sur la précipitation de l'encre flexographique.

Le comportement de l'encre flexographique en absence de sel est similaire à celui de la résine telle que présenté précédemment. En milieu alcalin, l'encre est très opaque et stable. Lorsque le pH atteint environ 4,5, la flocculation de l'encre débute et la dispersion d'encre devient plus claire. Par la suite, la dispersion d'encre a complètement floculé et les agglomérats commencent à sédimenter lorsque le pH atteint environ 4. L'addition de faibles concentrations de NaCl ne semble pas avoir d'effet important sur la

précipitation de l'encre. Le comportement de l'encre s'avère similaire lorsque les concentrations de sel demeurent faibles ( $0,01\text{M}$  à  $0,1\text{M}$ ). Par contre, lorsque la concentration de sel est élevée ( $1\text{M}$ ), la floculation de l'encre débute dès que des ions  $\text{H}^+$  sont ajoutés même si le pH de la dispersion est alcalin. Le pH de précipitation varie également en fonction de la concentration de sel ajouté. Celui-ci augmente à mesure que la concentration de sel présente dans la solution d'encre s'élève.

### 2.3.3.2 Effet des ions calcium et du pH.

La figure 2.11 présente l'effet de l'addition d'ions calcium et du pH sur la précipitation de l'encre flexographique.

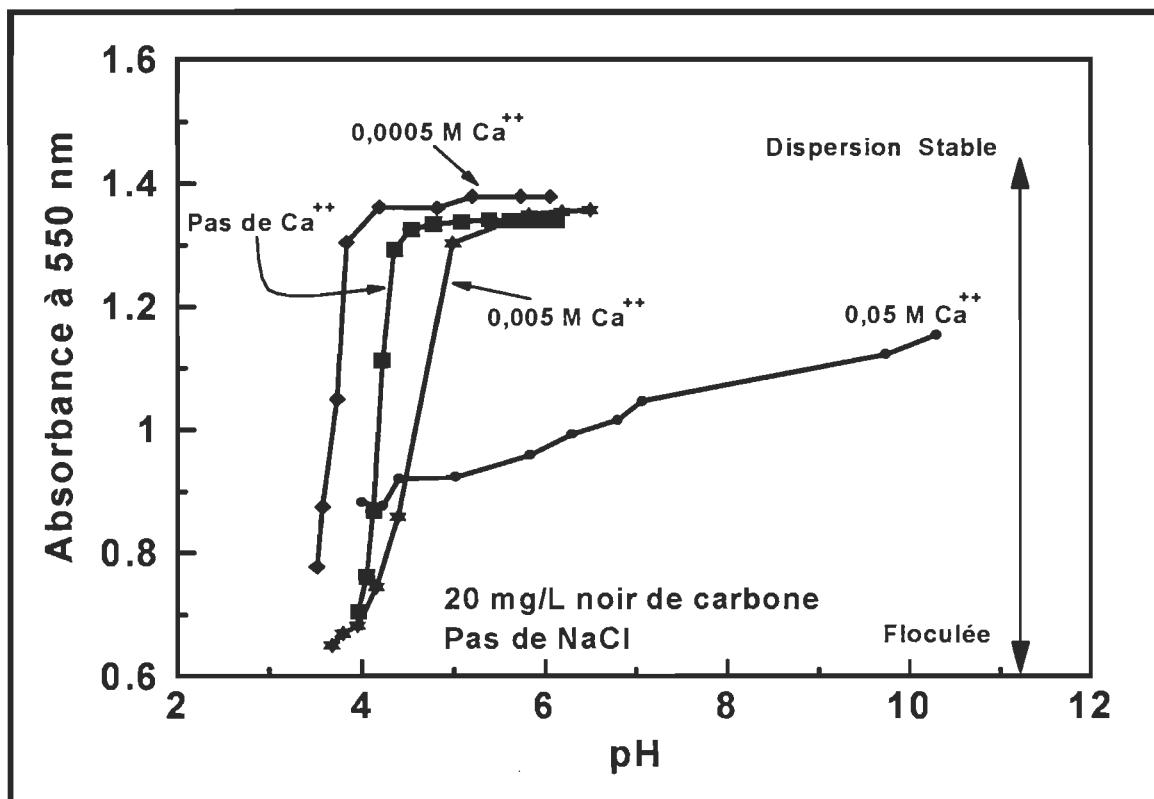


FIGURE 2.11 Effet des ions calcium et du pH sur la précipitation de l'encre flexographique.

L'impact des ions calcium est très similaire à celui des ions sodium. En présence d'une faible concentration d'ions calcium (0,0005M), la dispersion d'encre commence à floculer à un pH d'environ 4. Lorsque la concentration d'ions calcium augmente, le pH de précipitation augmente légèrement. Ainsi, la dispersion d'encre en présence de 0,005M d'ions calcium commence à floculer à un pH d'environ 4,5. De plus, la pente de la courbe dans la zone de déstabilisation rapide semble plus faible ce qui signifie que la variation du pH a un effet un peu moins important sur la précipitation de l'encre. Aux concentrations de calcium très élevées (0,05M), l'effet du pH est beaucoup moins grand sur la précipitation et la flocculation de l'encre.

Le même phénomène a été observé aux concentrations élevées de sodium (voir la figure 2.10). La courbe de déstabilisation s'abaisse beaucoup indiquant un début de flocculation immédiat engendré par la réaction instantanée des ions calcium avec les groupements carboxylates du polymère. Il est probable que les mécanismes de flocculation et de précipitation soient différents de ceux à plus faible concentration de calcium.

## 2.4 Discussion.

L'encre flexographique noire est constituée de pigments de noir de carbone, d'une résine liante acrylique et de divers additifs (tableau 2.2). Ces encres, en milieu alcalin, forment des dispersions colloïdales très stables de fines particules de noir de carbone d'un diamètre moyen d'environ 0,2 µm (77,93) attribuable à un mécanisme de stabilisation électrostatique (53). La stabilité de l'encre en milieu alcalin est conférée par la présence de la résine acrylique. Le copolymère de l'acide acrylique et du styrène, comme le montre la figure 2.5, procure à l'encre ses propriétés de formation de films et de flexibilité lors du séchage de l'encre (52,94). De plus, ce copolymère contient un certain nombre de groupements carboxyliques qui permet de solubiliser la résine dans l'eau en milieu alcalin. La solubilité des polyélectrolytes comme la résine

acrylique est contrôlée en partie par la proportion de groupements hydrophobes et hydrophiles attachés à la molécule mais d'autres facteurs tels le poids moléculaire, la conformation de la molécule et la distribution de charges affectent également le comportement de la résine. Lors de la trituration du papier en milieu alcalin, la résine est resolubilisée et disperse les pigments d'encre dans la phase liquide sous forme de petites particules hydrophiles (31,33,38,70). La stabilisation des pigments est conférée par l'ionisation des groupements carboxyliques de la résine acrylique adsorbée à la surface des pigments de noir de carbone ce qui procure alors aux pigments une charge de surface négative estimée à environ -45 mV (77). Ces charges négatives créent une barrière répulsive de nature électrostatique dont l'effet est maximal lorsque le pH est d'environ 8 (93). Il est donc clair que la prévention de la floculation ne correspond pas au critère de tailles des particules requis par le procédé de flottation mais plutôt à celui du procédé de lavage (95). Afin d'augmenter la probabilité de collisions des particules d'encre avec les bulles d'air durant la flottation, la déstabilisation des dispersions d'encre flexographique pour former des agrégats d'encre plus gros est donc essentielle.

Les résultats des essais de précipitations de la résine et de l'encre flexographique indiquent que la répulsion électrostatique entre les pigments d'encre peut être partiellement supprimée par une réduction du pH de la solution de résine (figures 2.6 et 2.7) ou de la solution d'encre (figure 2.10). En milieu alcalin, la molécule de résine se présente sous une forme plutôt linéaire, car les groupements carboxyliques sont totalement dissociées. Ces groupements étant chargés négativement engendrent alors une forte répulsion entre eux ce qui force la molécule à s'étendre et à s'étirer de façon à maintenir le niveau d'énergie le plus bas possible (85). Une réduction du pH provoque la précipitation de la résine acrylique et la déstabilisation de la solution d'encre flexographique occasionnées par la protonation successive des groupements carboxylates de la résine et la réduction de la charge de surfaces des particules. La molécule de résine prend alors une conformation plus compacte

et elle tend à se recroqueviller sur elle-même pour maintenir son niveau d'énergie le plus bas possible ce qui résulte éventuellement en la précipitation de la résine. Les groupements acides sont alors beaucoup moins polaires et par conséquents diminuent la solubilité de la résine ou de l'encre dans la phase aqueuse (30). La réduction des forces de répulsion électrostatique entre les molécules du polymère et entre les particules de noir de carbone stabilisées permet aux particules de s'approcher plus près les unes des autres dans la zone où les forces d'attractions dominent par rapport aux forces de répulsions (77) ce qui favorise l'agrégation des particules comme l'indique l'augmentation de l'absorbance et de la turbidité des solutions de résines acryliques (figures 2.6 et 2.7) et la diminution de l'absorbance des dispersions d'encre flexographique (figure 2.10).

Les solutions de résines acryliques et d'encre flexographique sont également déstabilisées par l'addition d'ions monovalents (figures 2.8 et 2.10) ou divalents (figures 2.9 et 2.11) en milieu alcalin. Nos résultats indiquent clairement que la résine et l'encre flexographique précipitent à un pH inférieur à 7,5 pour les solutions de résine et inférieur à 5 pour les solutions d'encre en présence de ces ions. Bien que la précipitation de solutions polymériques soit un phénomène compliqué, il est probable que la déstabilisation des solutions de résines ou d'encre résulte de la réaction des ions calcium (divalent) avec les groupements fonctionnels (carboxylates) de la résine acrylique et/ou d'un effet de « salting out » des ions monovalents. Dorris et Nguyen (77) et McLennan et Pelton (96) ont montré que l'encre flexographique coagule en présence d'ions calcium pour former des agrégats dont la taille dépend de la concentration d'ions calcium. Les polyélectrolytes possèdent une forte densité de charges qui réagissent avec les petits ions présents dans la phase liquide. Le rôle des électrolytes consiste à diminuer la barrière énergétique entre les particules et les molécules de façon à permettre leur approche soit par la compression de la double-couche électrique ou par la neutralisation des charges de surface des particules. La déstabilisation relève donc de l'équilibre entre les forces de

répulsion et d'attraction entre les molécules ou les particules tel que décrit par la théorie DLVO (97). Toutefois, l'hydratation et les forces de répulsion stériques causées par les interactions des molécules de résines adsorbées sur les pigments d'encre et qui ne sont pas tenus compte par la théorie DLVO doivent également jouer un rôle important dans le mécanisme de déstabilisation des solutions de résines et d'encre (77). Ikegami *et al.* (98) ont montré que la précipitation des solutions polymériques résulte de l'élimination de l'hydratation des groupements carboxylates du polymère et que cet effet dépend des conditions ioniques de la solution. L'effet des ions sur la déstabilisation (précipitation) des solutions de résines est fonction de la concentration et de la charge des ions. Nos résultats montrent que le pouvoir de précipitation des ions calcium (divalents) est environ 20 fois supérieur à celui des ions sodium (monovalents) (figures 2.8, 2.9, 2.10 et 2.11). En théorie, la concentration critique de coagulation (ccc) d'un ion divalent est 100 fois supérieure à celle d'un ion monovalent. Bien que ces résultats diffèrent sensiblement de la théorie, il demeure quand même clair que le pouvoir de précipitation des ions calcium est supérieur à celui des ions sodium.

Même si la diminution du pH ou l'augmentation de la concentration des ions sodium ou calcium en milieu alcalin favorisent la précipitation et l'agrégation des suspensions de résines ou d'encre flexographique, il a été démontré que la flottabilité de ces suspensions d'encre demeurent relativement faible et qu'il est nécessaire d'augmenter l'hydrophobisation des particules d'encre par l'addition d'un savon d'acides gras (77).

## 2.5 Conclusions.

La solubilité des solutions de résines et d'encre flexographique est fortement dépendante de la structure moléculaire de la résine utilisée dans la formulation des encres à base d'eau. Les diverses analyses effectuées nous

ont permis de proposer un modèle chimique pouvant représenter une structure possible de la molécule de résine de l'encre flexographique noire.

Les essais de précipitations de solutions de résines et d'encre flexographique montrent que la solubilité de ces solutions varie en fonction du pH et de la concentration ionique du milieu. Il s'est avéré que la réduction du pH ou l'augmentation de la concentration d'ions monovalents (sodium) et divalents (calcium) favorisent la déstabilisation et la précipitation des solutions de résines et d'encre flexographique. Les propriétés qui régissent la solubilité et la dispersibilité des encres à base d'eau contrôlent essentiellement le comportement de l'encre flexographique en milieu aqueux. Ces propriétés devront être tenues en ligne de compte pour l'étude de la redéposition et de la flottabilité des particules d'encre durant la flottation et le lavage des pâtes désencrées.

## **CHAPITRE III**

# **RÉTENTION DES ENCRÈS À BASE D'EAU DANS LES MATELAS FIBREUX**

### **3.1 Introduction.**

Les usines de désenrage utilisant le procédé de flottation éprouvent généralement beaucoup de problèmes lorsque la proportion de vieux papiers imprimés avec des encres à base d'eau devient trop élevée. Le problème majeur découle principalement d'une baisse significative de la blancheur de la pâte désencrée. Les savons de calcium d'acides gras, généralement considérés comme de bons agents collecteurs pour les encres à base d'huile, perdent leur efficacité lorsque les vieux papiers contiennent des encres flexographiques (26,31,38,53,69). On soupçonne que la résine acrylique, utilisée comme agent liant dans les formulations d'encre à base d'eau, soit responsable de la faible efficacité de flottation des encres à base d'eau. Pour l'instant du moins, il ne semble donc pas exister de solution simple et/ou économique pour neutraliser l'effet néfaste de la résine sur l'opération des usines de désenrage.

Une étude récente concernant la faible efficacité de collection des savons de calcium d'acides gras envers les encres flexographiques a été effectuée à l'aide deux encres flexographiques commerciales et de filtrats de pressages de pâtes désencrées contenant des encres flexo (77). Toute leur étude a été menée en absence de fibres. Les résultats obtenus, sans l'addition de savons

d'acides gras, montrent que l'agrégation des pigments de noir de carbone est favorisée pour de faibles valeurs du pH ou à des concentrations élevées d'ions calcium en milieu alcalin. Toutefois, ces conditions n'ont produit qu'une flottation partielle des pigments d'encre. Par contre, il a été démontré que les savons de calcium d'acides gras constituent d'aussi bons agents collecteurs pour les encres à base d'eau que pour les encres à base d'huile en milieu alcalin.

Bien que le problème des encres flexographiques ait été observé dans plusieurs usines utilisant des savons de calcium d'acides gras similaires à ceux pour lesquels Dorris *et al.* (77) ont obtenu de bons résultats pour des dispersions d'encre modèles, on peut présumer que la présence des fibres et des autres constituants des sauces de couchage peuvent interférer durant le procédé de flottation. Il est possible que la présence des fibres affecte le procédé de collection des particules d'encre. Les fibres peuvent altérer les processus d'agglomération et d'hydrophobisation ou le transport des agrégats bulle d'air-particule dans la mousse à la surface de la cellule de flottation. Dorris *et al.* (77) ont suggéré que, sous les conditions trouvées favorables pour la flottation de l'encre flexo, la présence des fibres peut entraîner la déposition des particules d'encre flexo sur les fibres. Toutefois, aucune preuve n'a été présentée pour supporter cette hypothèse.

Le phénomène de redéposition a été étudié depuis longtemps dans le domaine du textile (99-102). Cependant, très peu de travaux font mention de la redéposition dans le domaine du désencrage. L'étude de Galland et Vernac (70) a indiqué que la trituration à haute consistance ainsi qu'un temps de trituration prolongé favorisent la redéposition de l'encre flexographique. De plus, ils ont montré que même si l'augmentation de la concentration en ions calcium améliorait la flottabilité de l'encre flexographique, ces conditions accroissaient la redéposition de l'encre durant le stade d'épaississement ou de lavage. L'addition d'un agent chimique prévenant la redéposition des saletés sur les tissus, le

Carboxy Méthyle Cellulose (CMC) s'est avéré peu efficace pour les encres flexographiques.

Larsson *et al.* (103) ont réalisé une étude approfondie concernant la déposition des encres à base d'huile et des savons de calcium sur les fibres. Ils ont mélangé des dispersions d'encre à des suspensions de pâtes vierges en présence de savons de calcium et d'autres produits chimiques. Les particules d'encre non déposées ont ensuite été extraites de la suspension de pâte par lavage à l'aide d'un récipient de drainage dynamique « Dynamic Drainage Jar » (DDJ) (104). Cet appareil permet de laver la pâte sans que celle-ci puisse former un matelas fibreux sur la toile. La quantité d'encre non déposée sur les fibres a été estimée à partir de la mesure de la réflectance de feuilles standard fabriquées avec la pâte préalablement lavée. Ils ont montré que l'addition d'un surfactant non-ionique tel l'éther de polyglycol d'alkyle permettait de réduire presque entièrement la déposition d'encre sur les fibres. Ils ont expliqué ces résultats par la stabilité colloïdale du système noir de carbone-fibre.

Dans ce travail, nous avons utilisé une approche similaire à celle de Larsson *et al.* (103) pour évaluer l'importance de la redéposition de l'encre flexographique sur les fibres durant le désencrage. Une encre commerciale, dont l'étude de la flottabilité a dernièrement été présentée (77), a été conditionnée avec des fibres vierges sous diverses conditions expérimentales. Les variables expérimentales lors du conditionnement étaient analogues à celles de l'étude sur la flottabilité des encres flexographiques. La concentration de savon, le pH et la concentration d'ions calcium ont été variés de façon à modifier le degré d'agrégation des particules de noir de carbone. La pâte a ensuite été lavée avec ou sans la formation d'un matelas fibreux pour vérifier si la déposition de l'encre sur les fibres a lieu avant ou après la formation du matelas.

## 3.2 Méthodologie expérimentale.

### 3.2.1 Dispersion d'encre.

Une encre flexographique commerciale noire, généralement employée pour l'impression du papier journal, identique à celle précédemment utilisée dans les études de flottation a été utilisée pour nos expériences de déposition. La composition approximative de l'encre, dont l'agent liant est une résine acrylique soluble, est présentée au tableau 3.1.

**TABLEAU 3.1 Composition de l'encre flexographique noire  
(Pourcentage en poids)**

	%
Noir de carbone	18
Eau	67
Organiques volatiles	1
Base organique	1
Additifs	4
Liant acrylique	9
COOH dans le liant sec	35

### 3.2.2 Pâte.

La pâte thermomécanique (PTM) sous forme de feuilles de pâte humide a été obtenue d'une usine de l'est canadien. La pâte fraîche a été mélangée avec de l'eau déminéralisée à 50°C pendant 20 minutes dans un trituateur hélicoïdal à une consistance de 8%. La pâte désintégrée a ensuite été entreposée à 4°C jusqu'à son utilisation pour les expériences de déposition. Le tableau 3.2 présente les caractéristiques de la pâte thermomécanique utilisée.

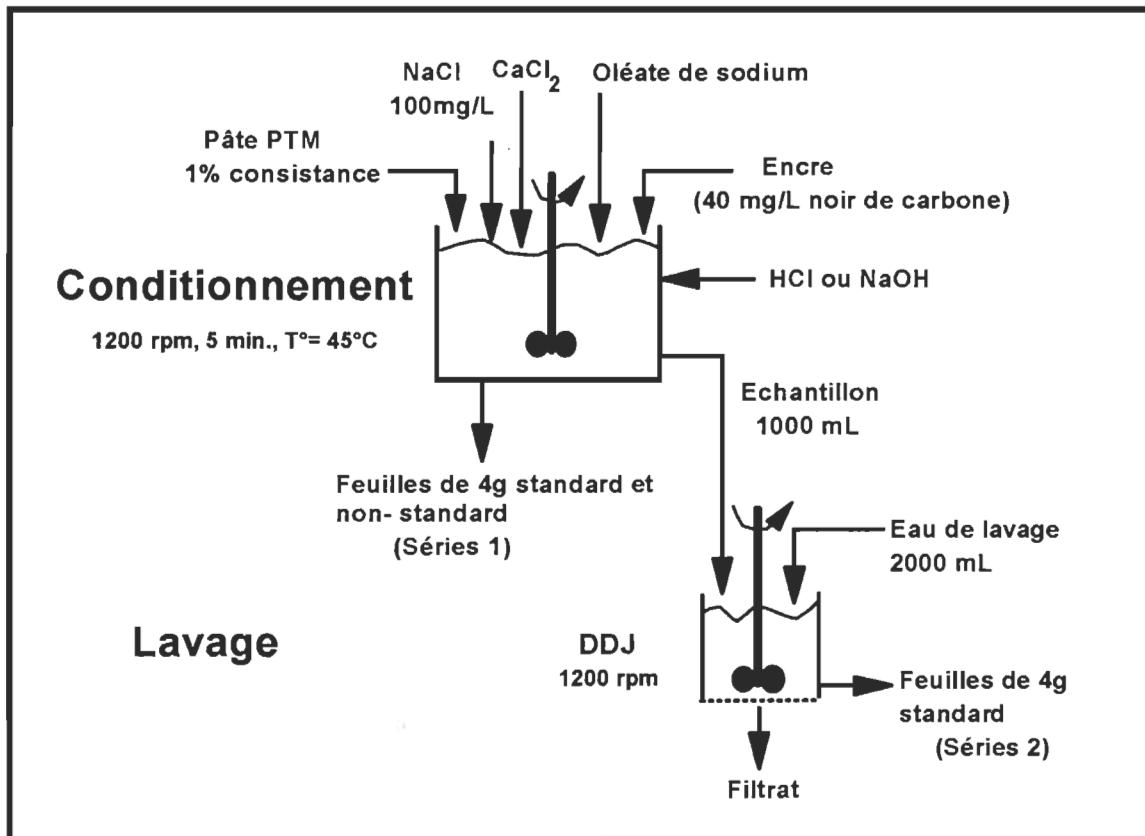
**TABLEAU 3.2 Caractéristiques de la pâte thermomécanique.**

Propriétés	Valeurs
Composition	75% Epinette/25% Sapin
Poids de base	60 g/m <sup>2</sup>
Indice d'égouttage	113 mL
Indice de déchirure	9,55 mN*m <sup>2</sup> /g
Indice d'éclatement	2,83 kPa*m <sup>2</sup> /g
Longueur de rupture	4,51 km
Longueur de fibres moyenne	1,59 mm
Blancheur ISO	61,7%
Opacité	96,8%
Coeff. diffusion	70,1

### 3.2.3 Essais de déposition.

La figure 3.1 présente un diagramme des principales étapes que comporte les expériences de déposition. Les échantillons de pâtes ont d'abord été dilués avec de l'eau déminéralisée dans un récipient thermostaté de 1L à une consistance de 1%. La température de la suspension de pâte a été maintenue à 45°C et la force ionique a été ajustée à l'aide de NaCl (100 mg/L). De l'encre flexographique concentrée a été additionnée à la pâte de façon à obtenir une concentration de noir de carbone de 40 mg/L. Une concentration similaire de pigment avait précédemment été employée lors de l'étude de la flottabilité de dispersions d'encre flexographique en absence de fibres (77). Diverses concentrations de solutions mères de chlorure de calcium et d'oléate de sodium de grade réactif ont ensuite été ajoutées à la pâte. Le pH final a été ajusté à l'aide de solutions standards de NaOH ou de HCl 1M. La suspension de pâte, d'encre et de produits chimiques a ensuite été conditionnée pendant 5 minutes en utilisant un agitateur électrique à une vitesse constante de 1200 rpm. Deux

séries d'expérimentations ont été effectuées, chacune possédant sa propre méthode de préparation de feuilles destinées à l'évaluation de la blancheur.



**FIGURE 3.1** Schéma expérimental pour le conditionnement et la filtration des pâtes lors des tests de déposition.

### 3.2.3.1 Lavage de pâtes avec formation d'un matelas fibreux (série 1).

Pour cette première série, la concentration de noir de carbone a été maintenue constante durant le conditionnement. Par contre, le pH et les concentrations de calcium et d'oléate ont été variés indépendamment selon les plages de concentrations présentées au tableau 3.3. Deux formettes standard destinées aux essais optiques (feuilles de 4g; 200 g/m<sup>2</sup>) ont ensuite été effectuées, à partir des suspensions conditionnées, à l'aide d'une formette anglaise selon la méthode standard C.5 de la norme CPPA. Le pH de la

suspension dans la formette a été ajusté à la valeur du pH de la pâte conditionnée. Deux formettes de blancheur non-standard ont également été préparées à l'aide d'une presse à pâte de 8,5 cm équipée d'un tamis de 150 mailles au pouce. Des volumes de 1L de pâtes conditionnées ont été épaissis sans dilution supplémentaire dans la presse. Le grammage des feuilles non-standard était de 705 g/m<sup>2</sup>.

**TABLEAU 3.3 Niveaux standards pour les expériences à un facteur (série 1)**

pH	4-10
[Oléate]	0-100 mg/L
[Ca <sup>++</sup> ]	0-400 mg/L

### 3.2.3.2 Lavage de pâtes sans formation d'un matelas fibreux (série 2).

Dans cette seconde série, deux feuilles standard de 4 g ont été préparées à partir des pâtes conditionnées ayant subi un stade de lavage à l'aide du « Dynamic Drainage Jar » (DDJ). Le lavage a été effectué avec un volume de 2L d'eau déminéralisée préalablement ajustée au pH des pâtes conditionnées (voir la figure 3.1). La vitesse de l'agitateur du DDJ a été fixée à 1200 rpm pour simuler les conditions de mélange prévalant non seulement durant l'étape du conditionnement mais aussi durant la flottation (77).

La concentration d'oléate a été maintenue constante à 100 mg/L pour toute cette série d'expérimentation. Un plan expérimental de type « Central Composite Design » (CCD) à deux variables indépendantes, le pH et la concentration d'ions calcium et la blancheur comme variable de réponse a été utilisée. Cinq répétitions du point central ont été effectuées. Les niveaux codés et standards des variables indépendantes pour le plan expérimental CCD sont

présentés au tableau 3.4. Les niveaux utilisés pour le pH et la concentration d'ions calcium doivent représenter des valeurs usuelles typiques rencontrées dans les usines de désencrage conventionnelles.

Les essais expérimentaux ont été divisés en deux blocs: sans addition d'encre et avec addition d'encre (40 mg/L noir de carbone), ce qui a situé le nombre d'expériences à 26. Les résultats ont ensuite été analysés à l'aide d'un programme statistique pour identifier les interactions possibles entre le pH, la concentration d'ions calcium et l'addition d'encre et déterminer une équation de régression pour la variable réponse en fonction des paramètres étudiés. L'addition d'encre a été introduite comme une variable auxiliaire (valeur 0 en absence d'encre et valeur 1 lorsque de l'encre a été ajoutée). La variable réponse a été exprimée en terme de blancheur des pâtes lavées, encrées et non encrées respectivement.

**TABLEAU 3.4      Valeurs codées et standards des variables du plan expérimental CCD (série 2)**

Essai No.	Codé		Standard	
	pH	[Ca <sup>++</sup> ] (mg/L)	pH	[Ca <sup>++</sup> ] (mg/L)
1	0	0	9	100
2	1,414	0	10.4	100
3	1	-1	10	30
4	0	0	9	100
5	0	1,414	9	200
6	-1,414	0	7.6	100
7	0	0	9	100
8	1	1	10	170
9	0	-1,414	9	0
10	0	0	9	100
11	-1	1	8	170
12	-1	-1	8	30
13	0	0	9	100

Bloc 1: 40 mg/L noir de carbone.

Bloc 2: Pas d'encre.

### 3.2.3.3 Mesure de la blancheur.

La blancheur (ISO) des feuilles standard de 4g et des feuilles non standard a été déterminée, sur les deux côtés, à l'aide d'un réflectomètre Technibrite Micro TB-1C (Technibrite Corp. New-Albany, Indiana, USA).

## 3.3 Résultats.

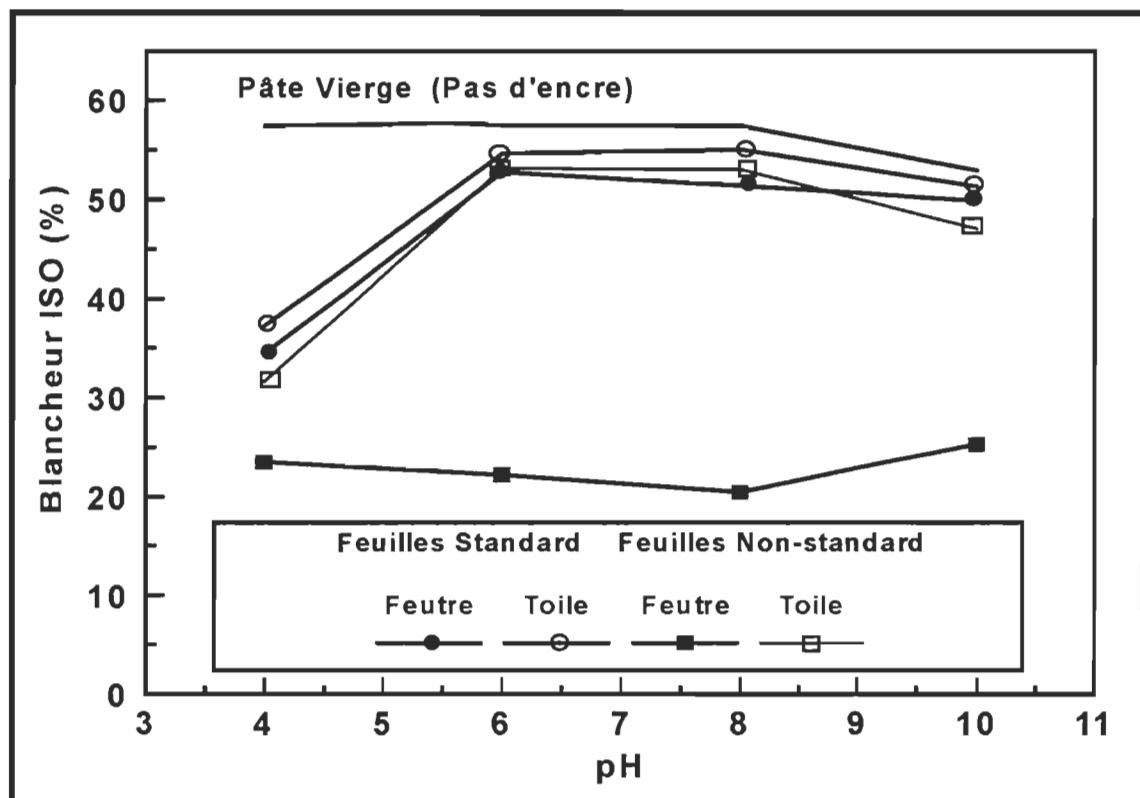
### 3.3.1 Rétention de l'encre par un matelas fibreux.

#### 3.3.1.1 Effet du pH.

La figure 3.2 illustre l'effet du pH sur la blancheur des deux côtés des feuilles standard et non-standard préparées à partir des pâtes PTM conditionnées avec et sans l'addition d'encre flexographique. L'effet bien connu du jaunissement de la pâte par l'alcali (105) produit une perte de blancheur de 4 points pour la pâte vierge lorsque le pH augmente de 8 à 10. Lorsque de l'encre est ajoutée à la pâte durant le conditionnement aux mêmes valeurs de pH, une perte supplémentaire de blancheur de 2 à 3 points est observée pour les côtés toiles des feuilles standards et de 4 à 5 points pour les côtés toiles des feuilles non-standards. L'effet de côté, qui se définit comme la différence de blancheur entre le côté toile et le côté feutre de la feuille est relativement constant pour les feuilles standards sur toute la plage de pH étudié. Toutefois, la blancheur du côté feutre des feuilles non-standard est très faible pour toute la plage de pH étudié, résultant d'un effet de côté qui varie selon la valeur du pH.

Il a précédemment été démontré (77) que les encres flexographiques, dans une suspension libre de fibres, d'ions calcium et de savon d'acides gras, ne flottaient pas sous des conditions faiblement acides ou alcalines parce que les particules de noir de carbone étaient trop finement dispersées. Toutefois, la flottabilité a augmenté nettement lorsque le pouvoir de dispersion des résines acryliques a été progressivement neutralisé par la diminution du pH. Une

importante agrégation a été observée à un pH de 3. On peut noter à la figure 3.2, que les conditions de pH qui favorisaient l'agrégation et un bon taux de flottation, causent une diminution importante de la blancheur des deux côtés des deux types de feuilles.



**FIGURE 3.2 Effet du pH sur la blancheur des feuilles standards et non standards.**

Toutefois, la rétention du noir de carbone est très faible, dans les feuilles standards, lorsque les particules sont finement dispersées, soit en milieu faiblement acide ou alcalin. Le procédé de fabrication des feuilles standards permet donc de laver et d'extraire efficacement les particules. Par contre, la très faible blancheur du côté feutre des feuilles non standard que l'on observe même si l'encre est finement dispersée, indique que la migration des fines vers le bas de la feuille durant la formation de l'épais matelas fibreux combiné au colmatage partiel possible du tamis, a produit une accumulation et la rétention

des fines particules dispersées dans les quelques premières couches du matelas fibreux.

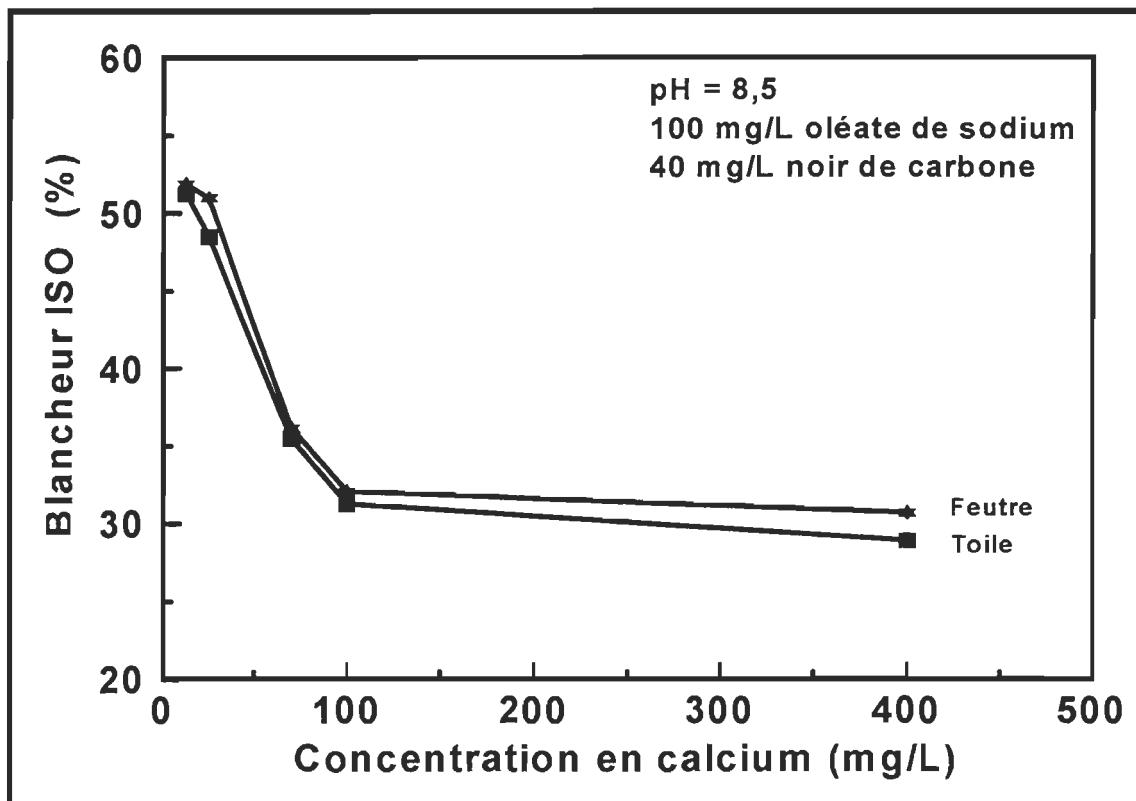
L'important noircissement de la pâte aux faibles valeurs de pH peut donc être causée par la rétention des agglomérats d'encre dans la feuille ou par l'adsorption de ces agglomérats sur les fibres durant le conditionnement. Nos expériences n'ont cependant pas permis de discerner clairement ces deux mécanismes.

### **3.3.1.2 Effet des ions calcium et oléate.**

La flottabilité des dispersions d'encre flexographique alcalines, en absence de fibres, augmente de façon importante lorsque des ions calcium et de l'oléate de sodium sont ajoutés dans la suspension jusqu'à concurrence d'une concentration en calcium d'environ 100 mg/L (77). Le mécanisme d'action proposé assume que les ions calciums neutralisent partiellement la charge électrostatique des particules de noir de carbone et que les savons de calcium d'acides gras sont ensuite précipités sur les particules d'encre agglomérées pour les rendre encore plus hydrophobes.

Afin de déterminer si ces conditions pouvaient entraîner le noircissement significatif des fibres durant la formation des feuilles standards, des fibres PTM ont été conditionnées à un pH constant de 8,5 avec une concentration constante d'encre (40 mg/L). Les concentrations d'oléate et de calcium ont alors été variées indépendamment.

La figure 3.3 montre qu'à une concentration fixe d'oléate de 100 mg/L, la blancheur des feuilles standards diminue de façon marquée jusqu'à une concentration d'ions calcium de 100 mg/L.

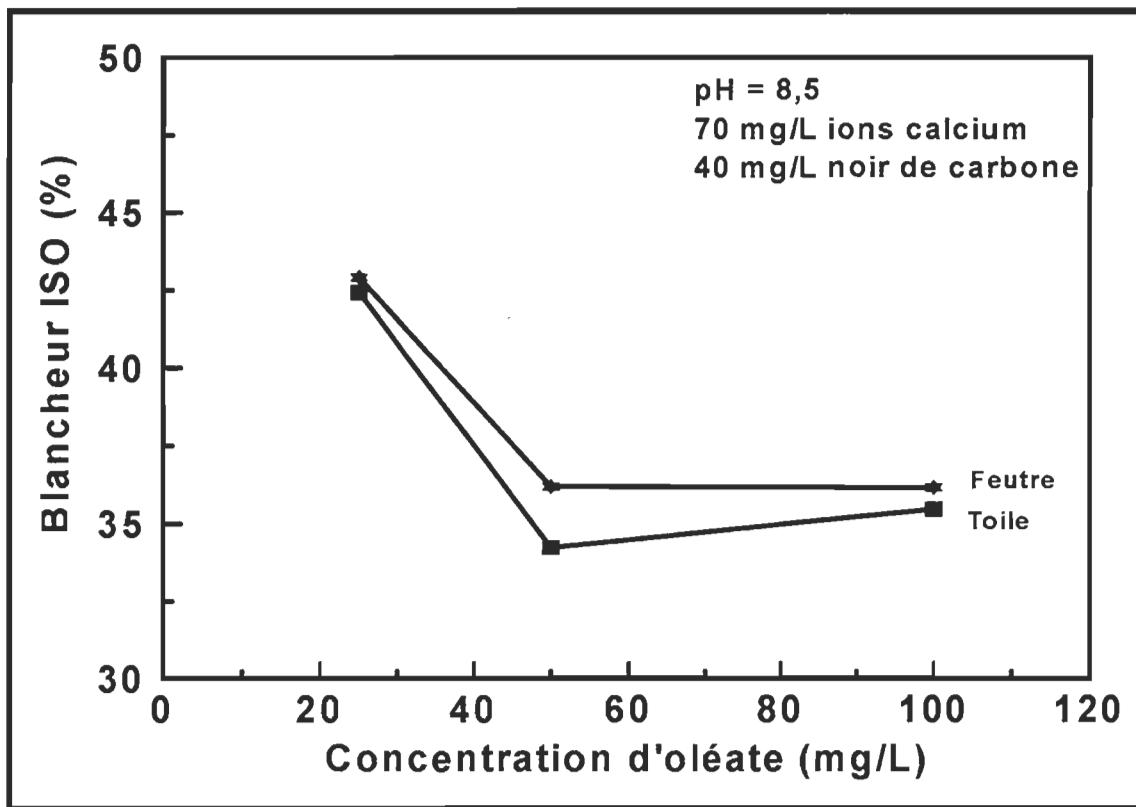


**FIGURE 3.3 Effet de la concentration d'ions calcium sur la blancheur de la pâte (feuilles standards de 4g) à pH constant.**

La figure 3.4 montre également, pour une concentration constante d'ions calcium de 70 mg/L, une baisse rapide de la blancheur jusqu'à une concentration d'oléate de 50 mg/L puis demeure constante pour toute autre addition d'oléate supplémentaire.

Les figures 3.3 et 3.4 montrent également que l'effet de côté est relativement faible et constant, indiquant que les particules d'encre adsorbées et/ou entrappées sur les fibres ou dans le matelas fibreux ne sont pas efficacement lavés durant le procédé de formation des feuilles.

L'effet des ions calcium et oléates sur le noircissement des fibres obéit à une relation inverse à celle de leur flottabilité. Les conditions menant à l'agrégation des particules d'encre et à l'amélioration de la flottation des encres flexographiques produisent donc un noircissement significatif des fibres.



**FIGURE 3.4** Effet de la concentration d'oléate de sodium sur la blancheur de la pâte (feuilles standards de 4g) à pH constant.

### 3.3.2 Lavage des pâtes sans formation d'un matelas fibreux.

Nous avons précédemment montré que la blancheur de feuilles préparées à partir de suspensions de pâtes et d'encre diminuait selon diverses conditions utilisées lors du conditionnement de l'encre flexographique avec des fibres. Toutefois, le mécanisme responsable de ce noircissement n'a pas été clairement identifié. On peut envisager que les particules d'encre sont retenues par adsorption et entrappement dans le matelas fibreux ou bien qu'elles soient déposées directement sur les fibres durant le conditionnement, avant la formation de la feuille.

Pour cette série d'expériences, la rétention de l'encre dans le matelas fibreux a été isolée de la vraie déposition sur les fibres durant le conditionnement. Pour ce faire, les suspensions conditionnées ont été préalablement lavées à l'aide d'un DDJ (i.e. lavage sans formation d'un matelas fibreux). Par la suite, des feuilles de blancheur standard ont été préparées avec ces pâtes lavées.

Les résultats du plan expérimental CCD sont présentés au tableau 3.5. Le tableau 3.6 présente les valeurs du test de Fisher ( $F$ ) pour les effets des variables et de leurs interactions sur la blancheur. Le test de Fisher mesure l'importance de chaque effet ou des interactions sur la variable dépendante. Plus la valeur du Fisher est élevée, plus l'effet de la variable ou de l'interaction considérée affecte la réponse. Les variables ont été introduites dans le modèle lorsque la valeur du Fisher était plus grande que 4,00 à un niveau de confiance de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).

L'analyse statistique des valeurs du Fisher a permis d'établir une équation du deuxième ordre pour la variable dépendante (Blancheur ISO) expliquant l'effet des paramètres indépendants (pH, concentration de calcium et addition d'encre) ainsi que leurs interactions sur la blancheur de la pâte. Les coefficients de régression sont présentés au tableau 3.6.

Le modèle s'ajuste aux données expérimentales à un niveau de confiance de 92% ( $R^2$ ). Ce résultat indique que les variables indépendantes choisies dans le modèle (spécialement le pH et la concentration de calcium) expliquent, pour une très large part, la variation de la blancheur observée pour ce plan expérimental. La variable auxiliaire (encre) ne montre que très peu d'effet sur la blancheur étant donné sa faible valeur du Fisher.

**TABLEAU 3.5      Blancheurs ISO pour les feuilles standard de 4g  
(Blocs 1 et 2)**

Numéro	pH	[Ca <sup>++</sup> ] (mg/L)	Blancheur ISO Feuilles encrées (%)	Blancheur ISO Feuilles non encrées (%)
1	9	100	50,5	51,6
2	10,4	100	49,8	49,4
3	10	30	51,5	49,7
4	9	100	50,5	51,7
5	9	200	50,1	51,6
6	7,6	100	55,5	57,7
7	9	100	51,5	51,9
8	10	170	48,9	49,6
9	9	0	55,3	54,2
10	9	100	50,6	52,2
11	8	170	52,9	56,0
12	8	30	56,6	56,8
13	9	100	52,0	51,4

[Oléate] = 100 mg/L

Les figures 3.5 et 3.6 présentent les réponses de surface de l'équation de régression pour la blancheur ISO des feuilles encrées et non encrées respectivement. Si on tient compte de l'erreur expérimentale ( $\pm 1\%$  blancheur), les deux surfaces sont superposables.

La figure 3.7 illustre plus clairement la superposition des courbes de niveaux encrées et non encrées à diverses valeurs du pH et de concentrations d'ions calcium.

**TABLEAU 3.6 Coefficients de régression et valeurs des Fisher pour le plan expérimental.**

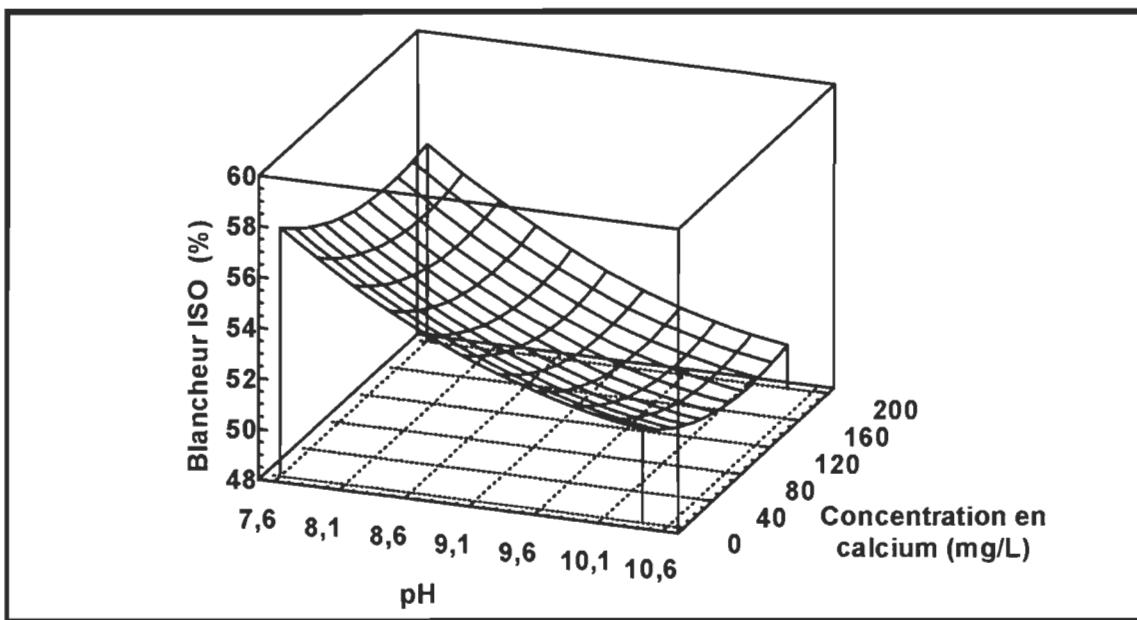
Variable dans le modèle	Fisher <sup>a</sup>	Coefficient de régression <sup>b</sup>
Constante	-----	51,69
pH	162,0	-2,65
Calcium	30,0	-1,14
Encre	3,7	-0,63
pH <sup>2</sup>	13,3	0,81
Calcium <sup>2</sup>	8,4	0,65
pHxCalcium	0,6	-----
R <sup>2</sup> = 0,92		

<sup>a</sup> Statistiquement significatif pour F>4 à  $\alpha = 0,05$ .

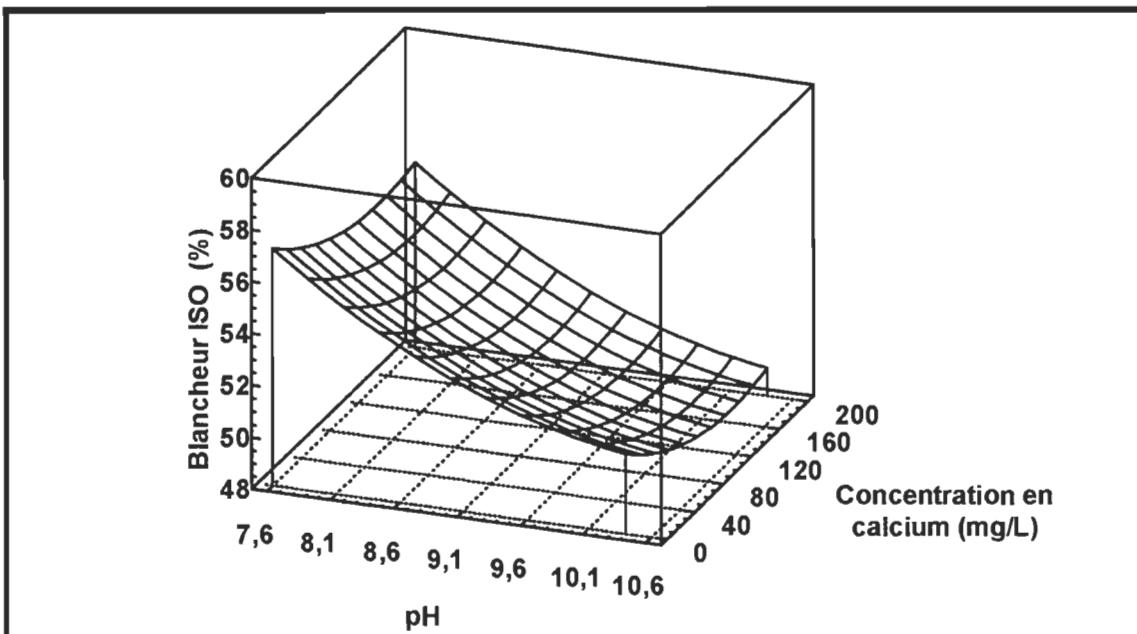
<sup>b</sup> Valeurs des coefficients pour le modèle codé.

La blancheur diminue de 4 points lorsque le pH augmente de 8 à 10. Ce résultat découle de l'effet de jaunissement alcalin de la pâte PTM. De plus, l'augmentation de la concentration en ions calcium de 0 à 100 mg/L produit une baisse supplémentaire de la blancheur de 2 points pour la plage de pH étudié.

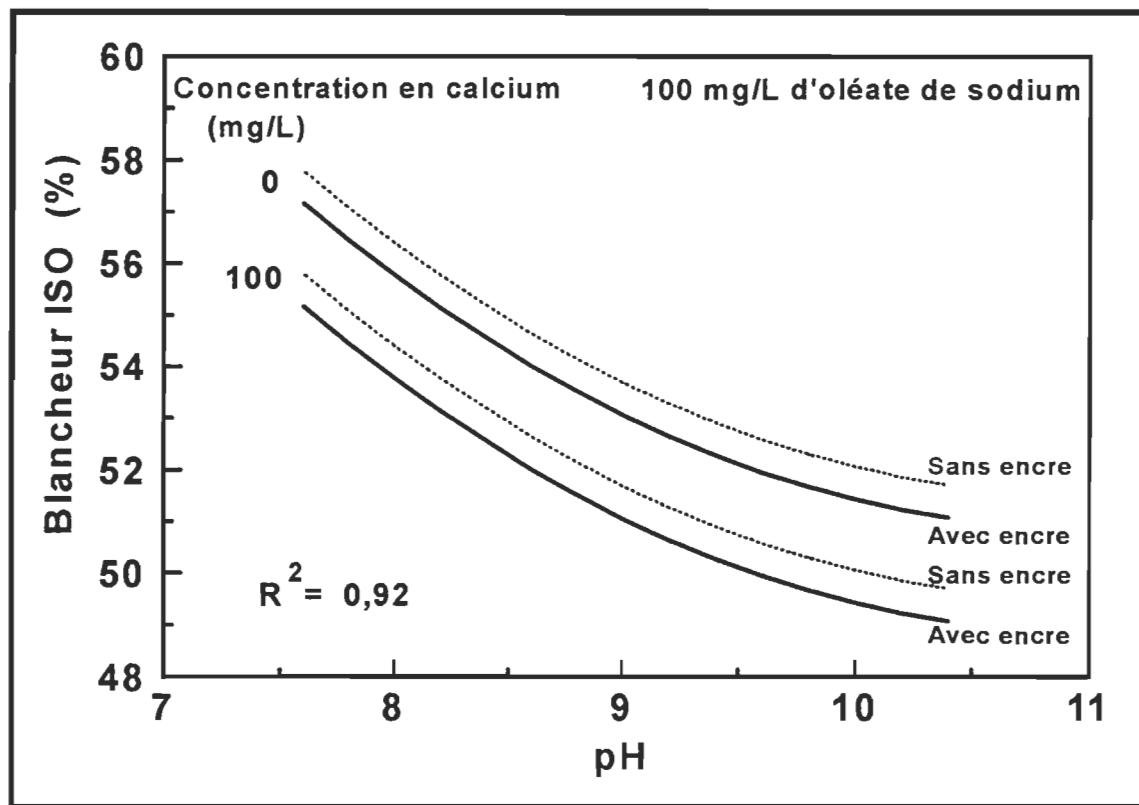
La présence d'encre durant le conditionnement de la pâte n'affecte donc pas la blancheur des feuilles. On peut alors conclure que les particules d'encre sont totalement lavables à l'aide du DDJ et que la perte de blancheur, aux valeurs élevées du pH et de la concentration de calcium, n'est pas attribuable à l'effet de noircissement de la pâte causée par l'adsorption de l'encre sur les fibres.



**FIGURE 3.5** Surface de réponse du pH et de la concentration de calcium sur la blancheur de la pâte lavée sans formation de matelas fibreux; Bloc 1: 100 mg/L d'oléate de sodium et 40 mg/L de noir de carbone.



**FIGURE 3.6** Surface de réponse du pH et de la concentration en calcium sur la blancheur de la pâte lavée sans formation de matelas fibreux; Bloc 2: 100 mg/L d'oléate de sodium et sans encre ajoutée.



**FIGURE 3.7** Effet du pH et de la concentration de calcium sur la blancheur de la pâte. Courbes superposées des blocs 1 et 2.

### 3.4 Discussion.

Les encres à base d'eau forment des dispersions colloïdales très stables en milieu alcalin. La répulsion électrostatique entre les particules de pigment peut être partiellement supprimée par la protonation de l'agent liant acrylique en diminuant le pH de la suspension ou en ajoutant des cations multivalents. Il a été démontré que l'action combinée des ions calcium en excès et des savons de calcium d'acides gras précipités, en milieu alcalin, favorisant la formation d'agrégats hydrophobiques de noir de carbone (77) et de pigments colorés (78) qui flottent à des vitesses élevées à la condition que la suspension ne contienne pas de fibres. Comme l'addition de fibres aux encres à base d'eau réduit l'efficacité de collection du savon de calcium (78), il a été suggéré que les conditions chimiques contribuant à la formation d'agrégats puissent également

favoriser l'adsorption de ces agrégats sur les fibres au détriment de leur attachement aux bulles d'air. Van de Ven (106) a montré que la déposition et l'adsorption de particules de charges minérales bien dispersées sur les fibres et les fines étaient passablement plus basse que celle des agrégats de charges minérales. Les plus grosses particules peuvent s'approcher plus près de la surface de la fibre et subissent alors un effet plus prononcé des forces colloïdales. Toutefois, sous l'effet de puissantes forces de cisaillement, ces agrégats se détachent plus facilement des fibres que les particules élémentaires.

Les résultats des expériences de lavage à l'aide du DDJ indiquent que sous des conditions de forte turbulence, durant le conditionnement et le lavage, les agrégats de particules d'encre ne sont pas fixés assez fermement aux fibres pour résister aux énormes forces de cisaillement. Ceux-ci peuvent alors être totalement extraits des pâtes tel qu'illustré à la figure 3.7 par les courbes de blancheur, avec et sans encre. Les baisses de blancheur peuvent être attribuées à l'effet de jaunissement alcalin et à la présence des ions calcium et oléate dans la suspension. Le mécanisme par lequel les ions calcium et ou l'oléate de calcium réduit la blancheur des pâtes mécaniques en milieu alcalin n'est pas bien compris mais on ne peut nier que cet effet soit significatif.

Comme les conditions d'agitation durant le conditionnement et le lavage dans le DDJ étaient similaires à celles que l'on retrouve dans une cellule de flottation agitée, on peut affirmer que l'adsorption des agrégats d'encre sur les fibres ne soit pas un phénomène suffisamment important pour empêcher la collection efficace de ces agrégats par les bulles d'air.

Bien que la déposition sur les fibres durant la flottation ne semble pas se produire, nos résultats de lavage avec formation d'un matelas fibreux indiquent une rétention significative des particules d'encre dans le matelas fibreux durant l'étape d'épaississement. En effet, les figures 3.2 à 3.4 montrent que diverses

conditions produisent un noircissement marqué des pâtes si les suspensions conditionnées d'encre et de fibres ne sont pas lavées à l'aide du DDJ avant la formation des feuilles. Ces conditions correspondent à celles trouvées favorables pour l'agglomération de l'encre et une flottation efficace en absence de fibres, soient un pH acide dans l'eau déminéralisée ou des concentrations de calcium et d'oléate dépassant 50 et 100 mg/L respectivement en milieu alcalin (77). Vu que la taille moyenne de ces agglomérats s'établit à environ 20 µm, la rétention par entrappement mécanique à l'intérieur de la structure fibreuse s'avère un mécanisme plausible (107-109). Le phénomène de micro-occlusion de l'encre dans la structure fibrillaire des fibres peut également contribuer au noircissement de la pâte (103). L'interception des agglomérats par la structure poreuse ou par les irrégularités de surface peut également être considérée comme un effet de filtration mécanique.

Si on suppose les effets de filtration comme étant les seuls éléments responsables de la rétention des encres, il s'avère que les agrégats d'encre devraient facilement être détectables par microscopie. Or, nous n'avons pas observé d'agglomérats dans les feuilles, même à une limite de détection de 10 µm. Ce résultat est en accord avec les très basses blancheurs des feuilles causées par une distribution uniforme des fines particules d'encre. Ces fines particules absorbent plus efficacement la lumière que les agglomérats (110). Toutefois, ce résultat inattendu soulève de nouvelles questions sur le rôle des fibres dans le mécanisme d'agglomération, sur la résistance des agglomérats et sur le mécanisme d'adsorption des pigments sur la surface des fibres lors de la fabrication des feuilles.

De précédents travaux ont démontré l'existence de l'agglomération de l'encre, aux faibles valeurs de pH ou à pH alcalin en présence de savons de calcium d'acides gras, lorsque des échantillons dilués de suspensions d'encre sans fibre ont été filtrés rapidement sur des membranes filtrantes (77). La taille de ces agglomérats a alors été évaluée par analyse d'images. Il n'est pas

certain que cette méthode de filtration a cristallisé la structure des agglomérats telle celle que l'on observe dans la cellule de flottation. Cependant, comme l'apparence de ces agglomérats sur le filtre correspondait à une augmentation de la flottabilité, il est vraisemblable de présumer que la structure flottante était certainement un agglomérat d'encre. Selon la théorie cinétique des collisions, il est bien connu que le taux de flottation augmente lorsque la taille des particules augmente (111). Comme ces agrégats doivent subir un niveau de cisaillement beaucoup plus élevé dans une cellule de flottation que dans un matelas fibreux, il est très surprenant que ces agrégats ne semblent pas posséder une structure assez solide pour demeurer sous forme d'agglomérats dans les pores du matelas fibreux en formation durant la fabrication des feuilles. Il est donc fort probable que la rétention des pigments dans le matelas fibreux soit causée par un mécanisme d'adsorption plutôt que par entrappement.

### 3.5 Conclusions.

Certaines conclusions concernant la redéposition de l'encre flexographique peuvent être mentionnées à partir des résultats de mesures de blancheur de pâtes lavées et non lavées préparées à l'aide de mélanges d'encre flexographique et de fibres PTM vierges conditionnées sous diverses conditions.

Les résultats des expériences de lavage de pâte à l'aide du DDJ sous des conditions d'agitation approchant celles d'une cellule de flottation ont montré que les particules d'encre ne sont pas adsorbées sur les fibres sous un régime turbulent. Cette observation semble exclure la redéposition de l'encre sur les fibres comme le mécanisme qui interfère avec la flottation des encres flexographiques.

Toutefois, la redéposition a été importante durant le processus d'épaisseur de la pâte. Ce phénomène a été identifié en préparant des

feuilles à partir des suspensions de fibres et d'encre non lavées dans le DDJ. Le degré de rétention de l'encre dans les matelas fibreux correspondait aux conditions préalablement trouvées favorables pour agglomérer les particules d'encre et améliorer leur flottation dans un système sans fibre. Cependant, ces agrégats n'ont pas été observés dans le matelas fibreux, éliminant du même coup l'entrappement mécanique des agrégats dans les pores comme mécanisme de rétention dans la feuille.

## **CHAPITRE IV**

### **FLOTTATION DE L'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE EN PRÉSENCE DE FIBRES**

#### **4.1 Introduction.**

Depuis quelques années, le taux d'utilisation des fibres recyclées ne cesse d'augmenter ce qui force les producteurs de pâtes désencrées à puiser de plus en plus profondément dans la source de vieux papiers. Bien que les fabricants canadiens aient bénéficié de sources d'approvisionnement abondantes en vieux papiers de haute qualité, ils doivent désormais composer avec des grades de vieux papiers de qualité inférieure tout en maintenant la qualité du produit fini. L'utilisation d'une matière première contenant plus de contaminants constitue alors un problème de plus en plus sérieux pour les producteurs de pâtes désencrées. Une récente analyse du marché du recyclage des vieux papiers (83) a montré que les encres à base d'eau demeurent un des contaminants les plus problématiques pour les usines de désencrage de vieux papiers, particulièrement dans le contexte actuel de fermeture des circuits d'eau. Leur présence en faibles quantités dans la matière première produit une baisse significative de la blancheur des pâtes désencrées, ce qui les rend difficilement utilisables pour la fabrication du papier journal et du papier fin. Cette perte de blancheur a été imputée à la faible flottabilité des pigments d'encre générée lors de la trituration des vieux papiers en milieu alcalin (33). Plusieurs études ont attribué ce problème aux résines liantes des encres à base d'eau, qui en milieu alcalin produisent des dispersions de très fines particules d'encre hydrophiles et qui empêchent l'agglomération de ces particules en agrégats de tailles appropriés pour la flottation (26,31,33,53). Ces

particules hydrophiles ne peuvent alors pas adhérer aux bulles d'air qui montent dans la suspension et ainsi demeurent dans la pâte. D'autres études ont montré que les savons de calcium d'acides gras, qui constituent de bons agents collecteurs pour la flottation des encres à base d'huile conventionnelles, perdent leur efficacité avec les encres à base d'eau (31,38,53).

Afin de mieux comprendre les principes de base qui régissent la flottation des encres à base d'eau, Dorris et Nguyen (77) et Hooper *et al.* (78) ont abordé ce problème en utilisant des systèmes de complexité croissante. Ils ont d'abord effectué des flottations en laboratoire de dispersions d'encre flexographiques (77) et gravures (78), sans fibres. Ils ont montré que les conditions chimiques favorisant la floculation des pigments d'encre permettent de les flotter aisément et donc que les savons de calcium d'acides gras conventionnels utilisés en milieu alcalin sont aussi efficaces pour ces encres que pour les encres à base d'huile. Hooper *et al.* (78,79), ont d'ailleurs montré que les encres gravures à base d'eau réagissent comme les encres flexographiques durant la flottation. Par contre, la flottation de suspensions d'encre, préalablement mélangées à des fibres vierges et conditionnées en présence de ces mêmes savons de calcium, a résulté en une perte de blancheur considérable des pâtes. Ces résultats indiquent que la présence des fibres interfère avec le procédé de flottation. Dorris et Nguyen (77) ont proposé que les conditions chimiques favorisant la flottation des encres à base d'eau, en absence de fibres, pouvaient promouvoir la redéposition des pigments d'encre sur les fibres durant la flottation. Toutefois, Chabot *et al.* (112) ont démontré, à partir d'expériences de lavage de pâtes avec et sans formation de matelas fibreux, que la redéposition des agrégats d'encre sur les fibres n'a pas lieu durant la flottation mais que ceux-ci sont plutôt retenus par filtration dans le matelas fibreux formé lors de la formation des feuilles. La redéposition des particules d'encre sur les fibres durant la flottation ne s'avère donc pas le mécanisme responsable de la faible flottation des agglomérats d'encre. La présence des fibres restreint non seulement l'action collectrice des savons de calcium d'acides gras lors de la

flottation des encres à base d'eau mais favorise également la rétention des particules non-flottées dans la pâte durant la formation des feuilles. Dans une étude sur la prévention de la redéposition des particules d'encre lors de l'épaississement ou du lavage des pâtes, Ben *et al.* (95) ont montré, à l'aide d'une technique de lavage de pâtes par déplacement, qu'une grande quantité de petits agrégats d'encre sont effectivement adsorbés sur la surface des fibres durant l'étape de l'épaississement de la pâte et qu'il n'a pas été possible de les déloger entièrement par déplacement. Toutefois, l'emploi d'un agent séquestrant comme l'EDTA, avant l'épaississement de la pâte, a permis d'éliminer la redéposition de l'encre. Bien que ces travaux présentent une solution potentielle au problème du noirissement des pâtes par les encres à base d'eau lors de la formation des feuilles, il n'en demeure pas moins que la flottation des pigments d'encre en présence de fibres demeurent quand même limitée.

La cause de la faible flottabilité des encres flexographique en présence de fibres n'a pas été encore établie. Différentes hypothèses sont proposées pour expliquer comment les fibres pourraient altérer le mécanisme de flottation des particules d'encre. Dorris et Nguyen (77) ont suggéré que la présence des fibres pourrait modifier le mécanisme d'agglomération et/ou d'hydrophobisation des pigments d'encre généralement attribué à l'action des savons de calcium d'acides gras et/ou altérer le mécanisme de transport des agrégats bulle-particules à travers la suspension fibreuse vers la mousse. Tomi et Bagster (113) ont effectué une revue exhaustive des travaux concernant le mécanisme d'agglomération de particules dans des systèmes agités qui indique clairement le rôle fondamental de l'agitation sur la formation des agglomérats et la nature des forces mises en jeu lors du maintien et du bris des agglomérats. Bien que ces travaux ne concernent que des systèmes constitués d'un seul solide dispersé dans une phase liquide, il s'avère que les principes fondamentaux qui gouvernent le mécanisme d'agrégation de ces systèmes devraient aussi s'appliquer à des systèmes plus complexes comme celui des suspensions de

fibres et d'encre. Cependant, étant donné les différences fondamentales entre ces deux types de particules, il est probable que d'autres aspects importants comme la résistance et la rigidité des agglomérats d'encre particulièrement en présence de fibres puissent également avoir un rôle majeur sur la flottabilité des encres flexographiques. Il serait donc primordial d'entreprendre une étude approfondie du rôle des fibres durant la flottation dans le but de progresser vers une solution au problème de flottabilité des encres à base d'eau.

Les travaux concernant la flocculation et la dispersion de suspensions de fibres sont nombreux. Kerekes (114) et Kerekes et Schell (115), entre autres, se sont intéressé au phénomène de flocculation des fibres en fonction des niveaux de turbulence appliqués aux suspensions fibreuses. Van de Ven *et al.* (116) et Tam Doo *et al.* (117) ont évalué les forces de cisaillement hydrodynamiques et colloïdales subies par les fibres lors de la fabrication du papier. Toutefois, ces travaux ne concernent que des suspensions fibreuses. L'étude des agents de rétention dans la fabrication des papiers présente un système mixte très similaire à celui des suspensions de fibres et d'encre. Hubbe (108) a effectué une revue de littérature sur les divers mécanismes qui ont été proposés pour expliquer l'action des agents de rétention durant la fabrication des papiers. Davison (118), Tanaka *et al.* (109) et Van de Ven (106) montrent que ces agents forment d'abord des agrégats plus gros qui ne sont pas attachés aux fibres durant l'agitation mais qui sont retenus dans la feuille de papier par filtration lors du drainage. Il semble toutefois que la présence des fibres n'affecte pas le mécanisme d'agglomération des particules de charges indiquant que ces agrégats possèdent une structure assez solide pour supporter les forces de cisaillement et les impacts avec les fibres (118). Dans le secteur de la flottation des minéraux, il est bien connu que la présence d'une zone fortement turbulente dans la cellule de flottation améliore l'efficacité de flottation (13,119). Cependant, Schulze (120) a suggéré que le taux de dissipation d'énergie d'une cellule pour la flottation des encres devrait être inférieur à celui pour la flottation des minéraux. Comme le taux de dissipation

d'énergie pour une cellule donnée est fonction de la vitesse d'agitation et du débit d'air alimenté, il serait possible d'évaluer l'impact de ces paramètres sur l'efficacité de flottation de l'encre flexographique en présence de fibres.

Notre étude propose d'établir l'effet des fibres et du niveau de turbulence appliquée à une suspension fibreuse sur le phénomène de l'agrégation des particules d'encre flexographique et de leur impact sur la structure et la résistance des hétéroflocs pigments-savons. Des flottations ont été effectuées à l'aide d'une cellule de flottation de laboratoire avec des suspensions de fibres de pâte thermomécanique (PTM) de concentrations variables et une encre flexographique commerciale. Nous avons évalué l'effet de la consistance de la pâte et du niveau de turbulence appliqué à la suspension, en variant la vitesse d'agitation de la cellule et le débit d'air, sur l'efficacité d'enlèvement des pigments d'encre. Nous avons également déterminé la perte de noir de carbone, de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation.

## **4.2 Méthodologie expérimentale.**

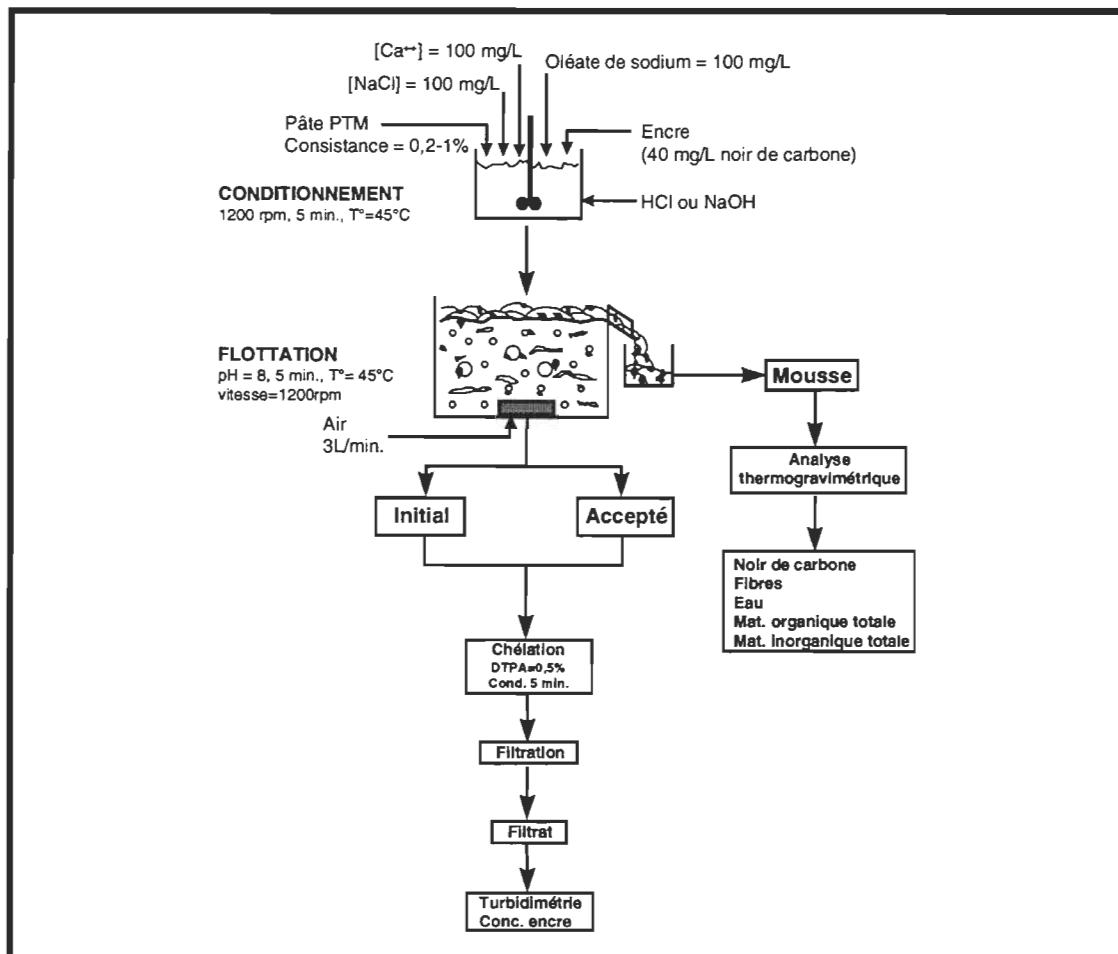
### **4.2.1 Dispersions d'encre.**

Une encre flexographique commerciale noire pour l'impression du papier journal a été utilisée pour les expériences de flottation. La préparation des dispersions d'encre flexographique utilisées dans ce chapitre est identique à celle décrite au chapitre II.

### **4.2.2 Conditionnement et flottation des suspensions de fibres et d'encre.**

Le conditionnement des pâtes avec l'encre et les produits chimiques a été effectué selon la procédure décrite au chapitre III (section 3.2.3 Test de déposition). La figure 4.1 présente un diagramme des principales étapes effectuées pour le conditionnement et la flottation des suspensions de fibres et

d'encre. Une cellule de flottation Leeds modifiée, telle que celle utilisée par Milanova et Dorris (121) et par Hooper *et al.* (78,79), a été employée pour effectuer les flottations.



**FIGURE 4.1 Schéma expérimental pour le conditionnement et la flottation des suspensions de fibres et d'encre conditionnées.**

La pâte PTM a d'abord été conditionnée avec l'encre et les produits chimiques tel que décrit précédemment. Le pH et la température de la suspension ont été ajustés à 8 et à 45°C respectivement. Deux échantillons de 400 mL de la suspension équivalant à 3 g de fibres (base sèche) ont ensuite été recueillis pour déterminer la concentration d'encre initiale, avant la flottation. Le reste de la suspension a été versé dans la cellule de flottation dont le

volume s'établit à 6,5 L. Par la suite, la suspension a été agitée à 1200 rpm pendant 5 minutes. Ensuite, la vitesse d'agitation et le débit d'air ont été ajustés selon les conditions expérimentales désirées. La flottation a été effectuée pendant 5 minutes. Durant la flottation, la mousse qui se forme à la surface de la cellule a continuellement été râclée puis recueillie dans un récipient. Après la flottation, le volume et le poids de la mousse ont été déterminés. Deux autres volumes de la suspension de pâte ont été recueillis pour évaluer la concentration résiduelle d'encre dans la pâte (accepté). L'efficacité de la flottation a été déterminée de deux façons: par des mesures de turbidité faites sur la pâte filtrée et par analyse thermogravimétrique des matières solides de la mousse de flottation.

#### **4.2.3 Mesure de la concentration de noir de carbone dans le filtrat.**

La concentration de noir de carbone a été déterminée par des mesures de turbidité faites sur le filtrat de la pâte. Le principe de la méthode est de transférer toute l'encre dans le filtrat afin de pouvoir évaluer la concentration d'encre par des mesures de turbidité. Puisque le coefficient d'absorption de l'encre flexographique est très élevé ( $15,000 \text{ m}^2/\text{kg}$ ) (110), une très faible quantité d'encre présente dans une phase liquide peut réduire considérablement la transmission de la lumière à toutes les longueurs d'ondes du spectre de la source lumineuse employée pour éclairer l'échantillon (121). La mesure de la turbidité a donc été utilisée pour estimer la concentration de noir de carbone et l'efficacité de la flottation telle que décrit par Larsson *et al.* (24). Cependant, la turbidité pour une concentration fixe de noir de carbone est affectée par la taille des particules de noir de carbone et par la concentration des autres particules en suspension (fines, etc.) (95). Il faut donc soumettre tous les échantillons à un traitement d'uniformisation de façon à obtenir un degré de dispersion équivalent avant de mesurer la turbidité. Chaque échantillon de la suspension (initial et accepté) a donc été chélaté avec un

agent séquestrant, le DTPA (0,5% en poids), sous une agitation constante pendant 5 minutes afin de séquestrer les ions calcium et de disperser les pigments d'encre (95). L'échantillon a ensuite été filtré sur un filtre Whatman 50 de 15 cm dont la dimension de pores est de 2,7 µm (Whatman Inc., Clifton, N.J.) pour analyse gravimétrique. Une courbe de calibration de la transmittance en fonction de la concentration de noir de carbone a préalablement été construite à partir de solutions de concentrations connues. La turbidité de ces solutions a été mesurée à 457 nm. Un graphique de la transmittance en fonction de la concentration calculée de noir de carbone a ensuite été tracé. La figure 4.2 présente la courbe de calibration.

Il a été démontré que cette courbe de calibration est linéaire pour des transmittances comprises entre 35% et 80%. Nous avons donc utilisé seulement la partie linéaire de cette courbe pour évaluer la concentration de noir de carbone des échantillons de pâtes.

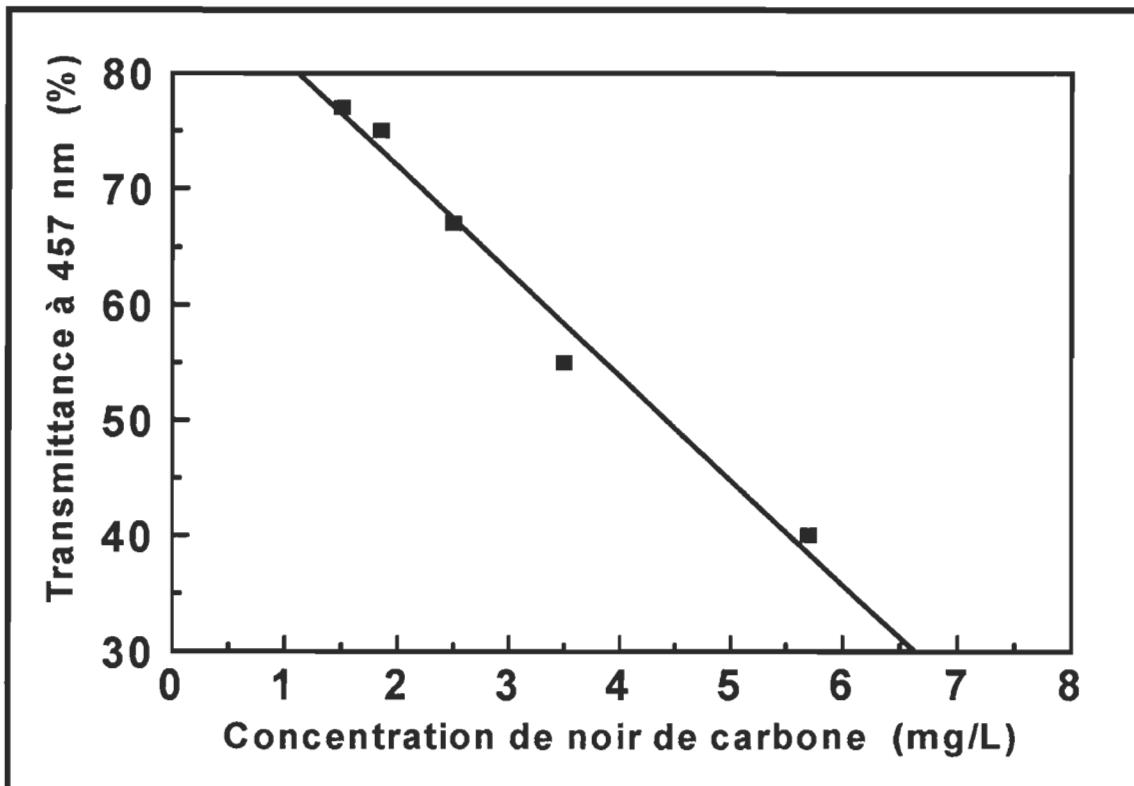
Suite à la chélation et à la filtration d'un échantillon de pâte (initial ou accepté), deux échantillons de 10 mL du filtrat ont été placés dans des tubes de mesure. La transmission de la lumière a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Hach DR/2000 (Hach Co., Loveland, Colorado).

L'efficacité de la flottation a ensuite été déterminée à l'aide de la formule suivante:

$$\eta = \frac{c_i - c_a}{c_i} * 100 \quad [4.1]$$

où  $\eta$ : Efficacité de la flottation en %.

$c_i$  et  $c_a$ : Concentrations de noir de carbone en mg/L dans l'échantillon initial et accepté, respectivement.



**FIGURE 4.2** Courbe de calibration pour estimer la concentration de noir de carbone dans un échantillon de pâte par turbidimétrie.

#### 4.2.4 L'analyse thermogravimétrique.

L'analyse thermogravimétrique a été employée pour évaluer la concentration d'encre, le contenu en fibres, la matière organique totale et la matière inorganique totale dans la suspension initiale (avant la flottation) et dans la mousse (rejet de la flottation) pour chaque flottation. Un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer modèle TGA 7 (Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut) a été utilisé pour enregistrer simultanément les courbes thermogravimétrique (TG) et différentielle du TG (DTG). Le TG mesure les

changements de poids de l'échantillon en fonction de la température lorsque l'échantillon est chauffé dans un environnement gazeux.

#### **4.2.4.1 Préparation de l'échantillon.**

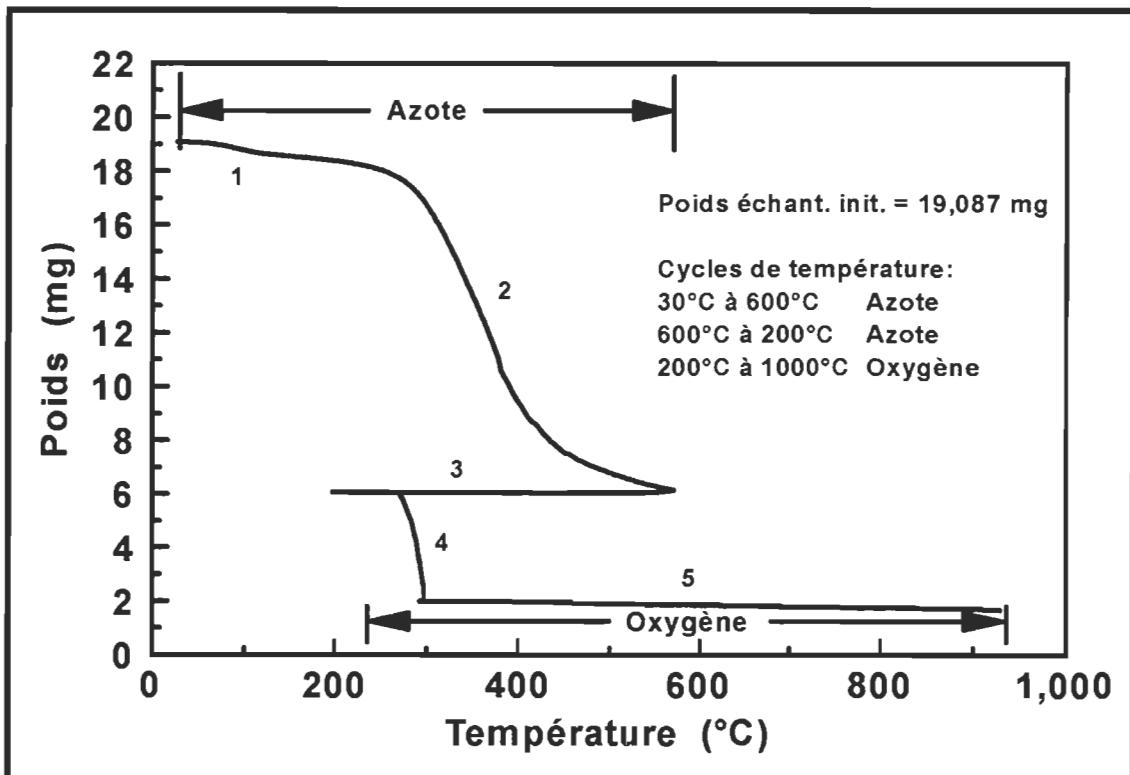
Le volume et le poids total de la mousse récoltée lors de la flottation ont d'abord été déterminés. Ensuite, la mousse humide a été mélangée afin de former une suspension homogène et une quantité connue de cette suspension a été séchée dans une étuve à air forcé pour déterminer le contenu solide total de l'échantillon de mousse.

Une petite quantité de cette mousse séchée a ensuite été placée dans la coupole en platine de l'appareil d'analyse thermogravimétrique. Comme nos essais sont effectués avec de faibles concentrations d'encre (40 mg/L de noir de carbone), il s'est avéré que le poids de l'échantillon utilisé était très important. Des essais préliminaires ont permis d'établir qu'un échantillon de 20 à 25 mg était suffisant pour déterminer la concentration de noir de carbone contenu dans l'échantillon.

#### **4.2.4.2 Méthode d'analyse.**

Une méthode similaire à celle utilisée pour analyser la teneur en encre électrophotographique contenue dans la mousse de flottation (122) a été utilisée pour nos rejets. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée selon 3 cycles et sous deux atmosphères gazeuses différentes. La figure 4.3 présente un thermogramme typique d'un échantillon de rejet de flottation. Le premier cycle est un cycle de chauffage. L'échantillon de mousse sec, placé dans la coupole de platine, a d'abord été chauffé de 30°C à 600°C à un taux de 20°C/min., sous une atmosphère d'azote pour empêcher l'oxydation de la matière. Durant cette période de chauffage, la perte de poids observée

correspond à la dégradation de la matière organique volatile telle qu'illustre par les régions 1 et 2 de la figure 4.3.

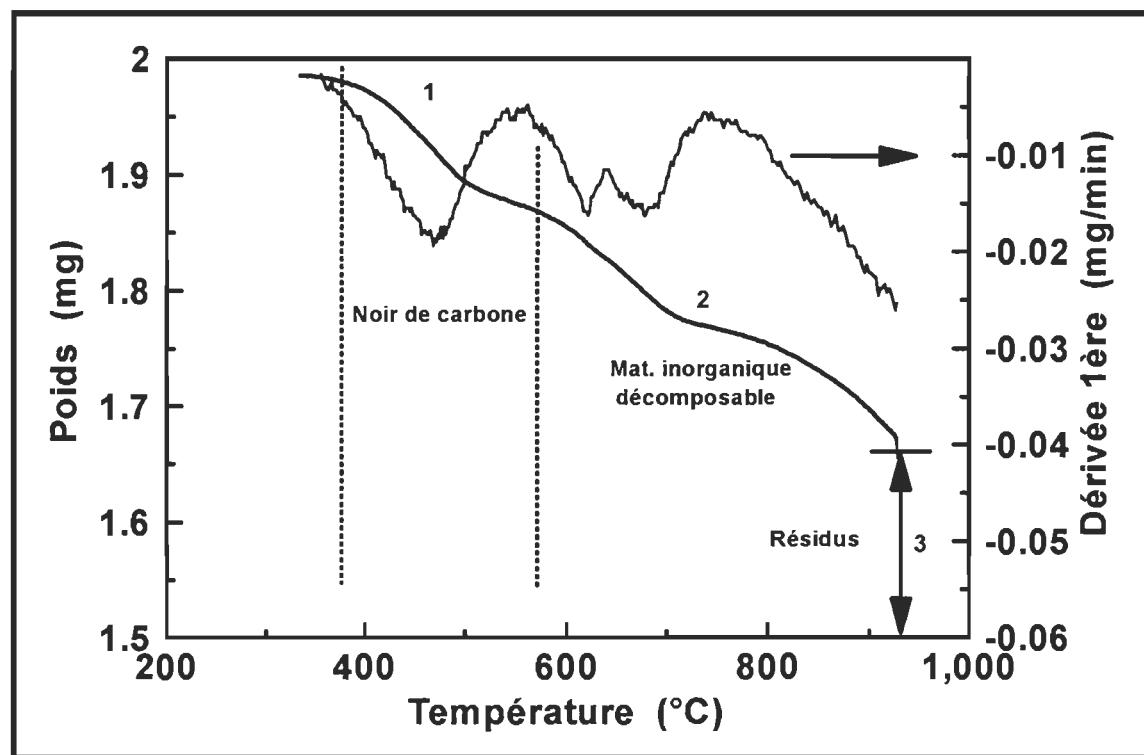


**FIGURE 4.3 Thermogramme typique d'un échantillon de rejet de la flottation.**

Cette perte de poids détermine la quantité de matières organiques volatiles (eau, cellulose, hémicellulose, lignine et polymères) contenue dans l'échantillon. Par la suite, l'échantillon est refroidit jusqu'à 200°C, toujours sous atmosphère d'azote (région 3 de la figure 4.3) puis de l'oxygène est introduit dans la fournaise à un taux de 20°C/min. et la température est augmentée jusqu'à 1000°C (régions 4 et 5 de la figure 4.3). Entre 200 et 350 °C sous atmosphère d'oxygène, il y a une perte de poids causée par la combustion des matières organiques résiduelles (région 4 de la figure 4.3). Au delà de 350 °C, la perte de poids enregistrée est causée par la combustion du noir de carbone et de la matière inorganique décomposable comme le carbonate de calcium (région 5 de la figure 4.3). Bien que les pertes de poids dans la région 5 sont

faibles, il est possible en agrandissant l'échelle de bien distinguer les pertes de poids correspondant au noir de carbone et au carbonate de calcium.

La figure 4.4 présente le thermogramme agrandi de la section finale de la courbe.



**FIGURE 4.4 Agrandissement de la section finale de la courbe du thermogramme des rejets de la flottation.**

Le changement d'échelle nous permet d'établir que le noir de carbone se décompose à des températures comprises entre 400°C et 500°C (région 1 de la figure 4.4). On obtient un minimum pour la dérivée première pour une température d'environ 480°C. En déterminant l'aire du pic du noir de carbone sur la courbe de la dérivée première, on peut estimer le pourcentage du poids initial de l'échantillon correspondant au noir de carbone. Tous les autres composés sont évalués de la même façon à partir de la courbe de la dérivée première. La partie 2 de cette courbe correspond à la perte de CO<sub>2</sub> accompagnant la décomposition du carbonate de calcium. Celui-ci commence

à se décomposer à une température d'environ 600 °C pour former de l'oxyde de calcium et du gaz carbonique (121). Le résidu final (région 3) correspond à la matière inorganique non-décomposable de l'échantillon (argile et oxyde de calcium). Un résumé des résultats des calculs des pertes de poids correspondant à chacun de ces composés, pour toutes les flottations effectuées, est présenté à l'annexe A aux tableaux A.1, A.2 et A.3.

#### **4.2.5 Flottation.**

Dans trois séries d'expérimentations, nous avons étudié l'effet de la consistance de la pâte, de la vitesse d'agitation et du débit d'air sur l'efficacité de flottation de l'encre flexographique. Ces paramètres ont été variés indépendamment afin d'établir leurs effets respectifs sur la flottation de l'encre. Les conditions expérimentales pour chacune des séries sont présentées au tableau 4.1.

**TABLEAU 4.1 Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la consistance de la pâte, de la vitesse d'agitation et du débit d'air sur l'efficacité de la flottation.**

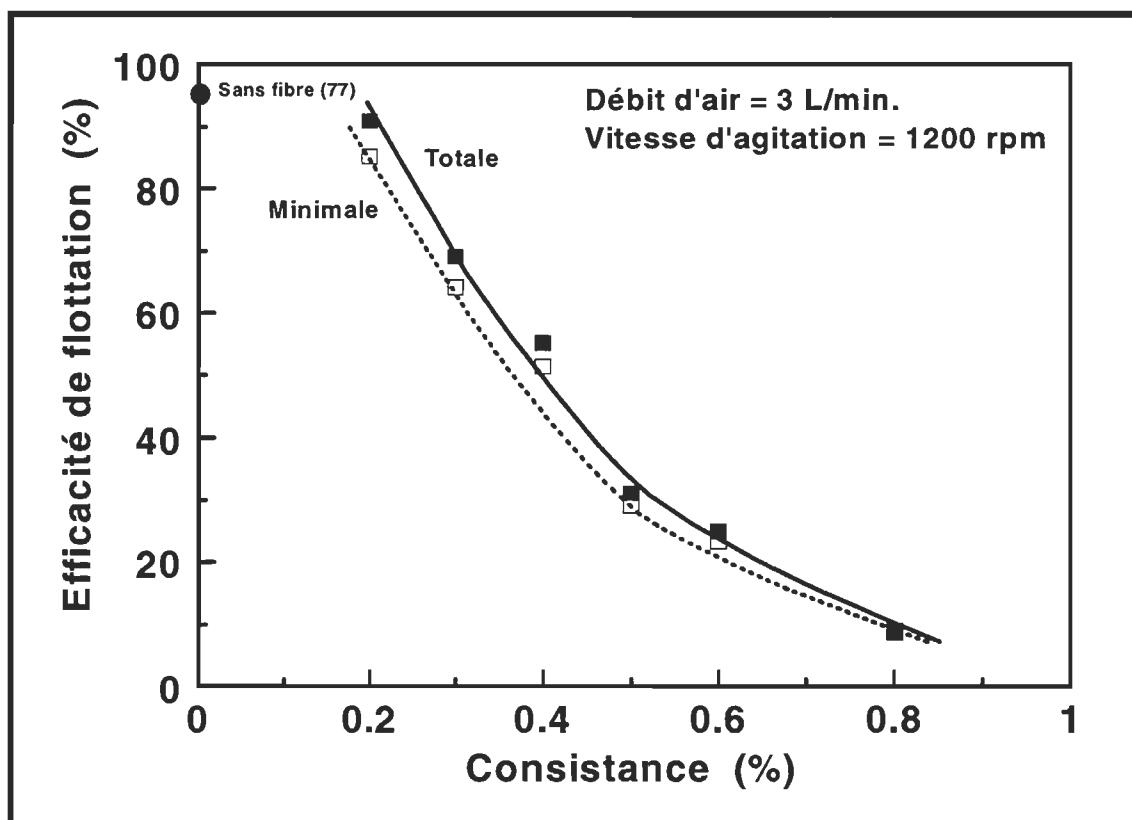
	Série 1	Série 2	Série 3
Consistance (%)	0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,8	0,3-0,8	0,3-0,8
Vitesse d'agitation (rpm)	1200	600-900-1200-1500	1200
Débit d'air (L/min.)	3	3	1,5-3-4,5
pH	8	8	8
[Oléate] (mg/L)	100	100	100
[Ca <sup>++</sup> ] (mg/L)	100	100	100
Noir de carbone (mg/L)	40	40	40

## 4.3 Résultats.

### 4.3.1 Flottation de l'encre en présence de fibres.

#### 4.3.1.1 Effet de la consistance.

Dans cette première série d'expérimentation, nous avons évalué l'effet de la quantité de fibres sur l'efficacité du procédé de flottation des pigments d'encre flexographique. Les suspensions fibreuses ont préalablement été conditionnées en présence d'encre flexographique sous des conditions expérimentales similaires. Les flottations ont été effectuées à un débit d'air et une vitesse d'agitation constants de 3 L/min. et de 1200 rpm respectivement pendant 5 minutes. La figure 4.5 montre l'effet de la variation de la consistance de la pâte sur l'efficacité d'enlèvement total des pigments de noir de carbone.



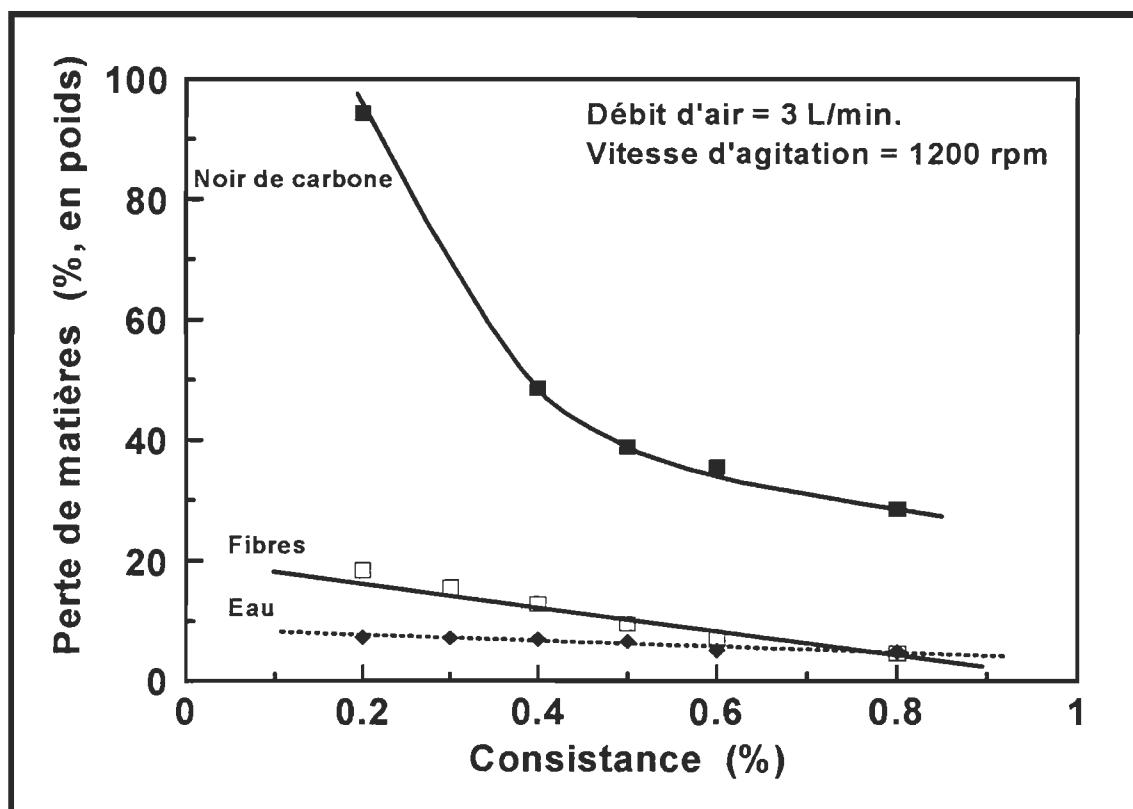
**FIGURE 4.5** Effet de la consistance de la pâte sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone.

L'efficacité de flottation totale est basée sur la quantité totale de noir de carbone transférée dans le rejet ou la mousse à la fin de la flottation. La quantité de noir de carbone dans le rejet représente non seulement les pigments attachés aux bulles d'air mais aussi les pigments entraînés dans l'eau contenue dans les espaces entre les bulles de la mousse (123). En supposant que la concentration de noir de carbone dans l'eau entraînée est égale à celle de la concentration initiale dans la cellule de flottation (40 mg/L), on peut alors évaluer la contribution maximale de l'entraînement au taux d'élimination des pigments (77). En soustrayant cette contribution, il est possible d'obtenir une valeur minimale du taux de flottation des pigments qui correspond plus précisément à la flottation réelle des pigments. Cette courbe d'efficacité minimale est aussi montrée à la figure 4.5. Le tableau A.4 de l'annexe A présente les résultats du calcul des efficacités d'enlèvement totale et minimale des pigments de noir de carbone en fonction de la consistance de la suspension.

Les résultats indiquent que l'efficacité d'enlèvement totale et minimale des pigments de noir de carbone diminuent de façon très significative lorsque la consistance augmente. Les efficacités diminuent d'abord très rapidement jusqu'à une consistance d'environ 0,5% puis plus lentement jusqu'à une consistance de 0,8%. Lorsqu'on compare l'efficacité de flottation en absence de fibres (77) avec nos résultats, on constate que la présence d'une faible quantité de fibres (e.g. C=0,2%) dans la suspension est suffisante pour diminuer la flottabilité de l'encre flexographique. Ces résultats indiquent clairement que l'addition de fibres dans la suspension modifie le mécanisme de flottation des agrégats d'encre flexographique.

Pendant une flottation, l'accumulation de particules dans la mousse résulte de deux mécanismes: la flottation et l'entraînement. La flottation est un procédé sélectif qui permet d'éliminer des particules hydrophobes tel le noir de carbone par attachement sur les bulles d'air. Par contre, l'entraînement est

non-sélectif, car des particules hydrophiles (fibres) et hydrophobes (noir de carbone) peuvent atteindre la mousse par entraînement avec l'eau présente entre les bulles d'air(16,123,124). La perte d'eau dans la mousse constitue alors une indication de la contribution de l'entraînement à la flottation. A l'aide d'une technique thermogravimétrique (16,121), nous avons déterminé la proportion de fibres et de pigments de noir de carbone dans les rejets de flottation. La figure 4.6 présente le pourcentage de perte de noir de carbone, de fibres et d'eau en fonction de la consistance des suspensions. Un exemple de calcul de la détermination de la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone ainsi que les résultats obtenus sont présentés à l'annexe A.



**FIGURE 4.6 Perte de noir de carbone, de fibres et d'eau dans le rejet de flottation en fonction de la consistance.**

La perte de noir de carbone dans la mousse présente une tendance très similaire à celle de l'efficacité de flottation (voir la figure 4.5). La forme de la courbe indique que le mode d'enlèvement des pigments de noir de carbone est principalement dominé par le mécanisme de flottation (vraie flottation). Aux

faibles consistances ( $C=0,2$  à  $0,5\%$ ), le pourcentage d'élimination du noir de carbone diminue beaucoup à mesure que la consistance des suspensions augmente alors que la perte d'eau demeure à peu près constante ce qui dénote que la flottation domine largement par rapport à l'entraînement hydraulique. Par contre, à des consistances supérieures à  $0,5\%$ , le taux de flottation du noir de carbone est faible et diminue de façon progressive. Le pourcentage de perte d'eau est bas à toutes les consistances indiquant que l'entraînement est faible.

La perte de fibres présente un comportement différent de celui du noir de carbone spécialement aux basses consistances. La figure 4.6 montre que le pourcentage de perte de fibres diminue en fonction de la consistance. On constate également qu'elle est relativement plus importante aux basses qu'aux hautes consistances. De plus, la perte de fibres est supérieure à la perte d'eau sur presque toute la plage de consistances étudiées mais l'écart diminue à mesure que la consistance augmente. Le tableau 4.2 compare les consistances d'alimentation et de la mousse pour chaque flottation.

**TABLEAU 4.2 Consistances d'alimentation et de rejet pour les flottations de suspensions de fibres et d'encre flexographique.**

Consistance d'alimentation (%)	Consistance de la mousse (%)
0,2	0,59
0,3	0,66
0,4	0,73
0,5	0,72
0,6	0,60
0,8	0,73

Aux faibles consistances d'alimentation ( $C<0,5\%$ ), la consistance de la mousse est supérieure à la consistance d'alimentation ce qui suggère que la perte de fibres et de fines dans la mousse n'est pas causée seulement par l'entraînement mais aussi par l'attachement de la matière fibreuse aux bulles

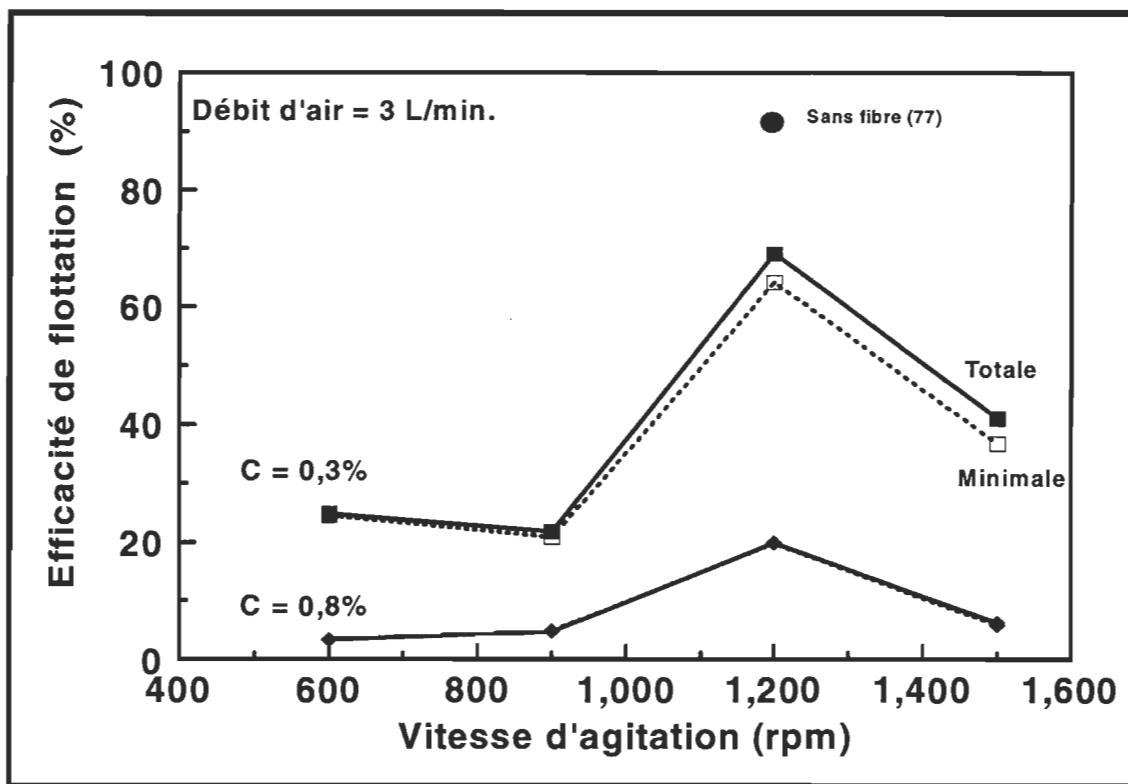
(vraie flottation). Par contre, lorsque la consistance d'alimentation est plus grande que 0,5% les consistances de mousse sont soit égales soit plus faibles que les consistances d'alimentation suggérant que la perte de fibres et de fines est seulement causée par le mécanisme d'entraînement.

#### **4.3.1.2 Effet de la vitesse d'agitation et de la consistance.**

Nous avons montré précédemment qu'à mesure que la concentration de fibres augmente, l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone diminue. Dans le but d'évaluer l'impact du degré d'agitation et du niveau de turbulence sur l'efficacité de flottation de l'encre flexographique, des suspensions de fibres et d'encre à des consistances de 0,3% et 0,8% respectivement, préparées sous des conditions similaires, ont été flottées dans une cellule de flottation Leeds à des vitesses d'agitation croissantes. Ces essais ont été réalisés à un débit d'air constant de 3L/min.

La figure 4.7 montre que la vitesse d'agitation et la consistance ont un effet très marqué sur l'efficacité de flottation totale et minimale. L'efficacité atteint une valeur maximale pour une vitesse de 1200 rpm puis diminue pour des vitesses plus élevées. Le tableau A.5 de l'annexe A présente les efficacités de flottation en fonction de la vitesse d'agitation et de la consistance.

A une consistance de 0,3% mais pas à 0,8%, le pourcentage de perte d'eau augmente résultant en un degré d'entraînement plus élevé des pigments de noir de carbone dans l'eau contenue entre les bulles d'air telle que l'illustre l'écart entre les courbes de flottabilité totale et minimale (figure 4.7). Nos résultats indiquent que les suspensions de fibres et d'encre possèdent une vitesse d'agitation critique (1200 rpm) similaire à celle obtenue par Dorris et Nguyen (77) pour des suspensions sans fibre. A la consistance de 0,8%, le taux de flottation est très faible et l'effet de la vitesse d'agitation est faible.



**FIGURE 4.7 Effet de la vitesse d'agitation et de la consistance sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone.**

Afin d'évaluer l'importance de chacun de ces paramètres ainsi que leurs interactions, une analyse statistique a été effectuée à partir des résultats expérimentaux obtenus. Le tableau 4.3 présente les valeurs du Fisher ( $F$ ) de chaque variable et de leurs interactions ainsi que la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) correspondant.

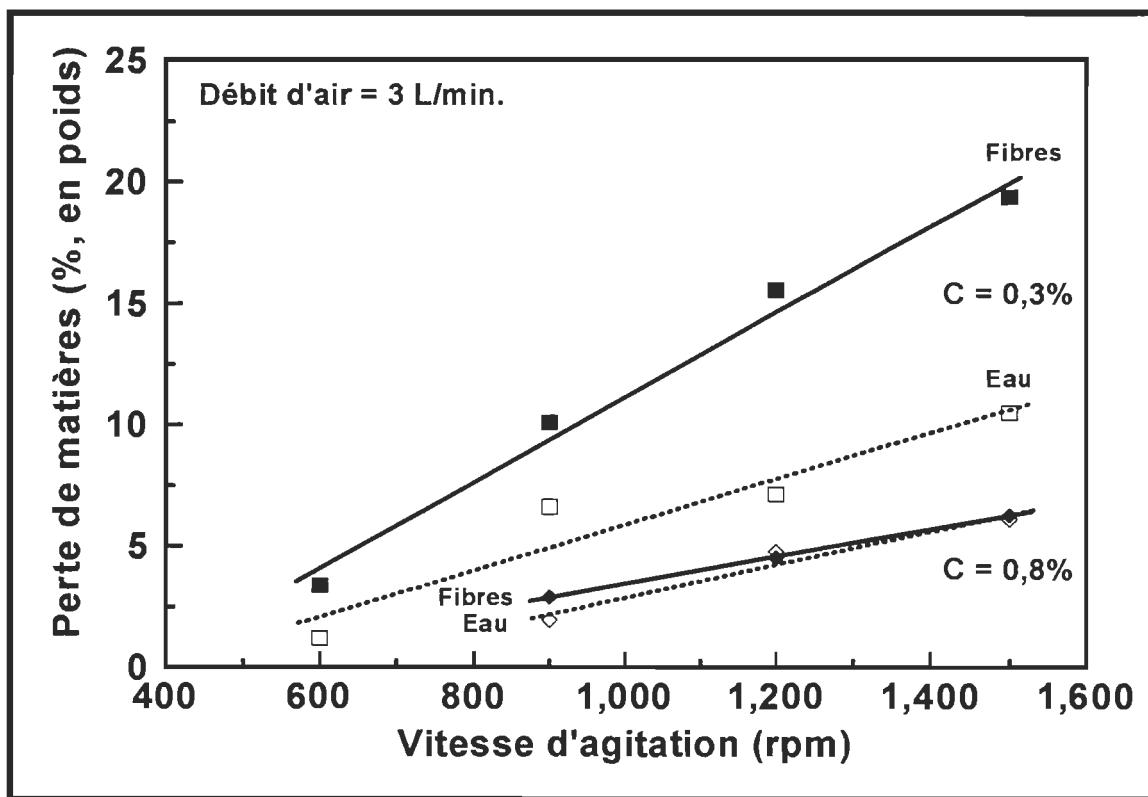
L'analyse statistique révèle que la consistance et à un moindre degré la vitesse d'agitation au carré ont un effet très significatif sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone. Ces deux variables permettent donc d'expliquer la variation de l'efficacité de flottation à un niveau de confiance de 90% ( $R^2$ ).

**TABLEAU 4.3** Valeurs du Fisher (F) pour la vitesse d'agitation, la consistance et leurs interactions et le coefficient de corrélation.

Variable	Fisher (F) <sup>a</sup>
Consistance	25,74
Vitesse	2,45
Consistance×Vitesse	0,77
Consistance×Consistance	0,11
Vitesse×Vitesse	5,15
R <sup>2</sup>	0,90

<sup>a</sup>Statistiquement significatif pour F>4 à  $\alpha = 0,05$ .

La figure 4.8 illustre la perte de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation en fonction de la vitesse d'agitation et de la consistance.



**FIGURE 4.8** Perte de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation en fonction de la vitesse d'agitation et de la consistance.

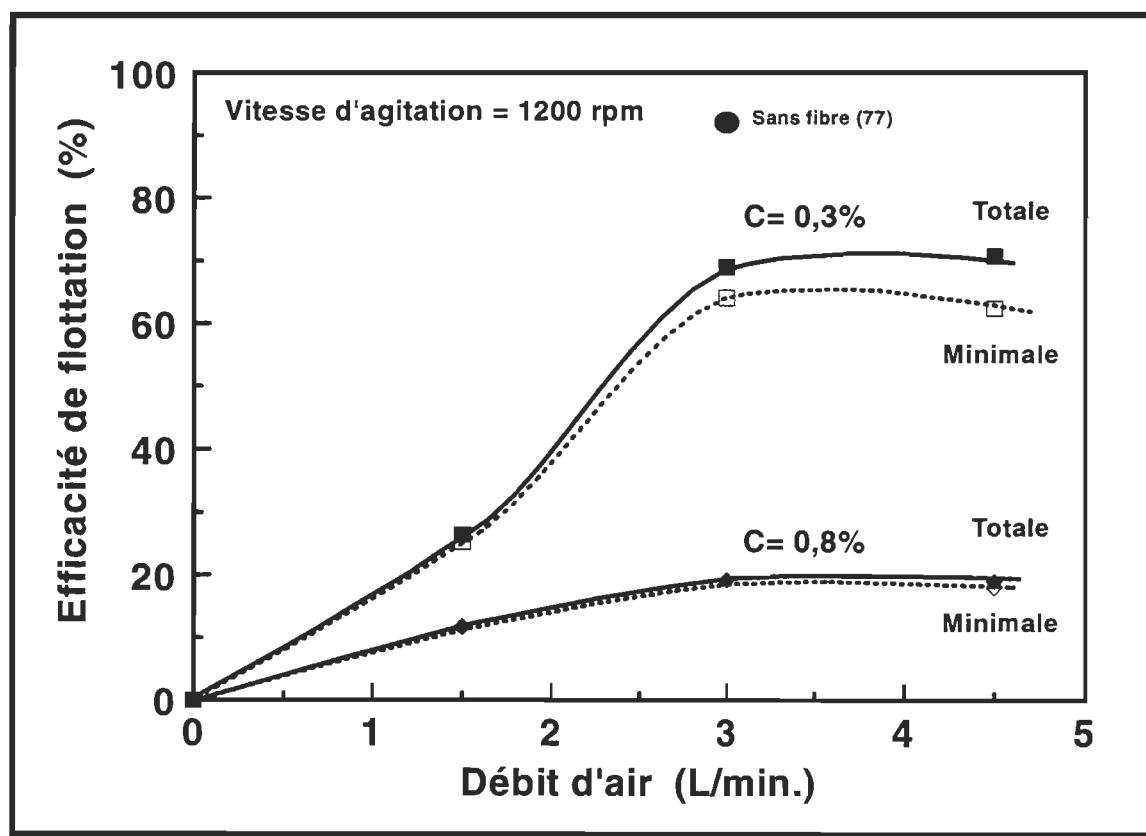
Nos résultats indiquent une augmentation continue de la perte de matières avec la vitesse d'agitation attribuable soit à un volume plus abondant de mousse soit à la formation d'une mousse plus « mouillée ». On observe également que l'effet de la vitesse est beaucoup plus marqué pour des suspensions de faibles consistances. De plus, comme nous l'avions observé à la section précédente, la perte de fibres est supérieure à la perte d'eau ce qui indique que la consistance en fibres est plus élevée dans la mousse que dans la pâte d'alimentation. Quoique l'augmentation de la vitesse d'agitation puisse améliorer significativement la flottabilité des particules d'encre, la perte de fibres est toujours plus importante.

#### **4.3.1.3 Effet du débit d'air et de la consistance.**

Il a été établi que la présence des fibres dans une suspension à flotter avait un effet très néfaste sur la flottabilité des particules d'encre flexographique mais que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à une vitesse limite de 1200 rpm permettait d'améliorer sensiblement la flottabilité des particules d'encre pour des suspensions à faibles consistances ( $C=0,3\%$ ) seulement. Toutefois, la flottabilité de suspensions à hautes consistances ( $C=0,8\%$ ) est demeurées très faible à toutes les vitesses d'agitation.

Dans le but d'améliorer la flottation des particules d'encre, des suspensions de fibres et d'encre à des consistances de 0,3% et 0,8% respectivement, préalablement conditionnées en présence d'oléate de calcium (100 mg/L), ont été flottées dans la cellule de flottation Leeds à trois débits d'air différents. La figure 4.9 montre la variation de l'efficacité de flottation totale et minimale en fonction du débit d'air appliqué et de la consistance des suspensions. Le tableau A.6 de l'annexe A présente les efficacités de flottation en fonction du débit d'air et de la consistance.

A une consistance de 0,3%, l'efficacité d'enlèvement totale et minimale des pigments augmente significativement jusqu'à un débit d'environ 3.5L/min. et se stabilise par la suite. Cependant, l'effet est peu significatif à la consistance plus élevée ( $C=0,8\%$ ) puisque l'efficacité de flottation totale et minimale ne dépasse pas 20%. La courbe d'efficacité minimale, à basse consistance présente une tendance similaire à la courbe d'efficacité totale mais l'écart entre les deux courbes s'accentue pour des débits d'air supérieurs à 1,5 L/min. indiquant qu'une quantité croissante de pigments de noir de carbone est transférée dans la mousse par entraînement hydraulique. A la consistance plus élevée, la perte de noir de carbone par entraînement est faible et à peu près la même aux trois débits d'air.



**FIGURE 4.9** Effet du débit d'air et de la consistance sur l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone.

L'analyse statistique des résultats expérimentaux est présentée au tableau 4.4. L'analyse démontre que la consistance, le débit et les interactions consistance×débit et débit×débit ont un effet statistiquement significatif sur l'efficacité de flottation des pigments d'encre. De plus, ces deux variables expliquent la variation de l'efficacité de flottation à un niveau de confiance de 96% ( $R^2$ ).

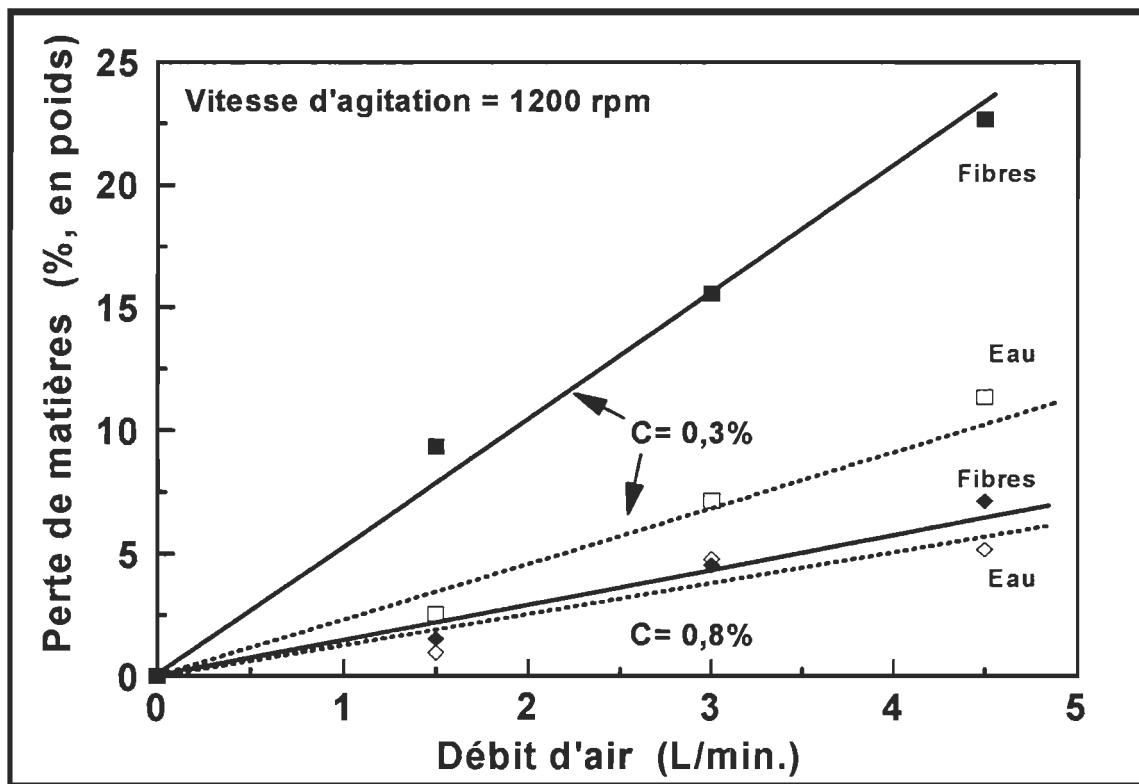
**TABLEAU 4.4 Valeurs du Fisher (F) pour le débit d'air, la consistance et leurs interactions et le coefficient de corrélation.**

Variable	Fisher (F) <sup>a</sup>
Consistance	45,06
Débit d'air	11,48
Consistance×Débit d'air	5,96
Consistance×Consistance	0,77
Débit d'air×Débit d'air	4,23
$R^2$	0,96

<sup>a</sup> Statistiquement significatif pour  $F>4$  à  $\alpha = 0,05$ .

La figure 4.10 montre la perte de fibres et d'eau en fonction du débit d'air et de la consistance pour une vitesse d'agitation constante de 1200 rpm. Les résultats des calculs sont présentés à l'annexe A au tableau A.3.

Lorsque le débit d'air alimenté à la cellule de flottation est augmenté, la perte de fibres et d'eau s'accroît de façon importante surtout aux faibles consistances. Comme l'augmentation du débit d'air produit un plus grand nombre de bulles, le volume d'eau dans la mousse augmente ce qui résulte en une plus grande quantité de fibres perdue par entraînement.



**FIGURE 4.10 Perte de fibres et d'eau dans le rejet de la flottation en fonction du débit d'air et de la consistance.**

#### 4.4 Discussion.

La flottabilité de dispersions d'encre flexographiques dans des systèmes sans fibre, à l'aide de savons de calcium d'acides gras, a récemment été rapportée (77). Il a été démontré que l'action combinée des ions calcium en excès et des savons de calcium d'acides gras, en milieu alcalin, provoque la formation d'agrégats de noir de carbone (77) ou de pigments colorés (78) en particules de tailles moyennes supérieures à 10 µm qui favorise alors la flottation presque complète de ces agrégats d'encre. Lorsque ces mêmes conditions de déstabilisation des dispersions d'encre sont appliquées et que des fibres sont ajoutées à la suspension, une réduction importante du taux de flottation est observée (78,79). Après flottation, il en résulte une perte de blancheur considérable des pâtes causée par la rétention excessive des agrégats d'encre non-flottés dans le matelas fibreux durant la formation de la

feuille (112). Ben *et al.* (95) ont démontré que les particules d'encre sont retenues par déposition colloïdale et que celles-ci sont constituées d'agrégats dont la taille est inférieure à 3 µm. Il apparaît donc clairement que l'addition de fibres à des suspensions d'encre à base d'eau diminue la taille des agrégats d'encre et réduit la flottabilité de l'encre flexographique.

#### **4.4.1 Flottation de l'encre flexographique.**

La flottation d'une particule d'encre nécessite qu'il y ait collision entre la particule et une bulle d'air puis adhésion de cette particule sur la bulle pour former une structure suffisamment stable et résistante pour que l'entité bulle-particule puisse atteindre la surface de la cellule de flottation pour être ensuite extraite avec la mousse. L'efficacité de flottation est fonction de plusieurs facteurs: la taille et le degré d'hydrophobicité des particules d'encre à enlever, la taille et le nombre de bulles d'air, le degré de mélange de la suspension et les conditions chimiques utilisées (125). Dans le cas des encres à base d'eau, beaucoup de travaux ont été effectués pour améliorer la flottabilité des particules d'encre flexographiques en altérant les conditions chimiques (31,33,38,53). Toutefois, peu de résultats expérimentaux sur l'effet combiné des taux d'agitation et d'aération sur la flottation de suspensions fibreuses ont été présentés.

Les résultats expérimentaux des flottations de suspensions d'encre en présence d'une quantité croissante de fibres (figure 4.5), effectuées sous des conditions chimiques constantes, à un débit d'air de 3 L/min. et à une vitesse d'agitation constante de 1200 rpm, ont indiqué que la perte d'efficacité de flottation était en partie attribuable à l'effet néfaste des fibres sur le mécanisme d'agglomération de l'encre par l'agent collecteur. Schulze (120) et Larsson *et al.* (60) ont clairement démontré le rôle bénéfique de l'agglomération des particules d'encre sur le taux de flottation. L'addition progressive de fibres dans le système semble altérer le mécanisme d'agrégation des particules d'encre par

les ions calcium en excès et de microencapsulation des particules d'encre par les particules précipitées d'oléate de calcium tel que l'ont proposé Larsson *et al.* (24) pour les encres à base d'huile et Dorris et Nguyen (77) pour les encres à base d'eau.

Il est bien connu (114,115) que les suspensions de fibres diluées ( $C<0,5\%$ ) sont homogènes, sous des conditions d'agitation données, car les fibres peuvent tourner sur elles-mêmes et se mouvoir librement dans la suspension sans former d'amas de fibres rigides et permanents (126). Par contre, aux consistances supérieures à 0,5%, les suspensions de fibres soumises aux mêmes conditions d'agitation, sont beaucoup moins homogènes, car les fibres ont tendance à se courber et à s'enchevêtrer pour former des réseaux fibreux structurés et rigides qui procurent à ces suspensions flocculées des propriétés d'écoulement visco-élastiques uniques (127). Bien que l'effet du degré de flocculation de la suspension fibreuse sur le taux d'agglomération des pigments d'encre flexographique soit encore mal compris, on peut avancer quelques hypothèses pour expliquer l'effet des fibres sur la taille des particules d'encre. Etant donné la taille beaucoup plus faible des particules d'encre par rapport aux fibres, il y a un nombre beaucoup plus élevé de particules d'encre que de fibres. Si on envisage la flocculation des fibres et des pigments comme un phénomène compétitif de collisions pigments-pigments, fibres-fibres et pigments-fibres, il est peu probable que l'accroissement de la taille des agrégats d'encre soit restreinte ou réduite par des collisions entre des fibres individuelles et des pigments d'encre. Adler (128) et van de Ven (129) ont montré que l'agitation favorise l'approche et la collision des particules de tailles semblables (homocoagulation) au détriment des particules de tailles différentes (hétérocoagulation). Dans une étude sur les mécanismes de rétention des charges minérales dans le papier, Davison (118) a suggéré que l'agglomération des particules de charges minérales a lieu même en présence des fibres, car la majorité des collisions surviennent entre les particules de charges minérales seulement. Comme ces systèmes sont très similaires à nos suspensions

d'encre et de fibres, il est plausible de penser que la formation des agrégats d'encre ne soit également pas affectée par la présence des fibres. Par contre, il est probable que l'agitation de suspensions fibreuses crée des forces de cisaillement abrasives provoquées par les mouvements circulaires des fibres (118) qui peuvent altérer et détruire en partie les agrégats formés. Toutefois, les encres à base d'huile contenues dans des suspensions fibreuses soumises à ces mêmes conditions de consistance et d'agitation, flottent relativement facilement même en présence de fibres. On peut donc avancer que la force et la résistance des agrégats d'encre constitue la principale différence qui distingue les encres à base d'huile des encres à base d'eau. Ainsi, lorsque la consistance augmente, les collisions entre les agrégats et les amas de fibres détruisent partiellement les agrégats d'encre flexographique car ceux-ci sont fragiles.

L'agrégation et la floculation de particules dans des systèmes agités sont généralement contrôlées par le degré d'agitation de la suspension. Le rôle et l'importance de l'agitation dans le mécanisme de floculation et d'agrégation de suspensions de particules a été mis en évidence depuis très longtemps (113,130). Les principes fondamentaux qui gouvernent la formation et la destruction des agrégats dans des systèmes agités simples devraient également s'appliquer pour des systèmes plus complexes comme ceux des suspensions de fibres et d'encre. Dans le domaine de la flottation des minéraux, il est reconnu que le degré de mélange d'une suspension durant la flottation a un impact très significatif sur l'efficacité du procédé (120). Les conditions hydrodynamiques d'une cellule de flottation telle la vitesse d'écoulement du fluide et des particules, la fréquence des collisions et la distribution de tailles des bulles d'air peuvent être variées en changeant la vitesse de l'agitateur et le débit d'air. La figure 4.7 a montré que pour des suspensions de fibres et d'encre préparées sous des conditions chimiques similaires et flottées à un débit d'air constant de 3L/min., l'efficacité de flottation des pigments atteint une valeur maximale pour une vitesse d'agitation de 1200

rpm puis diminue pour des vitesses plus grandes. Ces résultats indiquent clairement que l'efficacité de flottation atteint une valeur maximale au moment où l'intensité de l'agitation favorise la formation d'agrégats d'encre solide et d'entités bulle-particule suffisamment stable pour résister aux forces hydrodynamiques appliquées à la suspension. L'augmentation du niveau d'agitation augmente le temps de résidence des bulles d'air dans la suspension résultant de la dispersion de l'air en plus petites bulles (131). Par contre, lorsque l'intensité de l'agitation devient trop grande, les forces hydrodynamiques augmentent et favorisent le détachement des particules de la surface des bulles d'air ce qui réduit l'efficacité de flottation. Dorris et Nguyen (77) ont précédemment rapporté un comportement similaire pour des suspensions d'encre flexographique sans fibres. Bien que la vitesse d'agitation présente une tendance analogue pour des suspensions à haute consistance, il est clair que la quantité de fibres présente dans la suspension a un impact beaucoup plus considérable que la vitesse d'agitation sur l'efficacité de la flottation tel qu'indiqué par les valeurs de Fisher des variables (voir tableau 4.3).

L'air constitue l'élément moteur du procédé de flottation. Nos résultats (figure 4.9) ont montré que la variation du débit d'air, pour des suspensions agitées à une vitesse constante de 1200 rpm, a permis d'augmenter l'efficacité de flottation jusqu'à un débit d'air optimal de 3L/min. Dans la flottation des minéraux, il a été fréquemment rapporté que la vitesse de flottation augmentait avec le taux d'aération jusqu'à l'obtention d'un maximum après quoi la vitesse diminuait lorsque l'aération était accrue. Initialement, l'augmentation du débit d'air augmente le nombre de bulles et donc la probabilité de collisions bulle-particules et la vitesse de flottation (132,133). Toutefois, à mesure que le nombre de bulles augmente, celles-ci ont tendance à coalescer pour former des bulles plus grosses. La réduction de surface résulte en une baisse de la vitesse de flottation (132,133). La coalescence des bulles à mesure que leur nombre augmente explique donc pourquoi la vitesse de flottation diminue

quand le taux d'aération atteint une valeur critique. Nos résultats sont en accord avec ce mécanisme. Bien que l'optimisation du taux d'aération puisse améliorer la flottation des encres flexographiques, il en demeure pas moins que l'amélioration est modeste surtout quand la consistance est plus élevée que 0,5%. Comme le démontre l'analyse statistique au tableau 4.4, la consistance de la pâte a un effet beaucoup plus considérable sur l'efficacité de flottation que le débit d'air.

#### **4.4.2 Perte de matières et entraînement hydraulique.**

Comme mentionné précédemment, la quantité totale de solides récupérée dans la mousse résulte de la combinaison de deux mécanismes distincts: la flottation et l'entraînement hydraulique. La flottation est un procédé sélectif qui permet d'extraire des particules hydrophobes (pigments de noir de carbone) via leur attachement à des bulles d'air. Par contre, l'entraînement hydraulique est non-sélectif car des particules hydrophobes (pigments de noir de carbone) et hydrophiles (fibres) peuvent atteindre la mousse lorsque ces particules sont suspendues dans l'eau contenue dans les espaces entre les bulles. Dans le domaine de la flottation des minéraux, il est bien connu que l'entraînement des particules est approximativement proportionnel à la quantité d'eau récupérée dans le rejet de la flottation (123,124). Nos résultats de flottation en fonction de la consistance de la pâte (figure 4.6) ont toutefois montré que les pertes de noir de carbone et de fibres étaient imputables principalement à la flottation alors que les pertes de fibres étaient le résultat de l'entraînement et de la flottation. En effet, la forme de la courbe de la perte de noir de carbone indique nettement qu'elle est majoritairement causée par le procédé de flottation et que la perte par entraînement hydraulique est mineure. D'ailleurs, la perte de noir de carbone par entraînement, telle qu'illustrée par la courbe d'efficacité minimale à la figure 4.5, est faible et diminue avec la consistance de la suspension car la quantité d'eau rejetée diminue. Il est probable que cette diminution d'eau rejetée soit attribuable à la coalescence des bulles d'air (134,135) qui diminue

la surface totale des bulles. Par contre, l'entraînement des pigments de noir de carbone, pour des suspensions diluées, augmente légèrement avec la vitesse d'agitation (figure 4.7) ou le débit d'air (figure 4.9), résultant d'une plus grande quantité d'eau entraînée dans la mousse (22) due à la formation d'une plus grande quantité de petites bulles d'air dans la suspension.

Nos résultats de flottation en fonction de la consistance (figure 4.6) indiquent que la perte de fibres est pratiquement toujours supérieure à la perte d'eau pour les suspensions diluées mais qu'elle diminue et tend à se rapprocher de la perte d'eau à mesure que la consistance de la suspension augmente. Ces résultats suggèrent que la perte de fibres ne dépend pas uniquement de l'entraînement hydraulique comme l'ont proposé Ajersch et Pelton (136) mais que la flottation pourrait aussi contribuer à la perte totale de fibres dans le rejet de la flottation. Turvey (137), Schwinger et Dobias (138) et Galland *et al.* (139) ont montré que la présence des ions calcium dans une suspension fibreuse affecte la perte de fibres. Turvey (137) a d'ailleurs proposé que les ions calcium pouvaient réagir avec les groupements polyacrylates des particules d'encre flexographique pour former des complexes hydrophobes qui vont adhérer sur la surface des fibres et des fines et ainsi favoriser leur flottation. Il semble donc que la flottation pourrait expliquer la perte supplémentaire des fibres observée pour des suspensions diluées. La contribution relative des mécanismes de flottation et d'entraînement paraît donc plus importante pour des suspensions diluées et serait attribuable à leur plus grande homogénéité sous des conditions d'agitation données ce qui faciliterait la migration des bulles d'air vers la surface de la cellule. Par contre, lorsque la consistance augmente, les fibres ayant tendance à floculer, tendent à former des amas de fibres qui vont entraîner la coalescence des bulles d'air (134,135), altérer leurs déplacements dans la suspension fibreuse et par conséquent rendre plus difficile l'attachement des fibres à ces grosses bulles. Ajersch et Pelton (136) ont d'ailleurs montré que la flocculation des suspensions fibreuses réduit la perte de fibres longues ce qui peut également expliquer en partie la

réduction de la perte de fibres pour les suspensions concentrées. L'augmentation de la vitesse d'agitation (figure 4.8) et du débit d'air (figure 4.10) indiquent clairement que ces deux variables ont un effet significatif sur la perte de fibres et d'eau pour des suspensions diluées seulement, car elles affectent particulièrement la taille et le nombre de bulles d'air injectées dans la suspension fibreuse (132,133) et par conséquent la perte d'eau dans le rejet de la flottation. Toutefois, l'effet de la consistance de la suspension domine par rapport à la vitesse d'agitation ou du débit d'air.

#### **4.5 Conclusions.**

Les résultats de flottations de suspensions contenant une quantité croissante de fibres PTM et une quantité d'encre flexographique constante, conditionnées sous des conditions chimiques similaires, ont montré que la consistance des suspensions fibreuses a un effet très néfaste sur l'efficacité de flottation des particules d'encre flexographique. Il a été suggéré que l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone est tributaire des propriétés d'écoulement de la suspension fibreuse résultante des conditions d'opérations utilisées et qu'elles affectent considérablement la résistance et la taille des agrégats d'encre. Ces résultats ont mis en évidence la faible résistance des agrégats d'encre résultant de l'action des savons de calcium d'acides gras.

Bien que la taille des agrégats d'encre soit liée à la présence des fibres durant la flottation, il a été démontré que l'augmentation de la vitesse d'agitation et du débit d'air pouvaient améliorer la flottabilité des agrégats d'encre jusqu'à des valeurs limites de 1200 rpm et de 3L/min., respectivement. Toutefois, une augmentation subséquente de la vitesse ou du débit d'air réduit l'efficacité de flottation des pigments de noir de carbone.

L'augmentation de la consistance des suspensions fibreuses a diminué légèrement la perte de fibres par entraînement hydraulique dans le rejet de la

flottation. Toutefois, bien que la perte de fibres ait été supérieure à la perte d'eau, il a été établi que la contribution relative des mécanismes de flottation et d'entraînement hydraulique envers la perte de fibres a varié en fonction de la consistance de la suspension. L'effet de ces deux mécanismes a été plus grand pour des suspensions diluées. Toutefois, l'augmentation de la vitesse d'agitation et du débit d'air a résulté en un accroissement de la perte de fibres et d'eau dans la mousse attribuable à une meilleure dispersion des bulles d'air dans la suspension fibreuse.

## CHAPITRE V

# EFFET DE LA CONSISTANCE D'UNE SUSPENSION FIBREUSE SUR LE DÉSENCRAGE PAR FLOTTATION D'UN SYSTÈME RÉEL DE PAPIER JOURNAL IMPRIMÉ PAR FLEXOGRAPHIE

### 5.1 Introduction.

Le désencrage par flottation des encres flexographiques à base d'eau constitue encore une problématique importante pour les désencreurs. Plusieurs travaux ont été effectués pour tenter d'améliorer la désencrabilité par flottation des encres à base d'eau. Toutefois, aucune solution pratique et peu coûteuse n'a encore été trouvée pour contrer l'effet néfaste de ces encres sur la qualité de la pâte désencrée lorsqu'une trop grande proportion d'encre flexographique est présente dans la matière première.

Deux approches ont principalement été utilisées pour étudier la désencrabilité des encres flexographiques. La première approche consiste à simuler, en laboratoire ou en usine pilote, certaines opérations d'une usine commerciale. Les essais sont habituellement effectués avec des mélanges de vieux papiers contenant diverses proportions de vieux journaux imprimés par le procédé flexographique. Jarrehult *et al.* (31), Putz (38) et Fernandez et Hodgson (140) ont montré que la trituration conventionnelle en milieu alcalin des vieux papiers imprimés par flexographie produit une dispersion colloïdale de très petites particules d'une taille moyenne d'environ 0,2 µm. Celles-ci, étant plus petites que la plage d'efficacité optimale du procédé de flottation (141), ne peuvent alors pas être flottées adéquatement, demeurent dans la pâte et

contribuent à réduire la blancheur de la pâte désencrée. De plus, la présence de ces encres altère considérablement l'efficacité du procédé de clarification des eaux usées générées par l'étape de lavage qui suit généralement la flottation (142). Ces résultats ont été attribués principalement à la très faible taille et au fort caractère hydrophile des particules d'encre flexographique libérées lors de la trituration (53). Mah *et al.* (34), Galland et Vernac (32) et Tremont (142) ont clairement montré que la blancheur de la pâte après la flottation diminue considérablement lorsque la proportion de vieux papiers imprimés par flexographie contenue dans la matière première dépasse 20%. Des analyses microscopiques d'échantillon de pâtes après la trituration ont montré que les particules d'encre flexographique sont totalement détachées de la surface des fibres mais qu'elles n'ont pas tendance à s'agglomérer comme dans le cas des encres à base d'huile (34). Bien que cette approche permette d'évaluer en laboratoire des stratégies applicables en usines, elle comporte cependant certaines lacunes qui compliquent la compréhension des phénomènes fondamentaux impliqués durant le désencrage.

Une seconde approche intéressante a récemment été proposée pour élucider et comprendre les principes de base qui régissent spécifiquement la flottation de ces encres. Cette approche consiste à effectuer des essais en laboratoire avec des systèmes et des techniques mieux caractérisés et plus élaborés. L'approche préconisée implique l'utilisation de systèmes de complexité croissante. Dorris et Nguyen (77), Hooper (79) et Hooper *et al.* (78) ont d'abord effectué des flottations de dispersions modèles d'encre flexographique et gravure à base d'eau. Ils ont démontré que les savons de calcium d'acides gras utilisés comme agent collecteur lors de la flottation sont aussi efficaces pour les encres à base d'eau que pour les encres à base d'huile traditionnelles pourvu qu'il n'y ait pas de fibres dans la suspension durant la flottation. Hooper (79) et Hooper *et al.* (78) ont toutefois montré que l'addition de fibres à des dispersions d'encre gravure à base d'eau, conditionnées en présence des mêmes savons de calcium d'acides gras, a résulté en une baisse

considérable de la blancheur des pâtes après flottation. Ces résultats ont démontré que la présence des fibres a altéré le mécanisme de collection des pigments d'encre et par conséquent réduit l'efficacité de flottation. Comme la flottabilité des encres gravure à base d'eau en absence de fibres à l'aide des savons de calcium d'acides gras est très similaire à celle des encres flexographiques (78) et que l'effet néfaste des encres flexographique sur la blancheur de la pâte désencrée est fréquemment observé dans les usines de désencrage utilisant ces mêmes savons de calcium d'acides gras, il est alors très probable qu'une influence similaire des fibres puisse diminuer l'efficacité de flottation des pigments d'encre flexographique. Nous avons donc entrepris une étude plus poussée pour établir l'effet des fibres sur l'efficacité de flottation des pigments d'encre flexographique (chapitre IV). Nous avons montré que l'addition d'une quantité croissante de fibres à une dispersion d'encre flexographique suivi d'un conditionnement et d'une flottation sous des conditions d'opérations constantes a réduit progressivement l'efficacité de flottation. Ces résultats ont été attribués à la faible résistance des agrégats d'encre aux forces de friction et de cisaillement engendrées par l'agitation d'une suspension flokulée de fibres durant la flottation.

Bien que ces essais aient été effectués à l'aide de systèmes modèles dans lesquels une dispersion d'encre est ajoutée à une suspension de fibres vierges, nous avons comparé les deux systèmes afin d'établir la pertinence et la validité de l'utilisation des systèmes modèles pour simuler les « vrais systèmes ». Du vieux papier journal imprimé avec de l'encre flexographique a d'abord été tritiqué à l'aide d'un trituateur de laboratoire. Par la suite, des flottations ont été effectuées avec une cellule de flottation de laboratoire selon des conditions d'opérations similaires à celles employées avec les systèmes modèles (chapitre IV). Nous avons étudié l'effet de la consistance sur l'efficacité de flottation de l'encre flexographique.

## 5.2 Méthodologie expérimentale.

### 5.2.1 Papier journal.

Du vieux papier journal imprimé avec de l'encre flexographique a été obtenu d'un imprimeur de la côte ouest canadienne et employé pour effectuer les essais de flottation. La matière première a été utilisée telle que reçue sans enlever les pages contenant une trop grande proportion d'encre de couleur. Le papier a d'abord été déchiré en carreaux de 5 cm × 5 cm puis entreposé dans une chambre à température et à humidité contrôlé.

### 5.2.2 Trituration et flottation.

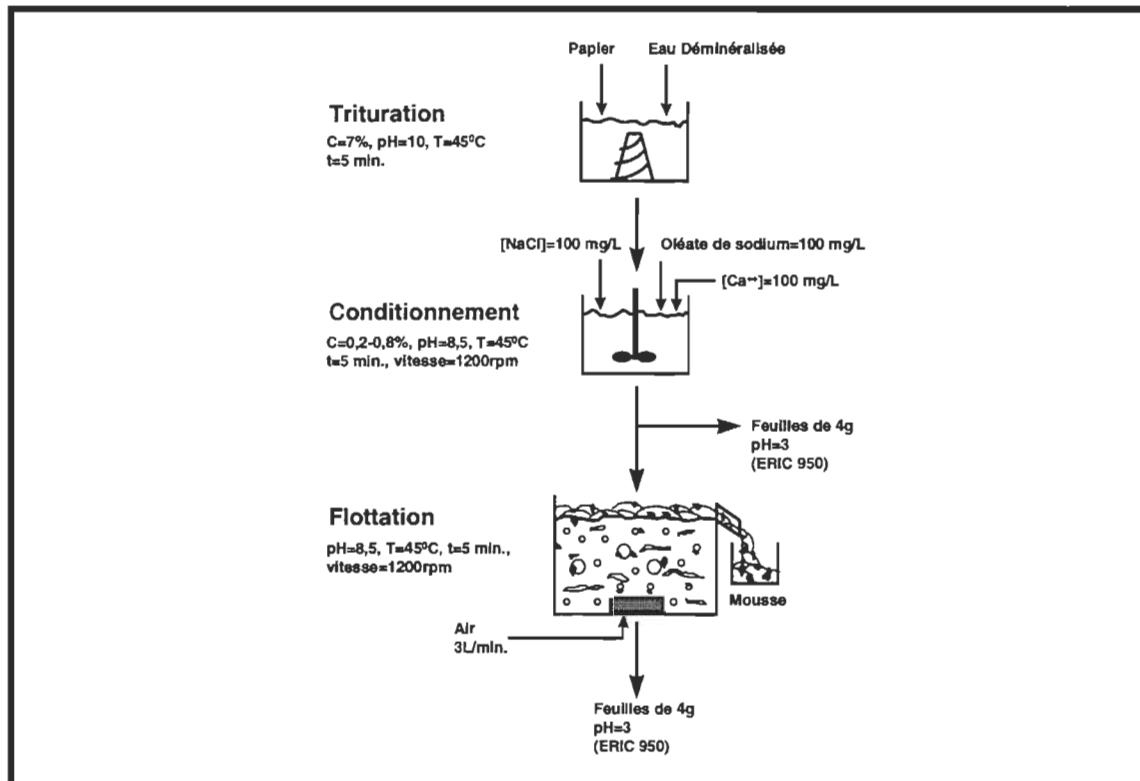
La trituration du papier journal a été effectuée à l'aide d'un trituateur hélicoïdal de laboratoire Formax Maelstrom (Adirondack Machine Corp., Glens Falls, N.Y.) équipé d'un moteur de 0,75 kW. Le vieux papier a été triturer dans de l'eau déminéralisée sans addition de produits chimiques. Le pH a été ajusté à 10 à l'aide d'une solution standard de NaOH 1M. Le trituateur a été opéré à une consistance de 7% et à une température de 45°C pendant 15 minutes. La pâte triturer a ensuite été entreposée à 4°C jusqu'à son utilisation pour les flottations.

Les suspensions de pâte ont d'abord été préparées en diluant une certaine quantité de pâtes triturer avec de l'eau déminéralisée pour obtenir les consistances requises pour les flottations telle que présenté au tableau 5.1. La température des suspensions de pâte a été maintenue à 45°C et la force ionique a été ajustée à l'aide de NaCl (100 mg/L). Ensuite, les concentrations d'oléate de sodium et d'ions calcium des suspensions de pâtes ont été ajustées à 100 mg/L respectivement à l'aide de solutions mères d'oléate de sodium et de chlorure de calcium. Le pH final a été fixé à 8,5 à l'aide de solutions standards de NaOH ou de HCl 1M. Les suspensions de pâtes et de produits chimiques

ont ensuite été conditionnées pendant 5 minutes avec un agitateur électrique à une vitesse constante de 1200 rpm. Les flottations ont été réalisées à l'aide d'une cellule de flottation Leeds de 6,5 L (121) à 1200 rpm et à un pH constant de 8,5. La figure 5.1 montre le schéma expérimental des diverses étapes requises pour l'expérimentation.

**TABLEAU 5.1 Consistances de flottation des suspensions fibreuses de la pâte triturée.**

Essai	Consistance (%)
1	0,2
2	0,4
3	0,6
4	0,8



**FIGURE 5.1 Schéma expérimental pour la trituration, le conditionnement et la flottation des suspensions de pâtes.**

### **5.2.3 Préparation des feuilles.**

Des feuilles standards pour la détermination des propriétés optiques (4g; 200g/m<sup>2</sup>) ont été préparées à partir d'échantillons de la suspension de pâtes prélevées avant et après la flottation selon la méthode standard T218-om91 de la norme Tappi. Les suspensions de pâte ont préalablement été acidifiées à pH 3 avant de faire les feuilles afin de provoquer l'agglomération de l'encre contenue dans la pâte et de minimiser la perte de pigments par lavage dans le filtrat lors de la fabrication des feuilles (77). Les échantillons ont alors été filtrés sur un papier filtre Whatman 50 (Whatman Corp., Clifton, N.J.) de 15 cm de diamètre.

### **5.2.4 Méthodes d'analyses.**

La concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) des feuilles de 4g a été déterminée sur le côté opposé au papier filtre à l'aide d'un réflectomètre Technibrite Micro TB-1C (Technibrite Corp., New Albany, Indiana) selon la méthode développée par Jordan et Popson (110). Cette méthode optique permet d'estimer précisément la concentration d'encre résiduelle à partir de la mesure du coefficient d'absorption de Kubelka-Munk à 950 nm. Ils ont montré que la variation de la réflectance dans l'infrarouge est principalement fonction de la présence d'encre et n'est pas influencée par les fibres.

L'efficacité de flottation réelle a été calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$\eta_{\text{réelle}} = \frac{\text{ERIC}_{\text{av. flot.}} - \text{ERIC}_{\text{ap. flot.}}}{\text{ERIC}_{\text{av. flot.}} - \text{ERIC}_{\text{lavage}}} \times 100 \quad [5.1]$$

où les valeurs de ERIC représentent les concentrations d'encre résiduelles effectives des échantillons de pâtes prélevés avant et après la flottation ainsi

que de celle d'un échantillon de pâte après trituration soumis à un lavage prolongé avec de l'eau déminéralisée ( $\text{ERIC}_{\text{lavage}}$ ). Pour le lavage, l'échantillon a d'abord été dilué avec de l'eau déminéralisée à une consistance de 1% puis conditionné avec un agent séquestrant, le DTPA (300 mg/L), en milieu alcalin (pH 8,5) pendant 5 minutes afin de disperser les agrégats d'encre et de favoriser l'extraction des particules d'encre de la suspension fibreuse. Ensuite, la suspension de pâte a été lavée, avec 2 L d'eau déminéralisée préalablement ajustée à pH 8,5, à l'aide d'un Dynamic Drainage Jar (DDJ) (Paper Chemistry Laboratory Inc., Carmel, N.Y.) équipé d'un tamis de 200 mailles. La pâte épaissie a ensuite été dispersée dans l'eau déminéralisée et acidifiée à pH 3 puis des feuilles de 4g ont été fabriquées selon la méthode de préparation des feuilles décrite précédemment.

### 5.3 Résultats.

Le tableau 5.2 présente les concentrations d'encre résiduelles effectives des échantillons de pâtes prélevés avant et après la flottation en fonction de la consistance de la suspension fibreuse dans la cellule de flottation.

**TABLEAU 5.2 Concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) avant et après flottation en fonction de la consistance de la suspension.**

Consistance (%)	ERIC avant flottation (ppm)	ERIC après flottation (ppm)
0,2	2756	677
0,4	2636	741
0,6	2869	1187
0,8	2635	1267

Le tableau 5.3 montre les concentrations d'encre résiduelles de la pâte prélevée après trituration et lavée avec l'eau déminéralisée à l'aide du DDJ et celle des marges non-encrié du papier journal.

Les résultats indiquent que la concentration initiale d'encre avant la flottation est relativement constante en fonction de la consistance de la suspension fibreuse (tableau 5.2).

**TABLEAU 5.3 Concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) des suspensions de pâtes triturées et lavées avec de l'eau déminéralisée dans un DDJ.**

Essai	ERIC (ppm)
1	183
2	184
3	191
Moyenne	186
Marges triturées <sup>a</sup>	26

<sup>a</sup> Marges du papier journal triturées à pH 10 puis la suspension a été acidifiée à pH 3 avant de faire les feuilles de 4g.

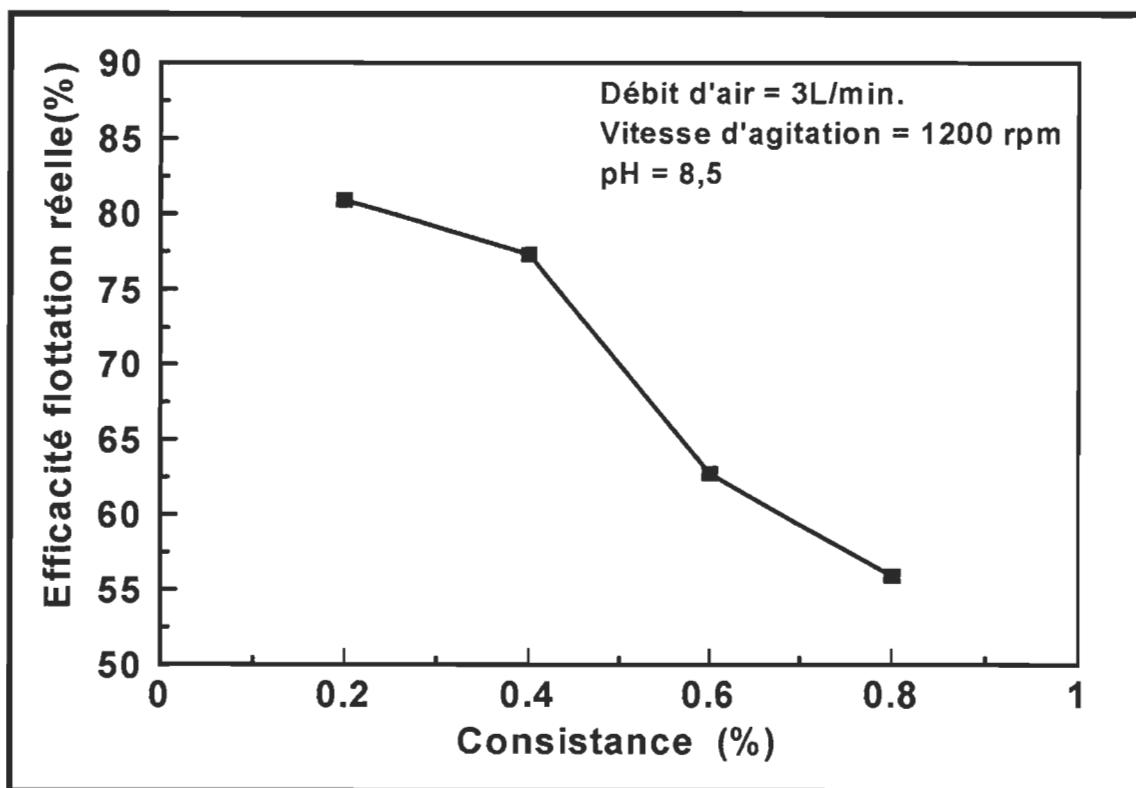
En général, la concentration d'encre de ces systèmes diminue lorsque la consistance des suspensions fibreuses diminue car elles sont préparées à partir d'une pâte concentrée initiale. Ainsi, la proportion encre/fibre de suspensions fibreuses diluées demeure constante alors que dans les systèmes modèles utilisés aux chapitres précédents (chapitres III et IV), la quantité d'encre était fixée, peu importe la consistance des suspensions fibreuses alors que le rapport encre/fibre diminuait à mesure que la consistance augmentait. Il convient de noter que la concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) a été évaluée à partir de feuilles de 4g dont la fabrication a nécessité le prélèvement d'une quantité fixe de fibres pour chacune des suspensions. Comme la

consistance de ces suspensions variait, il a donc fallu prélever des volumes inversement proportionnels aux consistances des suspensions pour obtenir la quantité de fibres requises pour fabriquer ces feuilles. Par conséquent, cette procédure a annulé l'effet de la variation de la concentration d'encre et explique la constance des concentrations d'encre des feuilles avant flottation.

Le tableau 5.3 montre que la concentration d'encre résiduelle effective des pâtes lavées avec le DDJ est relativement basse comparativement à celles des feuilles après flottation (tableau 5.2) ce qui indique que le lavage est particulièrement efficace pour extraire une grande proportion des pigments d'encre. Par contre, il est clair qu'une faible quantité d'encre résiduelle (i.e. ~120 mg/L) est redéposée sur les fibres et demeure dans la pâte même sous des conditions de lavage très prononcées puisque la concentration d'encre résiduelle effective (ERIC) est supérieure à la valeur obtenue pour la pâte non-encree (marges du papier journal).

Nos résultats (tableau 5.2) indiquent que la consistance de la suspension fibreuse réduit la flottabilité des pigments d'encre flexographique car la concentration d'encre résiduelle effective des feuilles après flottation augmente avec la consistance indiquant qu'une quantité d'encre plus importante demeure dans la pâte après la flottation. La figure 5.2 montre la variation de l'efficacité de flottation réelle calculée à l'aide de l'équation 5.1 en fonction de la consistance des suspensions fibreuses. Les flottations ont été effectuées à un pH constant de 8,5 en présence d'oléate de sodium (100 mg/L) et d'ions calcium (100 mg/L). Le débit d'air et la vitesse d'agitation ont été maintenus constants à 3L/min. et 1200 rpm respectivement. L'efficacité de flottation réelle des pigments d'encre diminue significativement lorsque la consistance de la suspension fibreuse augmente. Toutefois, on n'observe pas de plafonnement pour des consistances élevées ( $C > 0,5\%$ ) comme lors des essais avec des systèmes modèles (chap. IV, figure 4.5). Toutefois, il est clair que

l'augmentation de la quantité de fibres altère le mécanisme de flottation des pigments d'encre comme pour les systèmes modèles.



**FIGURE 5.2 Efficacité de flottation réelle de l'encre flexographique en fonction de la consistance de la suspension fibreuse.**

#### 5.4 Discussion.

Des études récentes ont démontré que les dispersions d'encre flexographique (77) et gravure à base d'eau (78,79), dans des systèmes sans fibres, peuvent être flottées convenablement à l'aide des mêmes savons de calcium d'acides gras utilisés pour les encres à base d'huile traditionnelles. Ils ont montré que ces savons, utilisés en milieu alcalin en présence d'un excès d'ions calcium, ont déstabilisé et provoqué l'agglomération des pigments d'encre en particules de tailles supérieures à 10 µm. Par conséquent, l'efficacité de flottation de ces encres a été améliorée de façon significative à l'aide de la chimie des savons de calcium d'acides gras. Par contre, la flottation des

pigments d'encre a diminué considérablement lorsque des fibres ont été mélangées à des dispersions d'encre maintenues sous des conditions de déstabilisation et d'agrégation similaires à celles utilisées avec les systèmes sans fibre (78,79). Nous avons aussi clairement démontré au chapitre IV l'effet néfaste des fibres sur l'efficacité de flottation des pigments d'encre flexographique. L'addition d'une quantité croissante de fibres à des dispersions d'encre soumises à des conditions d'opération et de flottation constantes, a résulté en une diminution progressive de l'efficacité de flottation en fonction de la consistance de la suspension fibreuse. Ces résultats ont été attribués principalement à la faible résistance des agrégats d'encre formés par l'action des savons de calcium d'acides gras.

Bien que les essais précédents ont été réalisés à l'aide de systèmes modèles, des essais similaires avec du papier journal imprimé par flexographie ont été effectués pour comparer le comportement des systèmes modèles avec ceux de systèmes réels et établir la pertinence et la validité de l'approche utilisée aux chapitres précédents. Nos résultats indiquent une tendance relativement similaire à celle des systèmes modèles (figure 5.2). Il est clair que l'augmentation de la quantité de fibres dans la suspension fibreuse altère le mécanisme de flottation des agrégats d'encre et résulte en une diminution significative de la flottabilité des particules d'encre flexographique. Même si le comportement à haute consistance ( $C > 0,5\%$ ) diffère de celui des systèmes modèles (chap. IV, figure 4.5), il est évident que la présence des fibres contribue à la diminution de l'efficacité de flottation des pigments d'encre. On peut attribuer les différences entre le système réel et le système modèle à la différence chimique de l'encre flexographique utilisée dans les deux cas, à un rapport encre/fibre différent et à des particules d'encre possiblement plus grosses lorsque l'encre est détachée par trituration plutôt que par ajout d'une suspension fraîche d'encre flexographique dans la pâte.

## 5.5 Conclusions.

Les résultats de flottations de suspensions fibreuses de papier journal imprimé par flexographie conditionnées sous des conditions chimiques et d'agitation constantes ont démontré que l'efficacité de flottation des pigments d'encre est très fortement influencée par la présence des fibres. La flottabilité des pigments d'encre de ces suspensions fibreuses montre une tendance très comparable à celle de suspensions modèles de fibres PTM mélangées avec des dispersions d'encre flexographique et conditionnées sous les mêmes conditions d'opérations. Il semble raisonnable de postuler que la faible résistance aux forces hydrodynamiques des agrégats d'encre formés par l'action des savons de calcium d'acides gras utilisés comme agent collecteur est en partie responsable de la diminution de l'efficacité de flottation des pigments d'encre comme il a été proposé précédemment pour les systèmes modèles. Il s'avère donc que la flottabilité des pigments d'encre flexographique, qu'ils aient été ajoutés sous forme d'une dispersion colloïdale dans la pâte ou qu'ils résultent du décrochage de l'encre de la surface des fibres lors de la trituration du papier journal, se comporte essentiellement de façon similaire et donc que ces deux systèmes sont semblables. L'utilisation de systèmes modèles constitués du mélange de suspensions d'encre et de fibres non-imprimées afin d'étudier le mécanisme de flottation des pigments d'encre flexographique semble donc une approche valable et pertinente.

## CHAPITRE VI

### EFFET DES FIBRES SUR L'AGRÉGATION DE L'ENCRE FLEXOGRAPHIQUE

#### 6.1 Introduction.

Le désencrage des journaux imprimés avec des encres flexographiques à base d'eau constitue encore aujourd'hui une problématique majeure pour les désencreurs. Leurs présences en faible quantité dans la matière première est suffisante pour créer d'importants problèmes d'opération et produire une baisse marquée de la blancheur du papier (34). Les polymères acryliques utilisés comme agent liant dans la formulation des encres flexographiques sont en grande partie responsable des problèmes de désencrage observés en usines. Ce liant à base de résines acryliques a pour but de stabiliser la suspension d'encre avant son application sur le papier et de fixer les pigments sur la surface du papier lors du séchage (30). Lors de la trituration du papier en milieu alcalin, la résine se solubilise et disperse les pigments d'encre sous forme de très petites particules à la fois trop hydrophiles et de trop faible taille pour flotter efficacement (31,38).

Le rôle des savons de calcium d'acides gras dans le mécanisme d'agrégation et de flottation des encres a été étudié depuis longtemps. Toutefois, l'importance des phénomènes de précipitation et d'adsorption des savons n'est pas encore clairement établie. Parmi les mécanismes proposés pour décrire l'agrégation des pigments d'encre à l'aide des savons de calcium d'acides gras (27,28), celui de Larsson *et al.* (24) est le plus fréquemment cité. Ceux-ci ont suggéré que l'oléate de sodium est précipité sous forme de petites

particules insolubles d'oléate de calcium qui enrobent les particules d'encre agglomérées par l'action des ions calcium en excès. Ce phénomène de microencapsulation rend les agrégats plus hydrophobes ce qui provoque un attachement efficace aux bulles d'air. Une récente étude (143) faite sur des encres à base d'huile, a montré que les ions calcium précipitent les acides gras et réduisent la charge de surface des particules d'encre et des agrégats encresavon ce qui est en accord avec le mécanisme de Larsson *et al.* (24).

Plusieurs travaux ont démontré l'inefficacité de collection des particules d'encre flexographique lors du désencrage par flottation à l'aide des savons de calcium d'acides gras (31,34,38,53). Dorris et Nguyen (77) et Hooper *et al.* (78) ont récemment étudié, à l'aide de systèmes modèles sans fibre, le mécanisme d'agrégation et de flottation des encres flexographique et gravure à base d'eau. Leurs études ont montré que les savons de calcium d'acides gras sont aussi efficaces pour les encres à base d'eau que pour les encres à base d'huile suggérant ainsi que le même mécanisme de microencapsulation prévaut pour les encres à base d'eau. Toutefois, lorsque les dispersions d'encre sont mélangées avec des fibres et conditionnées à l'aide de ces mêmes savons de calcium, une perte de blancheur significative des pâtes est observée après la flottation indiquant que la présence des fibres altère le mécanisme d'agrégation des particules d'encre et par conséquent diminue l'efficacité de flottation de l'encre.

Afin d'établir le rôle des fibres sur l'efficacité de flottation de l'encre flexographique, nous avons effectué, au chapitre IV, des flottations de suspensions de fibres de concentrations variables conditionnées avec une encre flexographique commerciale sous des conditions d'agitation constantes. Nos résultats ont clairement démontré que la perte d'efficacité de flottation résulte principalement de la faible résistance des agrégats d'encre soumis aux forces de cisaillement et de turbulence générées par l'agitation dans la cellule de flottation. La présence des fibres semble donc briser les agrégats d'encre en

particules trop petites pour être flottées efficacement. Au chapitre V, ces résultats ont été validés sur un système réel de pâtes de diverses consistances obtenues par trituration d'un papier journal imprimé par flexographie.

Dans le but de vérifier si les fibres peuvent effectivement altérer le mécanisme d'agrégation de l'encre flexographique et briser les agrégats d'encre, une approche similaire à celle décrite aux chapitres III et IV a été adoptée. Une encre flexographique commerciale a été mélangée à des suspensions de fibres PTM vierges de concentrations croissantes. Ces suspensions ont alors été mélangées sous des conditions d'agitation constantes en présence d'un savon de calcium d'acides gras puis nous avons déterminé le degré d'agrégation de l'encre par des mesures de réflectances de déposition d'encre sur des membranes micropores et la distribution de tailles des agrégats d'encre par analyse d'images.

## **6.2 Méthodologie expérimentale.**

### **6.2.1 Dispersion d'encre.**

La préparation des dispersions d'encre flexographique utilisées dans ce chapitre est identique à celle décrite au chapitre II.

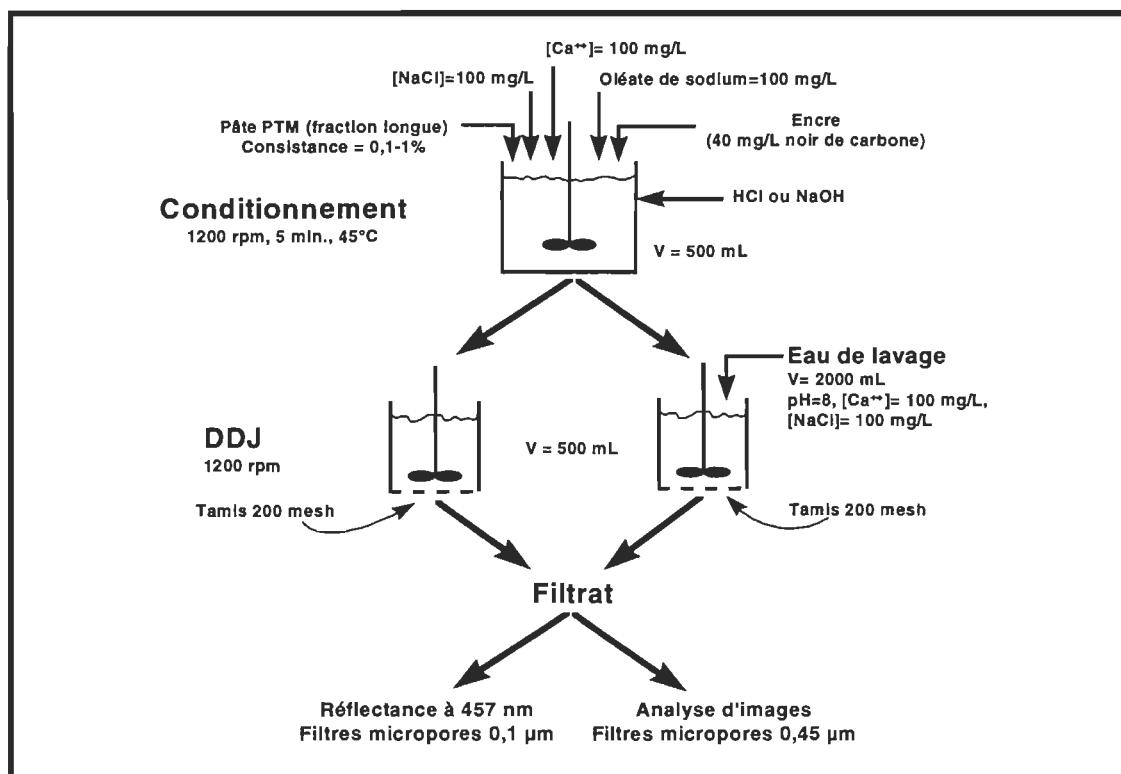
### **6.2.2 Suspension de pâte.**

Les tests de flocculation ont été effectués avec la fraction longue d'une pâte PTM dont les caractéristiques sont décrites au chapitre III. Le fractionnement de la pâte a été obtenu en dispersant 7,5 g sec de fibres PTM dans 750 mL d'eau déminéralisée à l'aide d'un désintégrateur Tappi (Noram, Pointe-Claire, Québec) pendant 2 minutes. Ensuite, la suspension a été versée dans un « Dynamic Drainage Jar » (DDJ) (Paper Chemistry Laboratory Inc., Carmel, New-York, USA) équipé d'un tamis de 200 mailles. La suspension de

pâte a été agitée à 1500 rpm pendant quelques secondes puis la suspension a été drainée tout en maintenant la vitesse de l'agitateur à 750 rpm. Durant le drainage, 750 mL d'eau déminéralisée a été ajoutée à la suspension. Cette étape de dilution et de drainage a été répétée deux fois. L'échantillon de 7,5 g initial a produit 5,6 g de fibres longues.

### 6.2.3 Agrégation de l'encre flexographique en présence de fibres.

La figure 6.1 présente un diagramme des principales étapes pour déterminer le degré d'agrégation de l'encre flexographique en présence d'une quantité variable de fibres.



**FIGURE 6.1 Schéma expérimental pour les tests d'agrégation de l'encre flexographique en présence de fibres.**

Les échantillons de pâtes ont d'abord été dilués avec de l'eau déminéralisée dans un récipient thermostaté de 500 mL à diverses

consistances comprises entre 0,1 et 1%. La température de la suspension de pâte a été maintenue à 45°C et la force ionique a été ajustée à l'aide de NaCl (100 mg/L). Le pH de la suspension a ensuite été ajusté du côté alcalin. De l'encre flexographique concentrée a été additionnée à la pâte de façon à obtenir une concentration de noir de carbone de 40 mg/L. Les concentrations d'oléate de sodium et d'ions calcium ont été maintenues à 100 mg/L. Le pH final de la suspension a été ajusté à 8,5 à l'aide de solutions standards de NaOH ou de HCl 1M.

La suspension de pâte, d'encre et de produits chimiques a ensuite été agitée à l'aide d'un agitateur électrique à une vitesse constante de 1200 rpm pendant 5 minutes comme dans les expériences de redéposition (voir le chapitre III) afin de simuler les conditions de turbulence d'une cellule de flottation.

Dans une première série d'expérimentations, les suspensions fibreuses conditionnées ont été drainées directement à l'aide du DDJ équipé d'un tamis de 200 mailles. Dans une deuxième série, les suspensions fibreuses conditionnées ont été lavées à l'aide du DDJ avec un volume de 2L d'eau déminéralisée ajustée aux mêmes conditions de pH, de NaCl et d'ions calcium que la suspension de pâte conditionnée (voir le chapitre III) pour éliminer la rétention des pigments d'encre dans la pâte et maintenir les conditions d'agrégation des pigments d'encre dans les filtrats de lavage similaires à celles des suspensions fibreuses non-lavées. La vitesse de l'agitateur du DDJ a été maintenue à 1200 rpm et le filtrat a été récolté pour la préparation de membranes micropores.

#### **6.2.4 Préparation des membranes micropores.**

Des échantillons du filtrat du DDJ ont été filtrés sur des membranes micropores à l'aide d'un appareil à filtration en verre de 47 mm de diamètre

(Millipore Corp., Bedford, Massachusetts, USA). Pour l'analyse d'images, un volume de filtrat de 0,5 mL a d'abord été dilué à 25 mL avec de l'eau déminéralisée ajustée aux mêmes conditions que l'essai, puis filtré sur une membrane micropore de 0,45 µm (Nuclepore Membra-fil, Costar Corp., Cambridge, Massachusetts, USA). Pour évaluer le degré de flocculation, un volume de filtrat du DDJ de 5 mL a été filtré sur une membrane micropore de 0,1 µm (Nuclepore Membra-Fil, Costar Corp., Cambridge, Massachusetts, USA) afin d'y déposer une couche uniforme d'encre. Le choix d'une membrane aussi fermée s'est avéré essentiel afin de retenir toutes les particules d'encre sur la surface de la membrane.

#### **6.2.5 Mesure du degré d'agrégation et détermination de la distribution des tailles des agrégats d'encre.**

Le degré d'agrégation de l'encre flexographique contenue dans le filtrat de lavage du DDJ a été déterminé de façon indirecte par des mesures de la réflectance de la couche d'encre déposée sur les membranes micropores. Les membranes micropores ont été préparées selon la méthode décrite précédemment (section 6.2.4) et la réflectance à une longueur d'onde effective de 457 nm a été mesurée à l'aide d'un réflectomètre Technibrite Micro TB-1C (Technibrite Corp., New-Albany, Indiana, USA). Il est bien connu que les propriétés optiques (couleur, teinte, opacité) des dispersions de pigments varient selon l'état de dispersion de ces pigments (121,144-146). Lorsque le degré de dispersion des pigments augmente, la teinte ou la couleur d'une suspension ou d'un film de pigments augmente. Ces caractéristiques varient de façon approximativement inverse au degré d'agrégation ou de flocculation des pigments présents dans cette suspension ou ce film et dépendent de la surface spécifique des agglomérats de pigments. Notre approche repose donc sur ce concept. Nous déterminerons le degré de flocculation des dispersions d'encre par des mesures de réflectance sur des échantillons de particules d'encre déposés sur des membranes micropores. La variation de la réflectance étant

fonction de la taille des agrégats d'encre déposés sur la membrane nous fournira une mesure relative du degré de flocculation de l'encre flexographique.

La distribution des tailles des agrégats d'encre, comprise entre 1 et 40  $\mu\text{m}$ , contenus dans le filtrat du DDJ et déposés sur des membranes micropores a été déterminée à l'aide d'un analyseur d'images équipé du programme d'acquisition et d'analyse des données Ultimage 2 (Graftek-France, vendue par GTFS Inc., Santa Rosa, Ca.).

### 6.3 Résultats.

#### 6.3.1 Evaluation de la précision de la méthode de mesure du degré d'agrégation de l'encre par la mesure de réflectance.

La précision de la méthode utilisée pour évaluer le degré d'agrégation de l'encre flexographique a été déterminée pour divers essais. Le tableau 6.1 présente les résultats pour des suspensions d'encre en absence de fibres.

**TABLEAU 6.1 Estimation de la précision de la méthode de mesure de la réflectance des membranes micropores pour des suspensions d'encre dispersées**

Essais <sup>a</sup>	pH	[Oléate <sup>-</sup> ] (mg/L)	[Ca <sup>++</sup> ] (mg/L)	Blancheur ISO (%)
1	8	0	0	78.7
2	8	0	0	79.9
3	8	0	0	74.5
4	8	0	0	76.4
			Moyenne	77.4
			Var. (%)	3.1

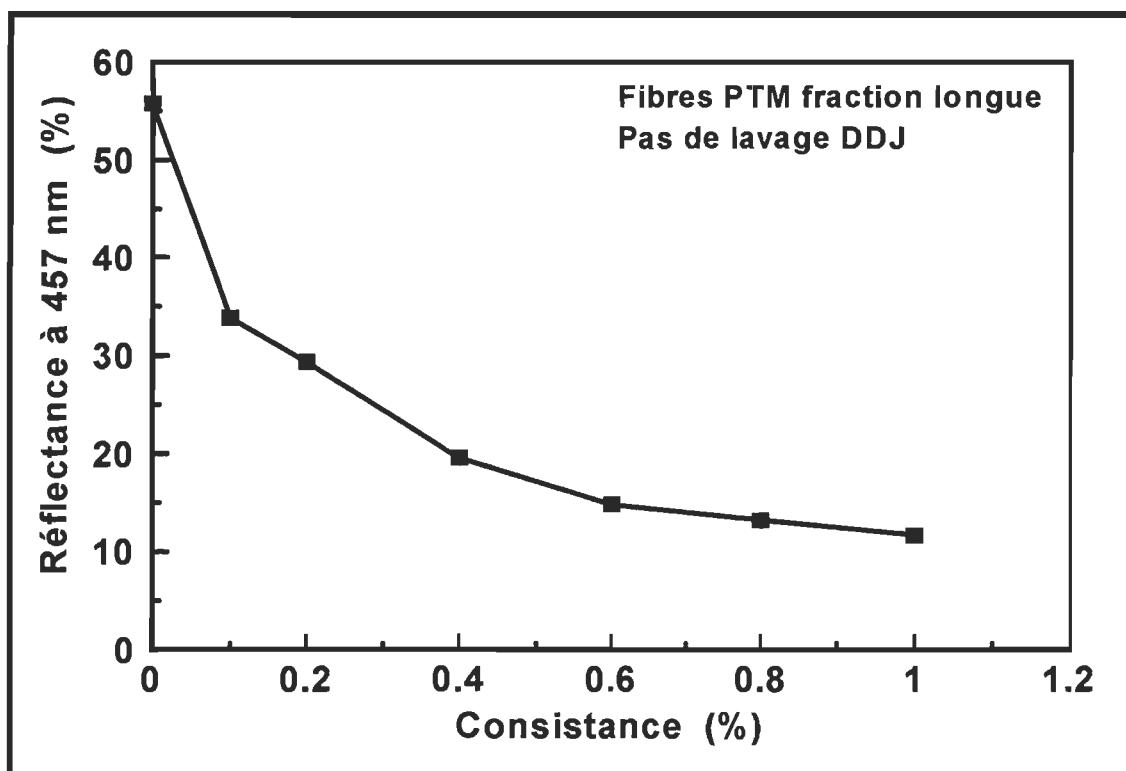
<sup>a</sup>Dilution de l'échantillon: 1mL/25mL.

Masse de noir de carbone déposée = 0,04 mg

Nos résultats indiquent que la méthode d'évaluation du degré d'agrégation de l'encre, pour des suspensions d'encre dispersées est relativement précise et par conséquent nous permettra d'évaluer le degré d'agrégation de suspensions de fibres et d'encre flexographique conditionnées sous diverses conditions d'opérations.

### **6.3.2 Effet de la consistance de la pâte sur l'agrégation de l'encre flexographique.**

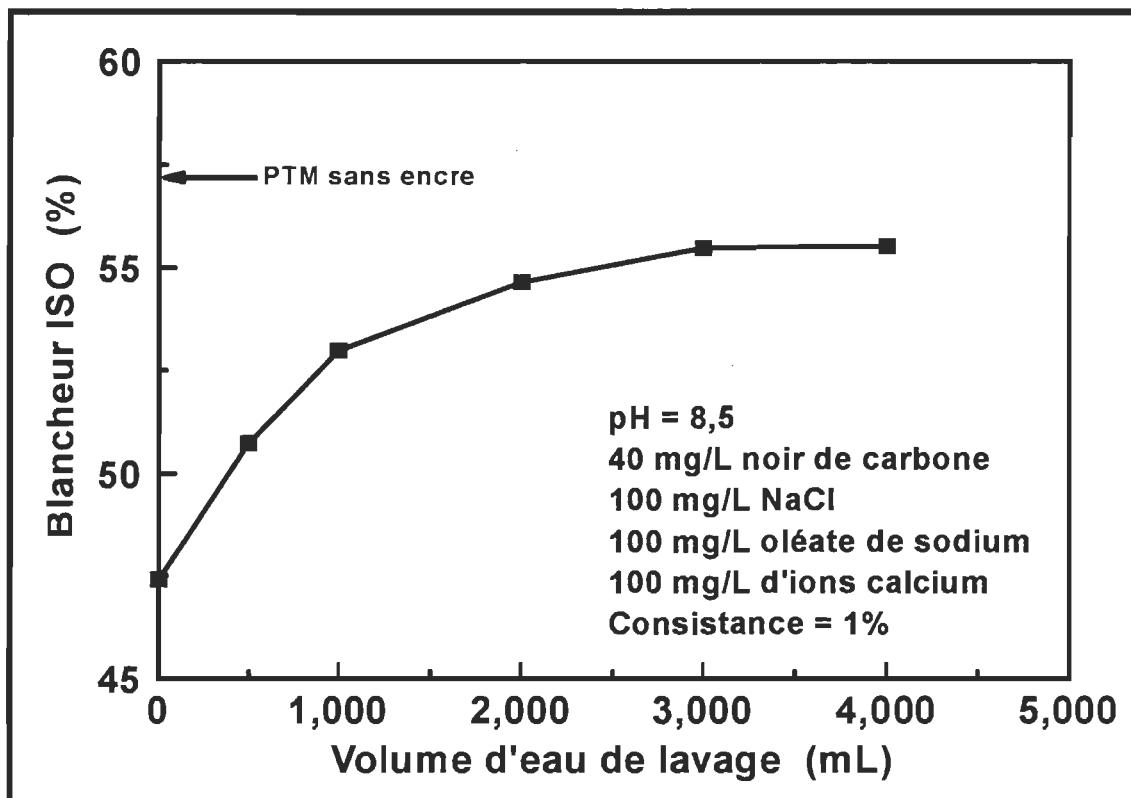
Dans cette première série d'expérimentations, nous avons évalué l'effet de la consistance de la suspension fibreuse sur le degré d'agrégation de l'encre flexographique mesurée indirectement par réflectance. Les suspensions fibreuses et d'encre ont été préparées sous des conditions chimiques et d'agitation constantes, puis drainées à l'aide du DDJ sans addition d'eau de lavage. Les filtrats obtenus ont alors été rapidement filtrés sur des membranes micropores. La figure 6.2 présente la variation de la réflectance des membranes micropores en fonction de la consistance de la suspension fibreuse. La réflectance des membranes micropores diminue significativement en fonction de l'augmentation de la consistance. La réflectance chute d'abord très rapidement jusqu'à une consistance de 0,6% puis demeure à peu près constante par la suite. Nous avons noté qu'une faible quantité d'encre demeurait entrappée dans le matelas fibreux déposé sur la toile du DDJ à la fin du drainage suggérant que l'agrégation de l'encre n'est pas le seul phénomène responsable de la variation de la réflectance des membranes micropores. Comme la rétention des pigments d'encre dans le matelas fibreux est fonction de l'épaisseur du matelas fibreux et par conséquent de la consistance de la suspension fibreuse, il est alors probable que la rétention des particules d'encre dans le matelas fibreux masque en partie le phénomène d'agrégation de l'encre. Il n'a donc pas été possible de séparer clairement l'effet de ces deux variables par cette méthode d'épaisseur de la pâte sans ajout d'eau de dilution.



**FIGURE 6.2** Effet de la consistance de la pâte sur la réflectance des membranes micropores sans addition d'eau de lavage au DDJ.

Dans le but d'établir plus clairement le rôle des fibres sur l'agrégation de l'encre flexographique et d'isoler ce phénomène de celui de la rétention dans un matelas fibreux, nous avons répété les essais de déstabilisation de l'encre selon les mêmes conditions d'opération que précédemment. Il a été démontré au chapitre III que les particules d'encre flexographique sont totalement lavables dans un DDJ et que la perte de blancheur des pâtes n'est pas causée par l'adsorption des particules d'encre sur les fibres. Ainsi, les suspensions fibreuses conditionnées avec de l'encre flexographique ont été lavées durant le drainage avec un volume d'eau déminéralisée ajustée aux mêmes conditions que les suspensions. Nous avons d'abord déterminé le volume d'eau de lavage requis pour permettre l'extraction des pigments d'encre contenus dans la suspension fibreuse. Ces suspensions ont été lavées avec différents volumes d'eau déminéralisée puis des feuilles de blancheur standard ont été fabriquées

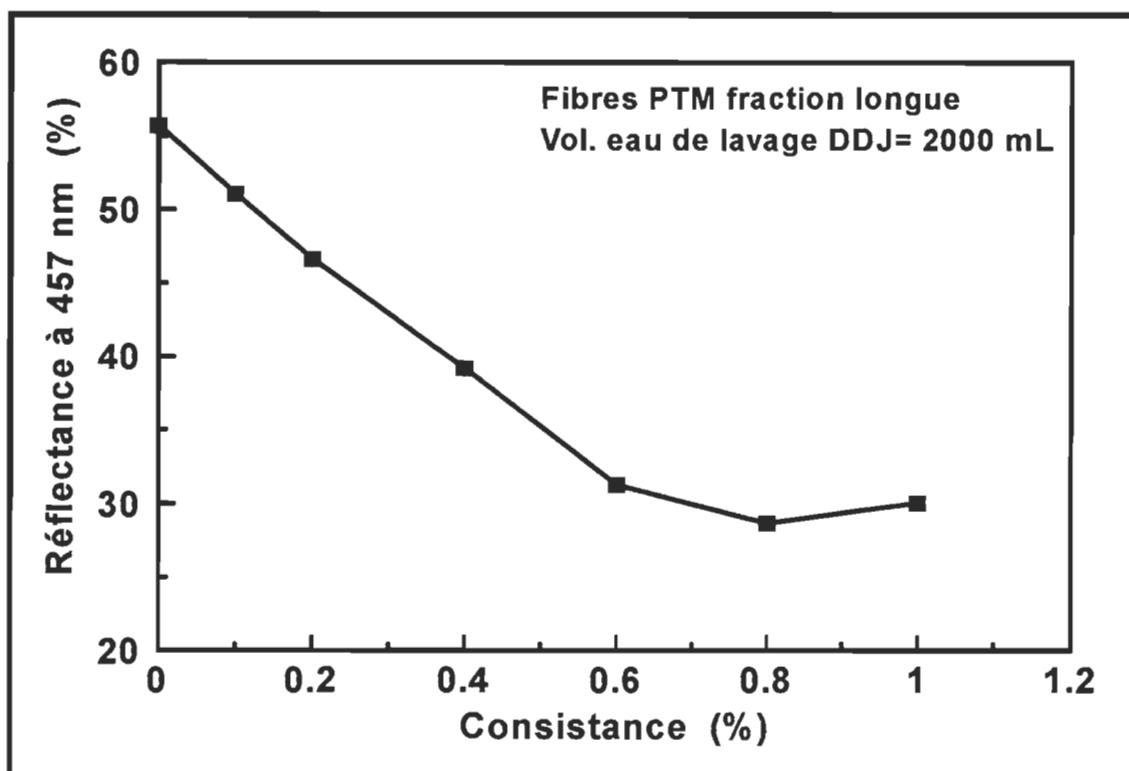
à partir des pâtes lavées. La figure 6.3 montre la variation de blancheur des feuilles standard en fonction du volume d'eau de lavage utilisé.



**FIGURE 6.3 Variation de la blancheur en fonction du volume d'eau de lavage utilisé lors du drainage de la pâte dans le DDJ.**

Ces résultats montrent clairement qu'un volume d'eau de lavage de 2000 mL est suffisant pour extraire la grande majorité des particules d'encre flexographique contenues dans la suspension fibreuse. Il semble toutefois qu'il n'est pas possible de restaurer la blancheur initiale de la pâte PTM de référence.

La figure 6.4 montre l'effet de la consistance de la pâte sur la réflectance des membranes micropores obtenues par filtration des eaux de lavage pour des suspensions de pâtes lavées avec 2000 mL d'eau déminéralisée durant le drainage avec le DDJ.



**FIGURE 6.4** Effet de la consistance de la pâte sur la réflectance des membranes micropores avec addition d'eau de lavage au DDJ.

Nos résultats indiquent que la réflectance des membranes diminue jusqu'à une consistance de 0,6%, puis elle demeure relativement constante jusqu'à la consistance de 1%. L'effet de la consistance sur la réflectance des membranes micropores est très similaire à celui observé pour l'efficacité de flottation (figure 4.5 au chapitre IV). En effet, nous avions démontré que la quantité de fibres présente dans une suspension fibreuse conditionnée avec de l'encre flexographique, pour un niveau d'agitation donné, réduisait considérablement l'efficacité de flottation des pigments d'encre. Il semble très probable que la diminution progressive de la taille des agrégats d'encre, à mesure que la quantité de fibres dans la suspension augmente, qui est indiqué par la diminution de réflectance des membranes micropores, soit responsable de la baisse d'efficacité de flottation à mesure que la consistance augmente.

Les réflectances des membranes micropores sont supérieures à celles obtenues dans les essais précédents (figure 6.2) sur toute la plage étudiée. Cet écart est attribuable à la déposition d'une plus faible quantité de noir de carbone sur les membranes micropores dans le cas des essais avec lavage des suspensions résultant du facteur de dilution utilisé pour préparer les échantillons.

La figure 6.5 montre une série de microphotographies obtenues à partir des filtrats de lavage sur DDJ de suspensions fibreuses conditionnées avec une encre flexographique en présence d'une quantité croissante de fibres et déposés sur des membranes micropores. En absence de fibres ( $C= 0\%$ ), les agglomérats d'encre sont assez gros et possèdent des diamètres compris entre  $10 \mu\text{m}$  et  $40 \mu\text{m}$  (figure 6.5a). Les structures des agrégats sont irrégulières et leur densité semble variable indiquant qu'ils sont formés par l'agglomération de plusieurs petits agrégats d'encre.

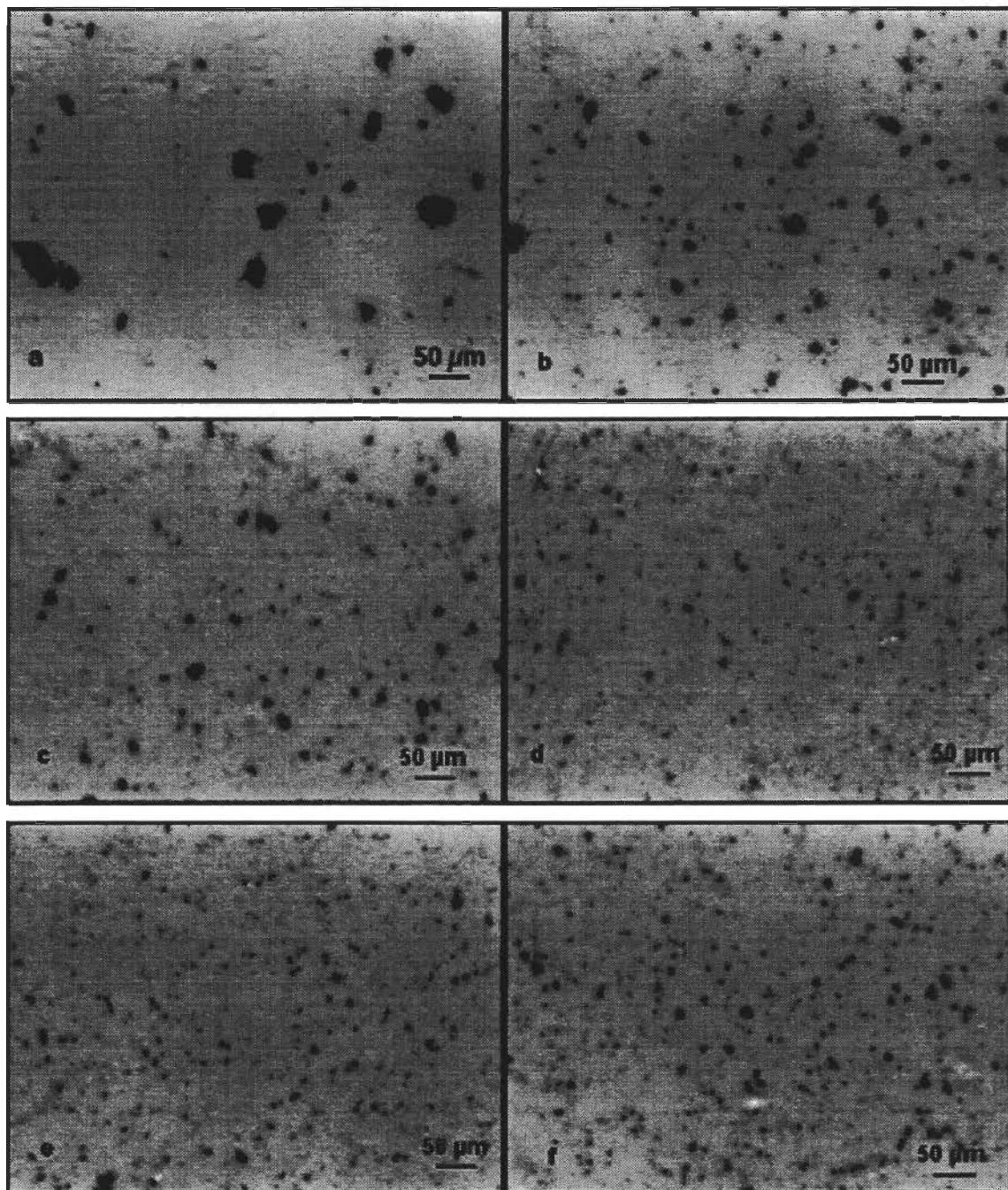
Lorsqu'une petite quantité de fibres est ajoutée à la suspension ( $C= 0,2$  et  $0,4\%$ ), la taille moyenne des agrégats d'encre diminue progressivement comme le montre les figures 6.5b et 6.5c. Dans ces conditions, les agrégats d'encre possèdent des diamètres d'environ  $25 \mu\text{m}$  et moins.

Lorsque la quantité de fibres dans la suspension est importante ( $C \geq 0,6\%$ ), les agrégats d'encre sont surtout constitués de particules inférieures à  $10 \mu\text{m}$  tel que l'indique les figures 6.5d ( $C= 0,6\%$ ), 6.5e ( $C= 0,8\%$ ) et 6.5f ( $C= 1,0\%$ ). La taille des particules d'encre demeure donc relativement constante peu importe la consistance de la suspension. De plus, ces particules semblent plus denses indiquant qu'elles sont probablement plus solides et qu'elles peuvent résister plus facilement aux forces de cisaillement appliquées aux suspensions fibreuses.

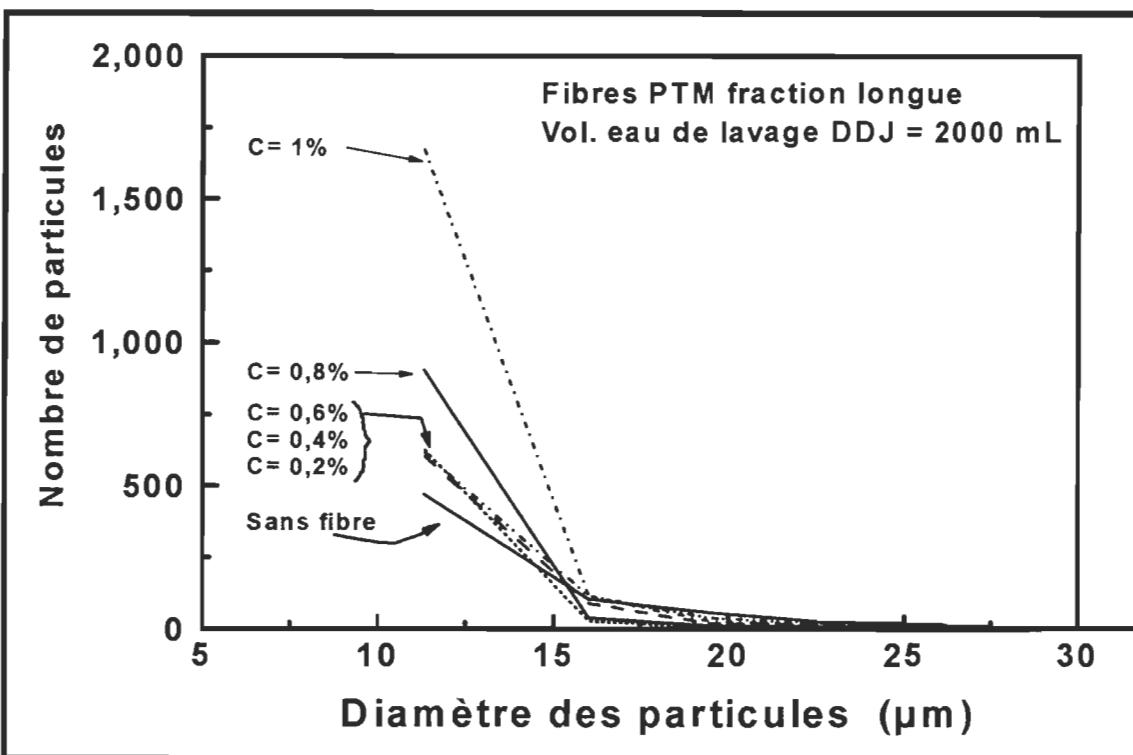
La figure 6.6 présente la distribution des tailles des agrégats d'encre en fonction de la consistance de la suspension fibreuse.

Nos résultats indiquent une augmentation significative du nombre de petites particules d'encre (dia.< 10 µm) à mesure que la consistance de la pâte augmente. L'augmentation du nombre de petites particules est très importante lorsque la consistance de la pâte dépasse 0,6% indiquant que l'action combinée d'une plus grande quantité de fibres et d'un niveau d'agitation élevé appliqué à la suspension favorisent le bris des agglomérats d'encre.

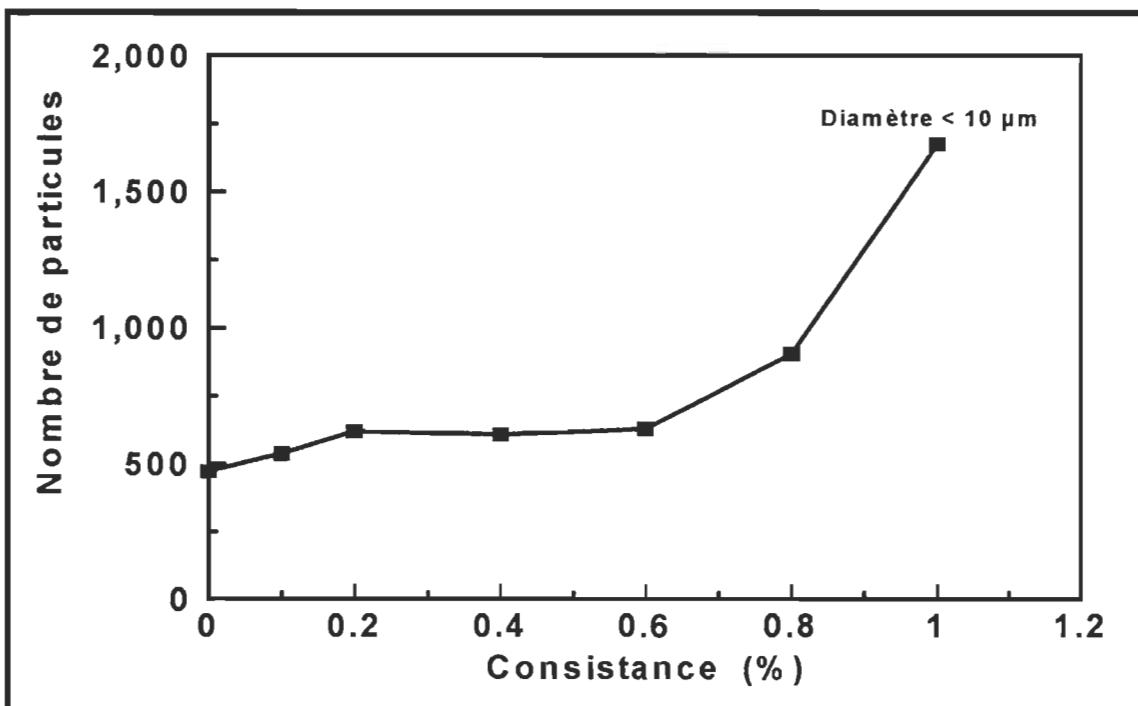
Ces résultats confirment la tendance observée précédemment par les mesures de réflectances faites sur des particules d'encre du filtrat déposées sur les membranes micropores. Dans les deux cas, les résultats indiquent que les fibres préviennent la formation des agrégats ou les brisent durant le conditionnement de la suspension. On observe d'ailleurs une hausse considérable du nombre de particules inférieures à 10 µm lorsque la consistance de la suspension fibreuse atteint 1%. Ainsi, le nombre de petites particules d'encre est environ 3 fois plus élevé lorsque la consistance de la pâte passe de 0 à 1% tel que le montre la figure 6.7.



**FIGURE 6.5** Microphotographies de filtrats de lavages de suspensions fibreuses conditionnées avec de l'encre flexographique.  
(a) C=0%; (b) C=0,2%; (c) C=0,4%; (d) C=0,6%; (e) C=0,8%;  
(f) C=1,0%.



**FIGURE 6.6** Distribution de tailles des particules d'encre en fonction de la consistance de la pâte.



**FIGURE 6.7** Variation de la quantité de petites particules d'encre en fonction de la consistance de la pâte.

#### 6.4 Discussion.

L'encre flexographique en milieu alcalin forme une dispersion colloïdale stable de très petites particules de pigments de tailles inférieures à 0,22 µm (77). Ces particules ne peuvent pas être flottées, car elles possèdent des propriétés hydrophiles qui limitent les collisions et l'adhésion des particules d'encre avec les bulles d'air. Les propriétés hydrophiles résultent de l'adsorption de résines acryliques à la surface des pigments de noir de carbone. Ces résines possèdent des groupements qui s'ionisent en milieu alcalin pour former des groupements chargés ce qui permet alors de maintenir les particules d'encre finement dispersées par un mécanisme électrostérique (53).

Le phénomène de la flottation des encres flexographique (77) et gravure à base d'eau (78) a récemment été étudié à l'aide de systèmes modèles en absence de fibres. Il a été montré que l'enlèvement optimal de l'encre n'a lieu qu'en présence d'un savon de calcium d'acides gras et d'un excès d'ions calcium. Ils ont alors proposé que l'agrégation des particules d'encre s'effectue par un mécanisme de microencapsulation des pigments d'encre par les particules de savons de calcium insolubles similaire à celui développé pour les encres à base d'huile (24). Toutefois, l'addition de fibres à une suspension d'encre flexographique préparée sous les mêmes conditions d'agrégation a résulté en une diminution significative de la flottation suggérant que la présence des fibres diminue l'efficacité de collection des savons de calcium d'acides gras (78). Nous avons montré aux chapitres IV et V, à l'aide de systèmes modèles et réels, que la présence des fibres dans une suspension d'encre altère considérablement le mécanisme de transport des particules d'encre flexographique dans le procédé de flottation. Nous avons proposé que la perte d'efficacité de flottation des suspensions d'encre est principalement attribuable à la faible résistance des agrégats d'encre obtenus à l'aide des savons de calcium d'acides gras, soumises à des conditions d'agitation similaires à celles de suspensions sans fibres.

Bien que la méthodologie utilisée pour évaluer le degré d'agrégation de l'encre flexographique comporte certaines limites (121), on peut assumer que la dilution du filtrat de lavage suivi de la filtration rapide de l'échantillon permet de geler la structure des agrégats sur la surface des membranes micropores comme il a été discuté au chapitre III. Cette hypothèse s'avère raisonnable et forme le fondement de la méthode de mesure du degré d'agrégation par détermination de la réflectance. Les résultats de drainage et de lavage des suspensions fibreuses conditionnées avec de l'encre flexographique à l'aide du DDJ (figures 6.2 et 6.4) indiquent que l'augmentation de la quantité de fibres dans la suspension diminue le degré d'agrégation de l'encre jusqu'à un niveau minimum correspondant à des consistances supérieures à 0,6%. Ce comportement est tout à fait analogue à la flottation de ces pigments rapporté au chapitre IV (figure 4.5). Puisque les conditions d'agitation durant le conditionnement et le lavage dans le DDJ ont été gardées constantes pour tous les essais, il est clair que l'addition de fibres dans la suspension d'encre modifie le mécanisme d'agrégation des particules d'encre et est responsable de la baisse d'efficacité de flottation de l'encre observée au chapitre IV. D'ailleurs, les microphotographies des filtrats du DDJ (figure 6.5) ainsi que la distribution de tailles des particules d'encre (figure 6.6) montrent nettement l'effet néfaste des fibres sur le mécanisme d'agrégation de l'encre flexographique. La similitude entre les figures 6.2 et 6.4 révèle également que la dilution du filtrat occasionné par l'addition d'un volume d'eau de lavage durant le drainage sur DDJ (figure 6.4) ne semble pas trop altérer la taille des agrégats d'encre puisque les conditions chirurgicales d'agrégation avec et sans lavage de la pâte ont été maintenues relativement constantes.

Il est quand même surprenant de constater que les particules d'encre, une fois transférées dans le filtrat, ne tendent pas à se ré-agglomérer même s'il n'y a plus de fibres. Il semble que les agglomérats d'encre, une fois brisés, ne se reforment plus entièrement. Dorris et Nguyen (77) avaient montré que la flottabilité des filtrats de lavage de pâtes de papier journal flexo était plus faible

que celle de suspensions d'encre flexographique sans fibres. Ils avaient alors indiqué que pour recouvrer une efficacité de flottation similaire, ils avaient dû rajouter une grande quantité d'ions calcium (1000 mg/L) pour flotter les pigments d'encre. Cet effet est possiblement attribuable à une perte d'ions calcium ou d'oléate de calcium lors de l'épaisseur de la pâte. Toutefois, aucune expérience n'a été effectuée pour confirmer ces hypothèses.

Il est peu probable que la présence des fibres puisse empêcher la formation des agrégats d'encre lors de la déstabilisation à l'aide des savons de calcium d'acides gras. Dans le domaine des agents de rétention, les suspensions de fibres et de charges minérales représentent des systèmes relativement similaires aux suspensions de fibres et d'encre. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action des agents de rétention (108). Gregory (147) a montré que l'addition d'un agent de rétention à une suspension de charges minérales sans fibre favorise la formation de gros agrégats. Davison (118) soutient que l'agglomération et la formation d'agrégats de charges minérales a lieu même en présence des fibres puisque la majorité des collisions se produisent entre les particules de charges étant donné leur très grand nombre par rapport aux fibres. Adler (128) et Van de Ven (129) ont clairement démontré que l'agitation de suspensions de particules de tailles différentes favorise l'approche et la collision des particules de tailles semblables au détriment des collisions entre les particules de tailles différentes. Même si l'agrégation des charges minérales se produit même en présence de fibres, il semble toutefois que les fibres puissent en partie briser les agrégats de charges possiblement à cause des forces de cisaillement supplémentaires engendrées par le mouvement des fibres durant l'agitation de la suspension (118). Il est donc très probable qu'un tel mécanisme d'agrégation soit mis en jeu dans une suspension de fibres et d'encre flexographique.

L'augmentation de la consistance d'une suspension fibreuse modifie les propriétés d'écoulement de la suspension pour des conditions d'agitation

données (127). Aux faibles consistances ( $C= 0$  à  $0,3\%$ ), les fibres sont distribuées uniformément dans la suspension et peuvent se mouvoir avec peu ou pas d'interactions entre elles. Par contre, lorsque la consistance s'approche d'une valeur critique ( $C= 0,5\%$ ), les fibres ont tendance à former des amas (floculation). Ces amas de fibres sont plus ou moins mobiles dépendants de la consistance. Plus la consistance s'élève, plus ils forment un réseau fibreux structuré qui modifie considérablement le comportement de la suspension envers l'agitation (134,135) ( $C= 0,5$  à  $1,0\%$ ). Nos résultats indiquent que le niveau de turbulence des suspensions fibreuses affecte significativement la taille des agrégats d'encre. Aux faibles consistances ( $C< 0,5\%$ ), le mouvement des fibres produit des forces de cisaillement abrasives qui détruisent en partie les agrégats d'encre lors des contacts avec les fibres. Toutefois, lorsque la consistance augmente, la différence de vitesse entre les agrégats et les flocs de fibres et les différences de tailles augmentent la probabilité de collisions entre les agrégats d'encre et les fibres. Comme la force d'inertie d'un amas de fibres est beaucoup plus grande que celle d'une fibre seule, on peut supposer que lors d'une collision, il y a une destruction plus importante des agrégats d'encre et par conséquent la formation d'un plus grand nombre de petites particules inférieures à  $10 \mu\text{m}$  comme le montre la figure 6.7. La figure 6.5 montre une diminution progressive de la taille des agrégats d'encre jusqu'à une consistance de  $0,6\%$ . Par la suite, la taille des agrégats demeure essentiellement la même peu importe la consistance. Ces résultats suggèrent que l'augmentation des forces hydrodynamiques causée par la présence d'une plus grande quantité de fibres favorise le bris des agrégats d'encre tant que les forces de cisaillement appliquées sont supérieures aux forces de cohésion des agrégats (113). Lorsque la consistance de la suspension atteint  $0,6\%$ , les agrégats d'encre résultants sont plus petits et plus denses mais semblent assez résistants pour soutenir les forces d'agitation appliquées à la suspension. Cependant, ces particules sont trop petites pour être flottées et demeurent dans la suspension fibreuse comme nous l'avons démontré au chapitre IV. Nos résultats sont tout à fait en accord avec les observations de Ben *et al.* (95) qui

ont indiqué que l'addition de fibres à une suspension d'encre floculée a détruit les gros agrégats d'encre formés à l'aide des savons de calcium d'acides gras, car il n'a pas été possible de les observer dans le matelas fibreux de la feuille.

La structure des agrégats d'encre varie en fonction de la consistance des suspensions. Aux faibles consistances, les gros agrégats possèdent des formes irrégulières qui indiquent qu'ils sont formés par le regroupement de plusieurs petits agrégats résultants en une structure juste assez solide pour soutenir les forces hydrodynamiques auxquelles elles sont soumises dans une cellule de flottation agitée. Par contre, lorsque la consistance est élevée, ces agrégats ne sont pas assez solides pour résister aux forces d'impacts et hydrodynamiques d'où la formation de petites particules plus denses mais trop petites pour être flottées adéquatement. Il serait donc intéressant de trouver des moyens pour renforcer les agrégats d'encre afin qu'ils puissent résister aux diverses forces appliquées durant la flottation.

## 6.5 Conclusions.

Les essais de lavage de suspensions de pâtes PTM conditionnées avec de l'encre flexographique sous des conditions chimiques et d'agitation constantes simulant le niveau de turbulence d'une cellule de flottation ont permis d'établir l'effet des fibres sur le mécanisme d'agrégation de l'encre flexographique.

Les résultats indiquent que le degré d'agrégation des particules d'encre est fortement affecté par la quantité de fibres présente dans la suspension. Cette observation semble confirmer que la perte d'efficacité de flottation des suspensions fibreuses préparées sous des conditions chirniques et d'agitation similaires est effectivement attribuable à la réduction de la taille des agrégats d'encre en particules trop petites pour la flottation et que la présence des fibres n'a probablement pas d'effet significatif sur le mécanisme d'agglomération des

particules par les savons de calcium d'acides gras. Il s'avère donc que les agrégats d'encre ne sont pas assez résistants pour supporter les forces de cisaillement appliquées aux suspensions fibreuses particulièrement lorsque la quantité de fibres est élevée.

## **CHAPITRE VII**

### **CONCLUSION**

Dans ce travail, nous avons étudié les aspects fondamentaux et pratiques reliés à la problématique de la flottation des encres à base d'eau. L'étude des encres flexographique et de leurs liants nous ont permis d'établir les propriétés qui régissent leur solubilité et leur dispersibilité en milieu aqueux. Nous avons montré que les propriétés et les caractéristiques chimiques des résines liantes contrôlent le comportement des encres flexographiques à base d'eau en milieu aqueux. Nous avons proposé un modèle chimique pouvant représenter la structure de la molécule de résine contenue dans l'encre flexographique. Cette molécule comporte deux parties principales: une section hydrophobe incluant un groupement styrène branché latéralement au monomère de base et une section hydrophile constituée d'un groupement carboxylique. Nos analyses ont révélé une proportion de 66% de groupements styrènes et de 33% de groupements carboxyliques. Les essais de précipitation de solutions de résines et d'encre flexographique montrent que la solubilité de ces solutions varie en fonction du pH ou de la concentration ionique du milieu. Ces résultats ont montré que la répulsion électrostatique des particules d'encre qui est responsable de la stabilité des dispersions d'encre en milieu alcalin peut être supprimée par une réduction du pH des solutions de résines ou d'encre. En milieu alcalin, il est aussi possible de déstabiliser ces dispersions par l'ajout d'ions monovalents (sodium) et divalents (calcium) pour provoquer l'agrégation et la précipitation de l'encre sous forme de particules plus grosses susceptibles de pouvoir être flottées dans une cellule de flottation.

Nous avons évalué l'importance du phénomène de la redéposition des particules d'encre flexographique sur les fibres durant le conditionnement et la

flottation de suspensions fibreuses mélangées sous diverses conditions chimiques avec de l'encre flexographique afin d'établir l'importance de ce phénomène sur la perte de blancheur observée pour les pâtes désencrées contenant une certaine proportion de ces encres. Nos résultats de lavage de pâtes à l'aide du DDJ sous des conditions d'agitation approchant celles rencontrées dans une cellule de flottation ont révélé que les particules d'encre ne sont pas adsorbées sur les fibres sous un régime turbulent. Cependant, lors d'un processus d'épaississement telle la formation des feuilles standards pour évaluer la blancheur, la redéposition des particules d'encre a été importante. Toutefois, l'observation microscopique des feuilles n'a pas permis de visualiser la présence de particules d'encre éliminant l'entrappement mécanique des agrégats dans les pores de la feuille comme le mécanisme de rétention.

Afin de vérifier si la présence des fibres dans une suspension d'encre interfère avec le mécanisme d'agrégation et de flottation des encres flexographique, nous avons effectué des flottations de suspensions contenant une quantité croissante de fibres sous des conditions d'agrégation constante mais de turbulence variable. Nous avons également déterminé la perte de matières dans le rejet des flottations. Nos résultats ont montré que la consistance de la suspension a un effet très néfaste sur l'efficacité de flottation des particules d'encre flexographique. Il a été démontré que l'efficacité d'enlèvement des pigments de noir de carbone dépend des propriétés d'écoulement de la suspension fibreuse résultant du niveau d'agitation appliqué et de la consistance de la suspension. Il a été clairement mis en évidence que la perte d'efficacité de flottation de l'encre flexographique en présence de fibres découle de la faible résistance des agrégats d'encre résultant de l'action des savons de calcium d'acides gras. Bien que l'augmentation de la vitesse d'agitation et/ou du débit d'air améliore la flottabilité des agrégats d'encre jusqu'à des valeurs limites de 1200 rpm et 3L/min. respectivement, il demeure que la consistance de la suspension constitue le facteur majeur pour expliquer la perte d'efficacité de flottation. Il a été établi que la perte de fibres dans le

rejet des flottations n'est pas uniquement attribuable au mécanisme d'entraînement hydraulique mais qu'une certaine proportion de fibres a possiblement été flottées.

Nous avons comparé la flottabilité de l'encre flexographique contenue dans des suspensions fibreuses modèles et réelles. Nous avons démontré que la flottabilité des pigments d'encre flexographique contenue dans une suspension fibreuse, qu'ils aient été ajoutés sous forme d'une dispersion colloïdale dans la pâte (système modèle) ou qu'ils résultent du décrochage de l'encre lors de la trituration du papier journal (système réel), est similaire. Ainsi, l'utilisation de systèmes modèles constitués de mélange de suspensions d'encre et de fibres non-imprimées pour étudier le mécanisme de flottation des pigments d'encre flexographique représente une avenue valable et pertinente.

Finalement, nous avons étudié l'effet des fibres l'agrégation de l'encre flexographique additionnée à une suspension fibreuse agitée sous des conditions constantes. Nos résultats ont montré que le degré d'agrégation des particules d'encre flexographique est fortement altéré par la quantité de fibres présente dans la suspension. Ces résultats confirment que la perte d'efficacité de flottation des pigments d'encre est effectivement attribuable à la réduction de la taille moyenne des agrégats d'encre en particules trop petites pour être flottées efficacement. Des analyses microscopiques et des mesures de la distribution de tailles des particules d'encre, par analyse d'images, ont clairement montré qu'une quantité importante de petites particules inférieures à 10 µm est produite lorsque la consistance de la suspension augmente. Il s'est donc avéré que la résistance des agrégats d'encre envers les forces de cisaillement appliquées à la suspension fibreuse est effectivement responsable de la perte d'efficacité de flottation et par conséquent de la diminution importante de la blancheur des pâtes résultantes.

### Travaux futurs.

A la lumière des résultats obtenus, il est clair que l'une des approches à adopter consisterait à élaborer des expériences dans le but d'améliorer la résistance des agrégats d'encre flexographique.

Plusieurs options sont possibles:

- a) Addition de matières minérales absorbantes telles les bentonites pour neutraliser le pouvoir de dispersion de la résine et accroître la résistance des hétéro-flocs.
- b) Addition de nouveaux agents agglomérants plus performant pour remplacer les savons de calcium d'acides gras.
- c) Modification des encres flexographique pour empêcher la solubilisation de la résine acrylique lors de la trituration en milieu alcalin tout en conservant le pouvoir de décrochage de l'encre. Il serait également intéressant de développer de nouvelles résines qui vont permettre de produire des particules d'encre plus grosses lors de la trituration.

## **CHAPITRE VIII**

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Aspler, J., Dorris, G.M., Howard, R.C., McBride, G., Page, D.H., et Thompson, K.M., « Recycling and the Canadian Pulp and Paper Industry », A Report to the Research Program Committee of Papricon (1989).
2. Anonyme, « Moi mes Souliers ont Beaucoup... », Le Papetier, 25(3) (Sept 1989).
3. Rush, T.F., « The Politics of Recycling », Pulp Paper Can., 91(4):21-24 (1990).
4. Anonyme, « Le Recyclage à la Québécoise », Le Papetier, 28(2):3-5 (Juin 1992).
5. Association des Industries Forestières du Québec, Coup d'oeil 92 (Déc. 1992).
6. Hatch et Associés Inc., « Etude sur le Recyclage du Papier Rebut », Rapport Final, p.5 (1990).
7. Association Canadienne des Pâtes et Papiers, « Table de Statistiques 1995 », p.39 (1995).
8. Cathie, K., et Pearson, N., « Future Changes in Printing Processes and Ink Formulations and their Effect on the Deinking Industry », Tappi Recycling Symposium Proc., (Boston), pp.313-318 (1994).
9. Crow, D.R., et Secor, R.F., « The Ten Steps of Deinking », Tappi J., 69(7):101-106 (1987).

10. Doshi, M.R., Kleinau, J.H., et Hamilton, F.R., « Pulp and Paper Manufacture », Vol.3, Secondary Fibers and Non-Wood Pulping, M.J. Kocurek Ed., pp.221-233 (1987).
11. Woodward, T., « Chemical Processing Aids in Papermaking: A Practical Guide », TAPPI PRESS, K.J. Hipolit Ed., pp.179-206 (1992).
12. Ferguson, L., « Deinking Chemistry: Part.1 », Tappi J., 77(7):75-83 (1992).
13. Leja, J., « Surface Chemistry of Flotation », Plenum Press, New-York (1982).
14. Gaudin, A.M., « Flotation », 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw Hill, New-York, Chap.12 (1957).
15. Fuerstenau, D.W., et Raghavan, S., « Flotation. A.M. Gaudin Memorial Volume », M.C. Fuerstenau Ed., Vol.1, p.21 (1976).
16. Dorris, G.M., et Pagé, M., « Deinking of Toner-Printed Papers. Part.1. Flotation Kinetics, Froth Stability and Fibre Entrainment », Prétirés du CPPA 3<sup>rd</sup> Research Forum on Recycling, (Vancouver), pp.215-225 (1995).
17. Tomlinson, H.S., et Fleming, M.G., « Flotation Rate Studies », Proc. Sixth International Mineral Processing Congress, Pergamon, Oxford, p.563 (1963).
18. Arbiter, N., « Flotation Rates and Flotation Efficiencies », Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 190:791 (1954).
19. Bushel, C.H.G., « Kinetics of Flotation », Trans. Soc. Min. Eng., AIME, 223:266 (1962).
20. Jameson, G.J., Nam, S., et Moo Young, M., « Physical Factors Affecting Recovery Rates in Flotation », Minerals Sci. Eng., 9(3):103 (1977).

21. Ahmed, N., et Jameson, G.J., « Flotation Kinetics », Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5:77 (1989).
22. Laplante, A.R., Kaya, M., et Smith, H.W., « The Effect of Froth on Flotation Kinetics-A Mass Transfer Approach », Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5:147 (1989).
23. Schulze, H.J., « Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation », Plenum-Press, New-York, Chap. 6 (1982).
24. Larsson, A., Stenius, P., et Odberg, L., « Surface Chemistry in Flotation Deinking. Part.1. The Floatability of Model Ink Particles », Svensk Papperstidn., 87(18):R158-R164 (1984).
25. Pan, R., Paulsen, F.G., Johnson, D.A., Bousfield, D.W., et Thompson, E.V., « A Global Model for Predicting Flotation Efficiencies: Model Results and Experimental Studies », Tappi Pulping Conf. Proc., (Atlanta), pp.1155-1164 (1993).
26. Putz, H-J., Schaffrath, H-J., et Gottsching, L., « Deinking of Oil-and Water-Born Printing Inks. A New Flotation Deinking Model », Pulp Paper Can., 94(7):16-21 (1993).
27. Ortner, H.E., « Recycling of Papermaking Fibers-Flotation » in « Deinking », Corwin, H.W. Ed., TAPPI PRESS, Atlanta, pp.1-33 (1981).
28. Bechstein, G., et Unger, E., « Performance of Collectors in Deinking-Flotation Process », Zellstoff u Papier, 21(10):297-306 (1972)
- 29 . Aspler, J.S., « Newsprint Requirements for Water-Based Flexography. Print Quality in a Commercial Trial », Tappi J., 70(9):69-74 (1987).
30. Aspler, J.S., et Perreault, Z.F., « Newsprint Requirements for Water-Based Flexography. Part.II: Newsprint Chemistry and Water-Based Inks », J. Pulp Paper Sci., 14(1):J12-J16 (1988).

31. Jarrehult, B., Horacek, R.G., et Lindquist, M.L., « Deinking of Wastepaper Containing Flexographic Inks », Tappi Pulping Conf. Proc., (Seattle), pp.391-405 (1989).
32. Galland, G., et Vernac, Y., « A New Two-Stage Deinking Process Adapted to Mixtures Containing Flexoprinted Newsprint », Revue ATIP, 47(5):154-162 (1993).
33. Clewley, J.A., van Bever, M., et Vautier, F.E., « Deinking Newspapers Printed by the Flexographic Method », Woch. Papier, 118(11/12):512-515 (1990).
34. Mah, T., Reid, F., et Yau, T., « Deinking of Flexographic Ink by Flotation Process », Prétirés du CPPA 79<sup>th</sup> Annual Meeting, (Montreal), pp.A119-A128 (1993).
35. Rangamannar, G., Grube, G., et Karneth, A.M., « Behavior of Water-Based Flexographic Inks in Newsprint Deinking », Tappi Pulping Conf. Proc., (Boston), pp.933-939 (1992).
36. Bunce, P.G., « Mill Experiences in Low Cost Wastepaper Processing Under Neutral Pulping Conditions », Paper Technology, 34(2):28-31 (1993).
37. Ferguson, L.D., « Deinking Chemistry: Part 2 », Tappi J., 75(8):49-58 (1992).
38. Putz, H-J., Torok, I., et Gottsching, L., « Deinking of Flexographic Newsprint.», World Pulp Paper Technol., pp.85-90 (1992).
39. Schriver, K.E., et Friel, T.C., « Approaches to Deink Process Water Clarification », Tappi Pulping Conf. Proc., (Boston), pp.439-443 (1992).
40. Wallstrom, E., « Water-Borne Flexo for Newspaper Printing », Advances in Printing Science and Technology, 19, Chap. 14, pp.199-210 (1988).

41. Wasilewski, O., « Composition and Chemistry of Novel Inks Used in the Newspaper Industry and Deinking », Tappi Pulping Conf. Proc., (Washington), pp.25-28 (1987).
42. Fishman, D.H., et Shah, S., « Water-Based Flexo: The VOC Challenge », Am. Ink Maker, 68(1):18-22 (1990).
43. O'Boyle, R.C., « Formulating Inks for Low VOC's », Tappi Polymers, Lamination & Coatings Conf. Proc., (San Diego), pp.209-212 (1991).
44. Clarke, J.B., « The Development of Alkali Soluble Acrylic Resins for Use in Aqueous Printing Inks », JOCCA, 73(9):380-384 (1990).
45. Cichon, J.A., « A Comparison of Various Printing Inks for Pressure Sensitive Label Applications », Tappi J., 72(5):149-152 (1989).
46. Hruzewicz, J.N., « Water-Based Publication Gravure Inks. Why They are so Different », GAA91 Gravure Week, 5th Annual Convention, (Chicago), pp.1-9 (1991).
47. Norgate, C.D., « Recent Developments in Ink for Newspaper Printing », Professional Printer, 34(5):8-10 (1990).
48. Vrancken, A., « Radiation Curing in the Eighties », JOCCA, 5:118 (1984).
49. Sain, M.M., Daneault, C., et Marchildon, L., « Role of Interfacial Interaction in Deinking », Cellulose 1:221-225 (1994).
50. Sen, G., « Resins for Water-Based Inks; Color Development/Grinding », Am. Ink Maker, 65(12):37-40 (1980).
51. Laudato, G.V., « The Origin of Water-Based Inks and Coatings », Am. Ink Maker, 68(9):18-20 (1990).
52. Munn, R.H.E., « Resin Developments for Tomorrow's Inks », JOCCA, 73(7):286-288 (1990).

53. Liphard, M., Schreck, B., et Hornfeck, K., « Interfacial Studies and Application Tests on the Flotation of Printing Inks and Fillers », Tappi Pulping Conf. Proc., (Toronto), pp.965-975 (1990).
54. Hunter, R.J., « Zeta-Potential in Colloid Science, Principles and Applications », Academic Press, London (1981).
55. Verwey, E.J.W., et Overbeek, J.Th.G., « Theory of the Stability of Lyophobic Colloids », Elsevier, New-York (1948).
56. Kruyt, H.R., « Colloid Science », Vol.1, Elsevier, New-York (1952).
57. Shaw, D.J., « Introduction to Colloid and Surface Chemistry », 3<sup>rd</sup> ed., Butterworths, London (1985).
58. Adamson, A.W., « Physical Chemistry of Surfaces », 4<sup>th</sup> ed., Wiley-Interscience, New-York (1982).
59. Davies, J.T., et Rideal, E.K., « Interfacial Phenomena », Academic Press, New-York (1961).
60. Larsson, A., Stenius, P., et Odberg, L., « Surface Chemistry in Flotation Deinking. Part. 2. The Importance of Ink Particle Size », Svensk Papperstidn., 87(18):R165-R169 (1984).
61. Larsson, A., « Surface Chemistry in Flotation Deinking », Pap.Technol. Ind., 28:388-390 (1987).
62. Hornfeck, K., « Chemistry and Mode of Action of Surface-Active Agents as Collecting Chemicals for Printing Inks and Fillers in the Flotation Deinking Process », Wochbl. Papier., 113 (17):646-649 (1985).
63. Larsson, A., Stenius, P., et Odberg, L., « Behavior of Printing Ink Particles during Flotation Deinking », Wochbl. Papier., 114(7):235-240 (1986).

64. St-Amant Julien, F., et Perrin, B., « The Effect of Particle Size on Ink and Speck Removal Efficiency of the Deinking Steps. Part.1: Flotation », Pulp Paper Can., 94(10):25-32 (1993).
65. Zabala, J.M., et McCool, M.A., « Deinking at Papelera Peninsular and the Phylosophy of Deinking System Design », Tappi J., 71(8):62-68 (1988).
66. Laskowski, J., « Particle-Bubble Attachment in Flotation », Minerals Sci. Eng., 6(4):223-235 (1974).
67. Flint, L.R., et Howarth, W.J., « Collision Efficiency of Small Particles with Spherical Air Bubbles », Chem. Eng. Sci., 26, pp.1155-1168 (1971).
68. Reay, D., et Ratcliff, G.A., « Removal of Fine Particles from Water by Dispersed Air Flotation: Effect of Bubble Size and Particle Size on Collection Efficiency », Can. J. Chem. Eng., 51, pp.178-185 (1973).
69. Bast, I., « Recovery of Computer Paper and Flexographic Paper by the Use of Special Deinking Additives », EUCEPA Conf. Proc., (Barcelona), pp.95-104 (1990).
70. Galland, G., et Vernac, Y., « Deinking of Wastepaper Containing Waterbased Flexoprinted Newsprint », Pulp Paper Can, 94(6):71-75 (1993).
71. Suss, H.U., Schumacher, W., Nimmerfroh, N., Hopt, B., et 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).
72. Ackermann, C., Putz, H-J., et Gottsching, L., « Deinkability of Waterborn Flexo Inks by Flotation », Pulp Paper Can, 95(8): 28-33 (1994).

73. Barton, K.R., « Water-Based Inks Based on a New Class of Polyester Resins », Tappi Polymers, Laminations & Coatings Conf. Proc., (San Diego), pp.195-196 (1991).
74. Barton, K.R., « Sulphopolyesters: New Resins for Water-Based Inks, Overprint Lacquers and Primers », Am. Ink Maker, 71(10):180-182 (1993).
75. Hruzewicz, J.N., « Deinking of Waste Paper Containing Water Based Prints », Flexo, pp.28-33 (1992).
76. Sain, M.M., Marchildon, L., Lapointe, M., et Daneault, C., « A New Approach to Flotation Deinking of Offset, Flexo and Xerographic Paper Wastes and their Mixtures », PIRA 4<sup>th</sup> International Wastepaper Technology Conf., (London Gatwick), paper 2 (1995).
77. Dorris, G.M., et Nguyen, N., « Flotation of Model Inks. Part. II: Flexo Ink Dispersions without Fibres. », J. Pulp Paper Sci., 21(2):J55-J62 (1995).
78. Hooper, C., Daneault, C., et Dorris, G.M., « Désencrabilité des Nouvelles Encres Gravures à Base d'Eau », Pulp Paper Can., 97(8):T269-T272 (1996).
79. Hooper, C., « Désencrabilité des Nouvelles Encres Gravures à Base d'Eau », M.Sc.A., Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, pp.28-32 (1994).
80. Aspler, J.S., « Newsprint Requirements for Water-Based Flexography », Tappi J., 70(5):69-74 (1987).
81. Rosinski, J., « A Study into Water-Base Gravure Ink, Water Quality and Electrostatic Assist », Am. Ink Maker, 69(3):67-82 (1991).
82. Blom, B.E., et Feig, G., « Aqueous Printing Ink Technology for Newspaper Printing », Tappi Intern. Printing & Graphic Arts Conf., pp.29-33 (1988).

83. Rooks, A., « Recyclings Revs Up », PIMA Magazine, 77(1):30-34 (Jan. 1995).
84. Borchardt, J.K., « Ink Types: The Role of Ink in Deinking », Progress in Paper Recycling, 5(1):81-87 (1995).
85. Greenwald, H.L., et Luskin, L.S., « Poly(Acrylic Acid) and Its Homologs », in « Handbook of Water-Soluble Gums and Resins », R.L. Davidson ed., McGraw-Hill, New-York, Chap. 17 (1980).
86. Pinner, S.H., et Alfrey,Jr., T., « Gelation of Polymethacrylic Acid Solutions with Monovalent Salts », J. Polymer Sci., 9:478-480 (1952).
87. Wall, F.T., et Drenan, J.W., « Gelation of Polyacrylic Acid by Divalent Cations », J. Polymer Sci., 7(1):83-88 (1951).
88. Johnson Wax Specifications and Applications Data Sheet, Johnson Wax Specialty Chemicals Group, Racine Wisconsin.
89. Standard Test Method for Acid Number of Certain Alkali-Soluble Resins, 1987 Annual Book of ASTM Standards, Section 15, Vol. 15.04, Method No. D3643-83, pp.667-668 (1987).
90. Hummel, D.O., « Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, An Atlas », Wiley Interscience, New-York, Vol.1, p.167 (1971).
91. Sain, M.M., et Daneault, C., « Thermo-oxidative Behaviour of Water-borne Ink Binders in the Presence of Monovalent Metal Ion », Polymer Degradation and Stability, 47, pp.1-9 (1995).
92. Cerasano, J., et Aksay, I.A., « Interactions Between Polyelectrolytes and Oxides in Aqueous Suspensions », in « Surface and Colloid Science in Computer Technology », K.L. Mittal ed., Plenum Press, New-York, pp.73-86 (1986).

93. Fernandez, E.O., et Hodgson, K.T., « Stabilization Mechanisms of Water Based Inks », Prétirés du CPPA 82<sup>nd</sup> Annual Meeting, Technical Section, (Montreal), pp.A77-A82 (1996).
94. Clarke, J.B., « The Development of Alkali Soluble Acrylic Resins for Use in Aqueous Printing Inks », JOCCA, 73(9):380-384 (1990).
95. Ben, Y., Pelton, R., et Dorris, G.M., « Displacement Washing Deinking of Water-Based Inks », Prétirés du CPPA 3<sup>rd</sup> Research Forum on Recycling, (Vancouver), pp.65-76 (1995).
96. McLennan, I.J., et Pelton, R., « Some Factors Influencing Flexo Ink Calcium Soap Particle Morphology in Flotation Deinking », Prétirés du 3<sup>rd</sup> Research Forum on Recycling, (Vancouver), pp.77-90 (1995).
97. Grutsch, J.P., « Waste Water Treatment: The Electrical Connection », Environmental Science and Technology, 12(9):1022-1027 (1978).
98. Ikegami, A., et Imai, N., « Precipitation of Polyelectrolytes by Salts », J. Polymer Sci., 56:133-152 (1962).
99. Compton, J., et Hart, W.J., « Soiling and Soil Retention in Textile Fibers:Cotton Fiber-Grease-Free Carbon Black Systems », Ind. Eng. Chem, 43:1564-1569 (1951).
100. Hart, W.J., et Compton, J., « A Study of Soiling and Soil Retention in Textile Fibers:The Effect of Yarn and Fabric Structure in Soil Retention », Textile Res. J., 23(6):418-423 (1953).
101. Ross, J., Vitale, P.T., et Schwartz, A.M., « The Suppression of Soil Redeposition », J. Am. Oil Chem. Soc., 32:200-204 (1955).
102. Vitale, P.T., « The Effect of Electrolytes on Soil Redeposition in Laboratory and Laundry Practice », J. Am. Oil Chem. Soc., 31:341-344 (1954).

103. Larsson, A., Stenius, P., et Odberg, L., « Surface Chemistry in Flotation Deinking. Part. 3. Deposition of Ink and Calcium Soap Particles on Fibers », Svensk Papperstidn., 88(3):R2-R7 (1985).
104. Unbehend, J.E., « The Dynamic Retention/Drainage Jar . Increasing the Credibility of Retention Measurements », Tappi J., 60(7):110-112 (1977).
105. Lai, Y.Z., Suzuki, T., et Omori, S., « The Influence of pH on the Discoloration of High-yield Pulps », Tappi Pulping Conf. Proc., (Boston), pp.1253-1257 (1992).
106. Van de Ven, T.G.M., « Particle Deposition on Pulp Fibers.-The Influence of Added Chemicals », Nord. Pulp Pap. Res. J., 8(1):130-134 (1993).
107. Nardin, M., Schultz, J., et Papiser, E., « Filtration on a Sieve of Aqueous Suspensions of Fibers and Solid Particles. 2. Influence of Interparticle Electrostatic Interactions on the Retention of Particles by Fibers », Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25:118-123 (1986).
108. Hubbe, M.A., « How Do Retention Aids Work? », Tappi Papermakers Conf. Proc., (Chicago), pp.389-398 (1988).
109. Tanaka, H., Luner, P., et Côté, W., « How Retention Aids Change the Distribution of Filler in Paper », Tappi J., 65(4):95-99 (1982).
110. Jordan, B.D., et Popson, S.J., « Measuring the Concentration of Residual Ink in Recycled Newsprint », J.Pulp Paper Sci., 20(6):J161-J167 (1994).
111. Collins, G.L., et Jameson, G.J., « Experiments on the Flotation of Fine Particles. The Influence of Particle Size and Charge », Chem. Eng. Sci., 31:985-991 (1976).
112. Chabot, B., Daneault, C., et Dorris, G.M., « Entrapment of Water-Based Inks in Fibre Mats », J.Pulp Paper Sci., 21(9):J296-J301 (1995).

113. Tomi, D.T., et Bagster, D.F., « The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels », Minerals Sci. Eng., 12(1):3-19 (1980).
114. Kerekes, R.J., « Pulp Flocculation in Decaying Turbulence: A Literature Review », J. Pulp Paper Sci., 9(3):TR86-TR91 (1983).
115. Kerekes, R.J., et Schell, C.J., « Characterization of Fibre Flocculation Regimes by a Crowding Factor », J. Pulp Paper Sci., 18(1):J32-J38 (1992).
116. Van de Ven, T.G.M., et Mason, S.G., « Comparison of Hydrodynamic and Colloidal Forces in Paper Machine Headboxes », Tappi J., 64(9):171-175 (1981).
117. Tam Doo, P.A., Kerekes, R.J., et Pelton, R.H., « Estimates of Maximum Hydrodynamic Shear Stresses on Fibre Surfaces in Papermaking », J. Pulp Paper Sci., 10(4):J80-J88 (1984).
118. Davison, R.W., « Mechanism of Fine-Particle Retention in Paper », Tappi J., 66(11):69-72 (1983).
119. Klassen, V.I., et Mokrousov, V.A., « Aeration of Pulp », in « An Introduction to the Theory of Flotation », Butterworths, London, Section IX, Chap. 22, pp.464-483 (1963).
120. Schulze, H.J., « The Fundamentals of Flotation Deinking in Comparison to Mineral Flotation », Prétirés du CPPA 1<sup>st</sup> Research Forum on Recycling, (Toronto), pp.161-167 (1991).
121. Milanova, E., et Dorris, G.M., « Flotation of Model Inks. Part. 1: Experimental Methods », J. Pulp Paper Sci., 19(5):J194-J202 (1993).
122. Dorris, G.M., et Sayegh, N.N., « The Role of Print Layer Thickness and Cohesiveness on Deinking of Toner-Printed Papers », Tappi Pulping Conf. Proc., (San Diego), pp.1273-1289 (1994).

123. Warren, L.J., « Determination of the Contributions of True Flotation and Entrainment in Batch Flotation Tests », Int. J. Min. Process., 14:33-44 (1985).
124. Smith, P.G., et Warren, L.J., « Entrainment of Particles into Flotation Froths », Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5:123-145 (1989).
125. Ferguson, L.D., « A Review of Flotation Deinking Technology », Progress Paper Recycling, 1(1):17-23 (1991).
126. Wahren, D., « Fiber Network Structures in Papermaking Operations », Paper Science and Technology. The Cutting Edge Conf. Proc., pp.112-129 (1979).
127. Kallmes, O.J., « Characteristics of Dilute Fiber Suspensions », Tappi Paper Physics Fundamentals and Papermaking Practices Seminar Proc., (Appleton), Session II-A (1987).
128. Adler, P.M., « Interaction of Unequal Spheres. 1. Hydrodynamic Interaction: Colloidal Forces », J. Colloid Interface Sci., 84(2):461-474 (1981).
129. Van de Ven, T.G.M., « Effects of Polymer Bridging on Selective Shear Flocculation », J. Colloid Interface Sci., 81(1):290-291 (1981).
130. Reich, I., et Vold, R.D., « Flocculation-Deflocculation in Agitated Suspensions. I. Carbon and Ferric Oxide in Water », J. Phys. Chem., 63(9):1497-1501 (1959).
131. Klassen, V.I., et Mokrousov, V.A., « Size and Floatability of Particles », in « An Introduction to the Theory of Flotation », Butterworths, London, Section VII, Chap. 17, pp.389-397 (1963).

132. Flynn, P., « Precise Air Control Key to Efficient Flotation Cell Deinking Operation », *Pulp Paper*, 57(7):78-81 (1983).
133. Linck, E., et Britz, H., « Ink and Speck Removal Efficiency-A Matter of the Right Flotation Cells », *Tappi Pulping Conf. Proc.*, (Toronto), pp.123-131 (1990).
134. Walmsley, M.R.W., « Air Bubble Motion in Wood Pulp Fibre Suspension », *APPITA 46<sup>th</sup> Ann. Gen. Conf. Proc.*, (Australia), pp.509-515 (1992).
135. Went, J., Jamialahmadi, M., et Muller-Steinhagen, H., « Effect of Wood Pulp Fibre Concentration on Gas Hold-up in Bubble Columns », *Chem. Ing. Tech.*, 65(3):306-308 (1993).
136. Ajersch, M., et Pelton, R., « Mechanisms of Pulp Loss in Flotation Deinking », *J. Pulp Paper Sci.*, 22(9):J338-J345 (1996).
137. Turvey, R.W., « Why Do Fibres Float », *J. Pulp Paper Sci.*, 19(2):J52-J57 (1993).
138. Schwinger, K., et Dobias, B., « The Influence of Calcium Ions on the Loss of Fiber in the Flotation Deinking Process », *Prétirés du CPPA 1<sup>st</sup> Research Forum on Recycling*, (Toronto), pp.1-11 (1991).
139. Galland, G., Bernard, E., et Sauret, G., « Aspects physico-chimiques du désencrage », *Revue ATIP*, 31(10):364-378 (1977).
140. Fernandez, E.O., et Hodgson, K.T., « Colloidal Aspects of Flexographic Newsprint Inks », *PIRA 4<sup>th</sup> International. Wastepaper Technology. Conf.* (London Gatwick), Vol.1, Paper 4, pp.1-15 (1995).
141. McCool, M.A., et Silveri, L., « Removal of Specks and Non Dispersed Ink From a Deinking Furnish », *Tappi J.*, 70(11):75-79 (1987).

142. Tremont, S.R., « Impact of Neutral Deinking Chemistry on DAF Clarification and Sludge Dewatering of Deink Plant Rejects », Tappi Pulping Conf. Proc., (Atlanta), pp.749-756 (1993).
143. Johansson, B., Wickman, M., et Strom, G., « Surface Chemistry of Flotation Deinking: Agglomeration Kinetics and Agglomerate StructureSystem », Nordic Pulp Paper Res. J., 11(2):74-85 (1996).
144. Bell, S.H., et Crowl, V.T., « Assessment of the State of Dispersion », in « Dispersion of Powders in Liquids », G.D. Parfitt ed., John Wiley and Sons, New-York, Chap. 7, p.297 (1973).
145. Tsutsui, K., et Ikeda, S., « 10 Years' Progress in the Characterization of State of Dispersion », Progress in Organic Coatings, 10:235-250 (1982).
146. Rutherford, D.J., et Simpson, L.A., « Use of a Flocculation Gradient Monitor for Quantifying Titanium Dioxide Pigment Dispersion in Dry and Wet Paint Films », J. Coatings Techn., 57(724):75-84 (1985).
147. Gregory, J., « Flocculation of Polystyrene Particles with Cationic Polyelectrolytes », Trans. Faraday Soc., 65:2260-2268 (1969).

## ANNEXE A

### A.1 Exemple de calcul de la perte de poids en fibres et de la quantité de noir de carbone résiduelle d'un échantillon de rejet de flottation PTM

#### A.1.1 Estimation de la contribution des fibres à partir d'un thermogramme de référence des fibres PTM.

L'estimation de la perte de poids correspondant aux fibres PTM contenues dans un échantillon quelconque a été déterminée à partir d'un thermogramme de référence de la pâte PTM tel qu'illustré à la figure A.1.

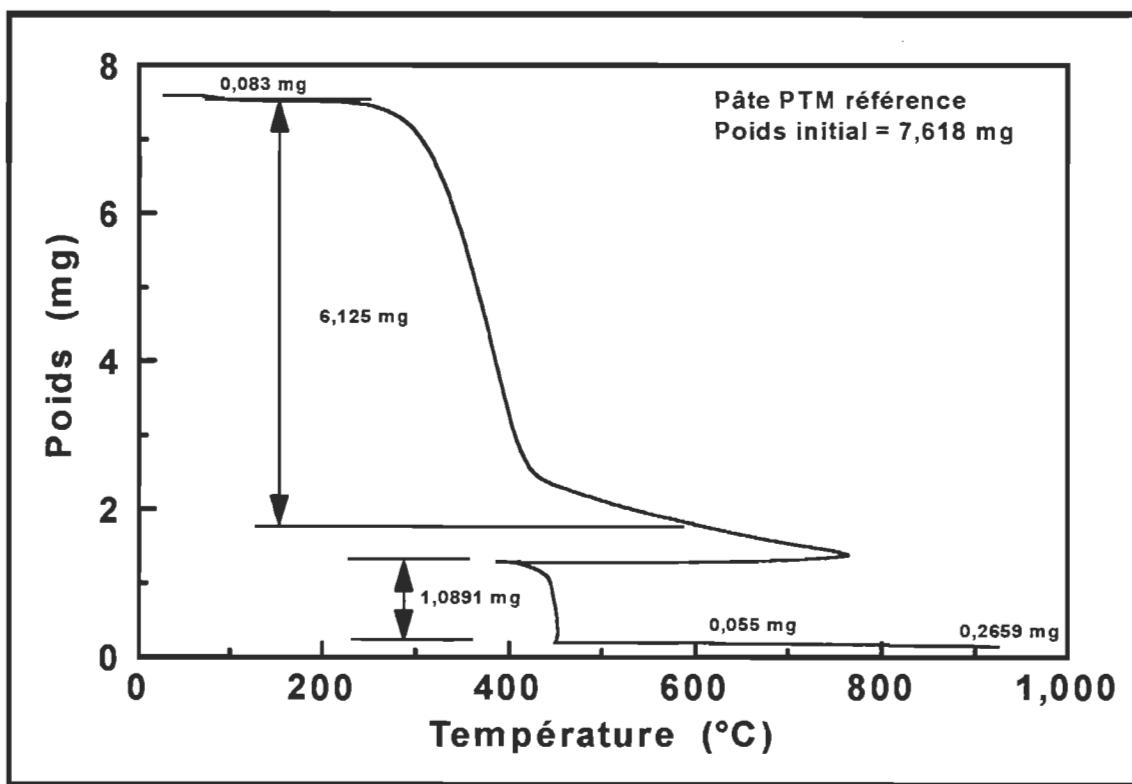


FIGURE A.1 Thermogramme de référence de la pâte PTM.

La perte de poids correspondant aux fibres PTM par rapport au poids total de l'échantillon sous atmosphère d'azote entre 150 °C et 600 °C est estimée à 6,125 mg. Donc le pourcentage par rapport au poids total est de 80,4%. La perte de poids sous atmosphère d'oxygène entre 350°C et 450°C est estimée à 1,0891 mg. Le pourcentage par rapport au poids total de l'échantillon est donc de 14,3%. La contribution totale des fibres PTM est déterminée en calculant le rapport du pourcentage de perte de poids sous atmosphère d'oxygène à celui sous atmosphère d'azote. La contribution totale a été évaluée à 18%.

#### **A.1.2 Calcul de la perte de poids attribuée aux fibres PTM.**

La perte de poids attribuée aux fibres PTM d'un échantillon a été déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$F = (Ps_{150-600N_2} + 0,18(Ps_{150-600N_2})) / 1000 \quad [A.1]$$

où                  F:      Perte de poids totale correspondant aux fibres en g.  
 $Ps_{150-600N_2}$ :      Perte de poids correspondant aux fibres entre 150 et 600°C  
                              sous atmosphère d'azote en mg.  
                        0,18:      Contribution à la perte de poids des fibres sous atmosphère d'oxygène (voir calcul à la section A.1.1).

#### **A.1.3 Calcul de la quantité de noir de carbone résiduelle.**

La quantité de noir de carbone résiduelle d'un échantillon a été déterminée à l'aide de l'équation suivante:

$$NC = ((Ps_{200-350O_2} + Ps_{350-600O_2}) - 0,18(Ps_{150-600N_2})) / 1000 \quad [A.2]$$

- où      NC:      Quantité de noir de carbone résiduelle en g.
- $Ps_{200-35002}$ :      Perte de poids entre 200 et 350°C sous atmosphère d'oxygène en mg.
- $Ps_{350-60002}$ :      Perte de poids entre 350 et 600°C sous atmosphère d'oxygène en mg.
- $\Delta P_{150-600N_2}$ :      Perte de poids correspondant aux fibres entre 150 et 600°C sous atmosphère d'azote en mg.

#### A.1.4 Calcul de la perte d'eau.

La perte d'eau dans le rejet de la flottation a été calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$E = P_{rt} - \left( \left( \frac{P_s}{P_h} \right) \times P_{rt} \right) \quad [A.3]$$

- où      E:      Quantité d'eau dans le rejet de la flottation en g.
- $P_{rt}$ :      Poids du rejet total en g.
- $P_s$ :      Poids de l'échantillon sec en g.
- $P_h$ :      Poids de l'échantillon humide en g.

#### A.2 Résultats des essais de flottations (Chapitre 4).

Les tableaux A.1, A.2 et A.3 présentent la perte de fibre, de noir de carbone et d'eau dans la mousse récoltée lors de la flottation en fonction de la consistance de la suspension, de la vitesse d'agitation et du débit d'air respectivement. Ces tableaux présentent également les valeurs des pertes de poids déterminées à partir des thermogrammes de chacun des échantillons. Les tableaux A.4, A.5 et A.6 présentent les efficacités de flottations totales et

minimales calculées en fonction de la consistance de la suspension, de la vitesse d'agitation et du débit d'air respectivement.

**TABLEAU A.1      Effet de la consistance de la suspension fibreuse sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation.**

Conditions	Initial	Rejet										
Consistance (%)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,8	0,8
Pr <sub>t</sub> (g)		472		469		453		426		328		314
Ps (g)	0,17	0,29	0,20	0,19	0,84	0,37	0,22	0,23		0,24	0,27	0,36
Ph (g)	47,2	41,5	44,3	22,7	40,4	37,4	33,1	23,9	41,7	21,5	26,7	37,1
W (g)	13	13	19,5	19,5	26	26	32,5	32,5	39	39	52	52
Pec (g)	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500
Ps30-150N2 (%)	6,7	3,9	5,2	5,7	5,8	6,3	9,3	3,9	6,3	6,3	6,2	4,1
Ps150-600N2 (%)	61,3	61,6	67,9	65,3	68,6	63,0	64,7	63,8	60,6	62,6	69,9	65,2
Ps200-350O2 (%)	19,8	25,8	20,8	19,8	19,3	21,0	18,2	20,3	19,1	20,7	20,2	20,6
Ps350-6000O2 (%)	0,47	0,55	0,03	0,65	0,36	0,46	1,10	0,62	0,94	0,33	0,45	0,36
Ps600-750O2 (%)	0,82	0,81	0,40	0,78	0,64	0,80	0,70	0,30	0,69	0,50	0,45	0,09
Ps750-1000O2 (%)	0	0,54	1,9	0,93	0,9	0,09	0	0	1,17	0,10	0,7	0
r (%)	11,4	6,8	3,8	6,8	4,3	8,4	6,4	11,1	2,1	9,1	2,1	9,7
F (g)		2,41		3,04		3,34		3,10		2,71		2,35
F (%)		18,50		15,56		12,86		9,53		6,96		4,52
NCinit. (g)	0,278		0,274		0,282		0,266		0,271		0,274	
NCrej. (g)		0,262		0,080		0,137		0,103		0,096		0,078
NC rej. (%)		94,3		29,4		48,6		38,8		35,5		28,5
E (g)	468,7		465,1		448,5		421,9		324,3		311,0	
E (%)	7,21		7,15		6,90		6,49		4,99		4,78	
S (%)	56,2		64,4		75,5		25,9		38,5		5,8	

Débit d'air=3 L/min.

Vitesse=1200 rpm

**TABLEAU A.2 Effet de la vitesse d'agitation sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation.**

Conditions	Initial	Rejet										
Vitesse (rpm)	600	600	900	900	1500	1500	600	600	900	900	1500	1500
Consistance (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Pr <sub>t</sub> (g)		79		433		686		0		130		401
Ps (g)		0,25	0,17	0,16	0,19	0,36	0,25	0	0,45	0,47	0,92	0,6
Ph (g)		20,1	37,4	27,4	51,2	54,4	35,7	0	39,8	30,2	43,2	55,1
W (g)	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	52	52	52	52	52	52
Pec(g)	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500
Ps30-150N2 (%)		4,1	6,3	3,6	5,3	6,4	3,9		7,1	6,5	1,4	4,3
Ps150-600N2 (%)		56,9	59,8	65,8	70,5	70,3	77,9		66,4	63,4	73,2	63,0
Ps200-350O2 (%)		22,9	17,8	22,2	14,8	21,4	4,7		20,1	21,0	21,7	20,7
Ps350-600O2 (%)		0,07	0,56	0,05	0,15	0,14	0,04		0,29	0,54	0,41	0,13
Ps600-750O2 (%)		0,52	1,29	0,45	0,45	0,29	0,15		0,13	0,43	0,25	0,32
Ps750-1000O2 (%)		0,21	0,86	0,30	1,38	0,67	2,00		0,90	0,39	0,28	0,62
r (%)		15,3	13,4	7,6	3,4	0,8	3,1		5,1	7,7	2,8	11,0
F (g)		0,66		1,97		3,78				1,52		3,26
F (%)		3,39		10,10		19,38				2,92		6,26
NCinit. (g)	0,288		0,297		0,273		0,296		0,302		0,273	
NCrej. (g)		0,045		0,097		0,143				0,064		0,106
NCrej. (%)		15,6		32,8		52,2				21,0		38,9
E (g)		78,0		430,5		681,5				128,0		396,6
E (%)		1,20		6,62		10,48				1,97		6,10
S (%)		10,8		23,9		27,7				18,3		29,4

Débit d'air= 3L/min.

**TABLEAU A.3 Effet du débit d'air sur la perte de fibres, d'eau et de noir de carbone dans le rejet de la flottation.**

Conditions	Initial	Rejet	Initial	Rejet	Initial	Rejet	Initial	Rejet
Débit d'air (L/min.)	1,5	1,5	4,5	4,5	1,5	1,5	4,5	4,5
Consistance (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,8	0,8	0,8	0,8
Pr <sub>t</sub> (g)		167		743		62		340
Ps (g)	0,11	0,43		0,21	0,47	0,44	0,42	0,30
Ph (g)	27,4	30,2		28,3	47,5	22,6	40,8	22,2
W (g)	19,5	19,5	19,5	19,5	52	52	52	52
Pec (g)	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500	6500
Ps30-150N2 (%)	6,4	3,1		2,9	3,5	2,1		2,4
Ps150-600N2 (%)	66,2	64,7		67,7	70,8	54,7		68,2
Ps200-350O2 (%)	20,9	21,4		21,8	21,2	18,4		20,0
Ps350-600O2 (%)	1,00	0,61		0,16	0,23	0,34		0,07
Ps600-750O2 (%)	0,76	0,17		0,53	0,07	0,36		0,26
Ps750-1000O2 (%)	0,46	0,95		0,53	0,81	0,79		0,40
r (%)	4,2	9,1		6,3	3,4	23,2		8,6
F (g)		1,82		4,42		0,78		3,71
F (%)		9,34		22,66		1,50		7,13
NCinit. (g)	0,234		0,232		0,260		0,260	
NCrej. (g)		0,086		0,196		0,004		0,077
NCrej. (%)		36,7		84,6		1,6		29,5
E (g)		164,6		737,5		60,8		335,4
E (%)		2,53		11,35		0,94		5,16
S (%)		8,5		61,5		9,1		25,1

Vitesse=1200 rpm

**TABLEAU A.4** Effet de la consistance de la suspension sur l'efficacité de la flottation.

Consistance (%)	Vol. rejet (mL)	Conc. NC init. (mg/L)	NC init. (g)	Conc. NC acc. (mg/L)	NC acc. (g)	NC rejet tot. (g)	NC entrain. (g)	NC flot. (g)	Eff. flot. tot. (%)	Eff. flot. min. (%)
0,2	410	42,8	0,278	3,9	0,024	0,254	0,018	0,236	90,9	85,1
0,3	460	42,2	0,274	13,1	0,079	0,195	0,019	0,176	69,0	64,1
0,4	460	43,3	0,282	19,4	0,117	0,165	0,020	0,145	55,2	51,4
0,5	430	40,9	0,266	28,2	0,171	0,095	0,018	0,077	31,1	29,1
0,6	452	41,7	0,271	31,3	0,189	0,082	0,019	0,063	24,9	23,3
0,8	320	42,2	0,274	34,2	0,209	0,065	0,014	0,051	19,0	18,8

**TABLEAU A.5** Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de flottation.

Vitesse (rpm)	Consistance (%)	Vol. rejet (mL)	Conc. NC init. (mg/L)	NC init. (g)	Conc. NC acc. (mg/L)	NC acc. (g)	NC rejet tot. (g)	NC entrain. (g)	NC flot. (g)	Eff. flot. tot. (%)	Eff. flot. min. (%)
600	0,3	93	44,3	0,288	33,3	0,213	0,075	0,004	0,071	24,8	24,5
900	0,3	260	45,7	0,297	35,8	0,223	0,074	0,012	0,062	21,7	20,8
1500	0,3	680	42,0	0,273	24,8	0,144	0,129	0,029	0,100	41,0	36,7
600	0,8		45,5	0,296	44,0	0,286				3,3	
900	0,8	130	46,4	0,302	44,2	0,282	0,020	0,006	0,014	4,7	4,8
1500	0,8	430	42,0	0,273	39,4	0,239	0,034	0,018	0,016	6,2	5,8

**TABLEAU A.6** Effet du débit d'air sur l'efficacité de flottation.

Débit d'air (L/min.)	Consistance (%)	Vol. rejet (mL)	Conc. NC init. (mg/L)	NC init. (g)	Conc. NC acc. (mg/L)	NC acc. (g)	NC rejet tot. (g)	NC entrain. (g)	NC flot. (g)	Eff. flot. tot. (%)	Eff. flot. min. (%)
1,5	0,3	300	36,0	0,234	26,5	0,164	0,070	0,011	0,059	26,4	25,2
4,5	0,3	750	35,8	0,232	10,5	0,060	0,172	0,027	0,145	70,7	62,4
1,5	0,8	60	40,0	0,260	35,3	0,227	0,033	0,002	0,030	11,8	11,6
4,5	0,8	340	40,0	0,260	32,4	0,200	0,060	0,014	0,047	19,0	18,0

## **ANNEXE B**

### **ARTICLES PUBLIÉS ET SOUMIS**

- 1) Chabot, B., Daneault, C., Lapointe, M., et Marchildon, L., Newsprint Water-Based Inks and Flotation Deinking, *Prog. Paper Recycling*, 1(4):21-30 (1993).
- 2) Chabot, B., Daneault, C., et Dorris, G.M., Entrapment of Water-Based Inks in Fibre Mats, *J. Pulp Paper Sci.*, 21(9):J296-J301 (1995).
- 3) Chabot, B., Daneault, C., Sain, M.M., et Dorris, G.M., The Adverse Role of Fibres During the Flotation of Flexographic Inks, soumis pour les prétirés du 83rd Annual Meeting, CPPA Technical Section, Montreal, (Jan. 1997).