

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR

RUDOLPH AHANDA MBOCK

MESURE DE LA FLOCCULATION D'UNE SUSPENSION FIBREUSE PAR
RÉFLECTOMÉTRIE LASER

JANVIER 2009

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

En premier je tiens à remercier le Centre intégré en pâtes et papiers (CIPP) de l'Université du Québec à Trois-Rivières pour le soutien financier qui m'a permis de compléter mon mémoire.

Je voudrais aussi transmettre mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, Pr. Bruno Chabot, mon co-directeur, Pr. Claude Daneault, et mon superviseur, Dr. Martin Dubé pour leurs conseils et leurs encouragements tout au long du projet.

Je veux aussi remercier tous les collègues du CIPP pour leur aide, leurs conseils et leur amitié.

Remerciements enfin à toute ma famille, tout spécialement à mes parents à qui je dois tout.

Il n'y a qu'un seul salut, c'est la connaissance directe

Cheikh Anta Diop

Inyu Nwaanwem; inyu gwéha a ti me.

Résumé

Les suspensions papetières sont constituées de fibres cellulosiques, d'éléments fins tels que les fines et les charges minérales. Le papier est formé par la déposition de ces éléments sur une toile semi-perméable. La floculation qui consiste en la formation d'agrégats lors de ce processus peut avoir un rôle positif par la rétention des éléments fins, mais sera aussi la cause d'une formation hétérogène du papier et d'une mauvaise qualité d'impression. En effet, lors de la fabrication du papier, la floculation souhaitée par les fabricants s'effectue par la déposition des éléments fins sur les fibres, mais parallèlement on assiste aussi à une floculation non souhaitée des éléments fins entre-eux et des fibres entre-elles. La qualité de la formation de la feuille de papier dépend de plusieurs paramètres dont la floculation apparaît comme un des plus importants. Il est donc primordial de comprendre et de contrôler le processus de floculation dans des conditions typiques de l'industrie papetière. Ce mémoire propose d'étudier par la technique de mesure de réflectométrie de rayon focalisé (FBRM) les possibilités de contrôle en ligne et en temps réel de l'état de floculation d'une suspension papetière et d'établir les effets des paramètres de production sur cet état. Pour ce faire, les analyses ont été effectuées dans un système en mode statique, sur des échantillons de pâte thermomécanique et deux différents polyacrylamides comme agents de floculation. Le FBRM mesure la longueur de corde des particules en suspension dont les distributions de longueur de corde ont été étudiées en fonction des effets de la consistance et du dosage en polymère. L'état de floculation des suspensions est mis en évidence en suivant le déplacement de la distribution de longueur de corde vers les petites ou les grandes longueurs de corde et la variation de la longueur de corde qui en résulte. Cette approche a permis de caractériser l'état de floculation d'une suspension fibreuse en état d'agitation. Néanmoins, l'étude révèle aussi la complexité de la mesure de floculation en général et de la mesure par FBRM en particulier due au principe de mesure et à la structure des floccs de fibres.

Mots Clés

Floculation, FBRM, agrégation, agents de rétention, polyacrylamides, fines, charges minérales, partie humide, suspension fibreuse, longueur de corde, test chi carré.

Table des Matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots Clés.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	x
Liste des Équations.....	xi
Liste des Abréviations.....	xii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Objectifs.....	2
1.2 Les fibres.....	2
1.3 La pâte.....	3
1.4 Les fines.....	4
1.5 Les additifs chimiques.....	5
1.5.1 Les charges minérales.....	6
1.5.2 Les agents de rétention.....	6
1.6 La floculation.....	8
1.6.1 Influence de la floculation sur la rétention.....	9
1.6.2 Chimie de la partie humide.....	10
1.6.3 La double couche électrostatique.....	13
1.6.4 Le potentiel zêta.....	15
1.6.5 La théorie DLVO et la stabilité des suspensions.....	16
1.6.6 Coagulation et floculation.....	19
1.6.7 Coagulation par neutralisation de charge.....	20
1.6.8 Coagulation par adhérence en mosaïque.....	20

1.6.9	Floculation par pontage	21
1.6.10	Floculation par système à double composants.....	21
1.6.11	Floculation par formation de réseaux	22
1.6.12	Microfloculation	22
1.7	Problématique	23
1.8	Mesure de la floculation lors de la fabrication du papier.....	25
1.9	Mesures des caractéristiques des floes.....	28
1.9.1	Mesure de réflectométrie laser de rayon focalisé (FBRM).....	29
1.9.1.1	Principe de mesure	29
1.9.1.2	Données collectées	30
1.9.1.3	Limites et avantages de la technique FBRM.....	31
Chapitre 2 - Méthodologie		32
2.1	Échantillon de pâte et produits.....	32
2.1.1	Échantillons de pâte	32
2.1.2	Polymères.....	32
2.1.3	Carbonate de calcium	33
2.2	Appareillage.....	33
2.3	Données statistiques.....	35
2.4	Protocole expérimental	37
2.4.1	Échantillons de pâte	37
2.4.2	Solution de polymère	38
2.4.3	Configuration du Lasentec FBRM.....	39
2.5	Mesures par FBRM.....	40
Chapitre 3 - Résultats		42
3.1	Caractérisation de la mesure par FBRM.....	42
3.2	Mesure des suspensions de fibres	45
3.2.1	L'effet de la consistance	45
3.2.2	Évolution par intervalle de corde.....	47
3.2.3	L'effet de l'ajout en polymère	48
3.3	Effets comparés de deux polymères.....	53
3.4	Comparaison des distributions de longueurs de corde.....	58

Chapitre 4 - Conclusions..... 62

Bibliographie..... 65

Liste des Figures

Figure 1.1	Unité structurale d'un polyacrylamide cationique	8
Figure 1.2	Effet de la floculation sur la fabrication du papier.....	9
Figure 1.3	Passage des fines et des charges minérales à travers la toile lors de la formation du papier.	10
Figure 1.4	Représentation de la double couche électrostatique	15
Figure 1.5	Description du potentiel zêta	16
Figure 1.6	Interaction entre deux particules colloïdales.....	17
Figure 1.7	Floculation et coagulation se produisent sous l'effet d'attractions chimiques ou électrostatiques et de forces mécaniques	19
Figure 1.8	Coagulation par adhérence en mosaïque.....	20
Figure 1.9	Floculation par pontage.....	21
Figure 1.10	Floculation par système à double composants.....	22
Figure 1.11	Système à microparticules	23
Figure 1.12	Suspensions de fibres de peuplier à 1% (gauche) et 0,5% (droite).....	26
Figure 1.13	Mesure d'une longueur de corde par FBRM	29
Figure 2.1	Installation expérimentale.....	34
Figure 2.2	Distribution typique de longueurs de corde pour une suspension de pâte	34
Figure 3.1	Courbes de distribution de longueur de corde de suspensions de CaCO_3 à 0,5 % et 1 %	42
Figure 3.2	Suspension de CaCO_3 à 0,5 % et 1 %. Distribution de longueur de corde avec la pondération Cu Wt.	43
Figure 3.3	Comparaison des distributions de longueurs de corde des suspensions de CaCO_3 (1) et de pâte thermomécanique (2) à 0,5 %.	44
Figure 3.4	Effet de la consistance sur la distribution de longueurs de corde pour la pâte TMP.....	45
Figure 3.5	Effet de la consistance sur la distribution de longueurs de corde pour la pâte Kraft	46
Figure 3.6	Variation de la longueur de corde en fonction de la consistance.....	46
Figure 3.7	Variation de la fréquence de corde par intervalle de corde en fonction de la consistance des suspensions de pâte TMP	47

Figure 3.8	Distribution du nombre de cordes en fonction de l'ajout en polymère.....	48
Figure 3.9	Distribution de fréquence de corde en fonction de l'ajout en polymère.....	49
Figure 3.10	Évolution de la fréquence de corde par intervalle de taille (0,5 % TMP).....	50
Figure 3.11	Variation de la longueur de corde après l'ajout en polymère	51
Figure 3.12	Variation de la longueur de corde fonction du temps après l'ajout en polymère (0,5 % TMP et 2 mg/g cPAM)	52
Figure 3.13	Évolution de l'indice de floculation en fonction du temps. L'indice est déterminé à partir de la longueur maximale de corde (0,5 % TMP, 1 mg/g HPM-cPAM).....	53
Figure 3.14	Courbes de distribution des longueurs de corde d'une suspension de TMP à 0,5 % de consistance avec 1 mg/g cPAM.....	54
Figure 3.15	Indice de floculation déterminé à partir de la longueur de corde en fonction du type de polymère et du temps (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).....	55
Figure 3.16	Fréquence des petites longueurs de corde (1-10 μm) en fonction du type de polymère et du temps (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).....	56
Figure 3.17	Indice de floculation déterminé à partir de la longueur maximale de corde et de la concentration en polymère (0,5 % TMP).....	57
Figure 3.18	Indice de floculation déterminé à partir de la fréquence de corde entre 1-10 μm et de la concentration en polymère (0,5 % TPM).....	57
Figure 3.19	Variation de la distribution de longueur de corde d'une suspension de pâte thermomécanique à 0,5 %. Avant ajout de polymère (1), 60 secondes après ajout (2) et 90 secondes après ajout de polymère (3).....	59
Figure 3.20	Comparaison des distributions de longueurs de corde par le test statistique chi carré en fonction de l'ajout en polymère (0,5 % TPM, 1 mg/g HPM-cPAM).....	60
Figure 3.21	Comparaison des distributions de longueur de corde par le test statistique chi carré en fonction du type de polymère (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).....	61

Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Caractéristiques de taille et rapport longueur-diamètre des fibres de certaines espèces.....	3
Tableau 1.2	Liste de quelques additifs chimiques utilisés en pâtes et papiers.	5
Tableau 1.3	Plus petite dimension des constituants d'une suspension fibreuse	11
Tableau 1.4	Certaines techniques utilisées pour mesurer la taille des flocs	28
Tableau 2.1	Propriétés des polymères utilisés	32
Tableau 2.2	Configuration du Lasentec FBRM.....	39
Tableau 2.3	Concentration en polymères en fonction du volume ajouté et de la consistance.	41

Liste des Équations

$c.v. = \frac{\sigma_v}{C}$	Équation 1.1 26
$Nc = \frac{N_{total}}{T_m}$	Équation 2.1 35
$N_{total} = \sum_{i=a}^b y_i$	Équation 2.2 35
$Lm = \frac{\sum_{i=a}^b (y_i \times M_i)}{\sum_{i=a}^b y_i}$	Équation 2.3 36
$\chi^2 = \sum_i \frac{(Y_i - R_i)^2}{R_i}$	Équation 2.4 36
$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_i - R_i)^2}{R_i}$	Équation 2.5 37
$MS = \frac{MB - Tare}{MH - Tare} * 100$	Équation 2.6 37
$MS = \frac{\rho C V_T}{MS}$	Équation 2.7 38

Liste des Abréviations

A.C.S.	American Chemical Society
BPM-cPAM	Polyacrylamide cationique de masse moléculaire basse et de densité de charge élevée
CLD	Distribution de longueur de corde
cPAM	Polyacrylamide cationique
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
FBRM	Mesure de réflectométrie de rayon focalisé
HPM-cPAM	Polyacrylamide cationique de masse moléculaire élevée et de faible densité de charge
L_m	Longueur moyenne de corde
PEI	Polyéthylène imine
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PSD	Distribution de taille de particules
RMP	Pâte mécanique de raffineur
rpm	Révolution par minute
TMP	Pâte thermomécanique

Chapitre 1 - Introduction

La fabrication des papiers et des cartons comprend aujourd'hui les mêmes étapes telles qu'appliquées depuis des siècles. Ces étapes comportent la sélection et l'acheminement de la matière première fibreuse, les opérations de mise en pâte, la formation de la feuille, le pressage, le séchage, le calandrage, le couchage pour certains types de papiers et enfin l'enroulage. Chaque étape de ce processus fait encore l'objet d'intenses travaux de recherche et de développement pour répondre aux exigences économiques et écologiques.

En dépit du fait que la consommation du papier ait globalement augmentée, l'industrie des pâtes et papiers fait face aujourd'hui à de nombreuses difficultés dues à la concurrence internationale, à la raréfaction et au coût de la fibre de bois, aux politiques environnementales et enfin au développement de supports alternatifs pour le stockage et la transmission de l'information. Les options mises en place par les fabricants de papier pour faire face à ces multiples défis sont entre autres le développement des techniques de recyclage, le développement de la collecte du vieux papier, l'utilisation des fibres dites alternatives, la réduction des coûts énergétiques et l'optimisation des procédés de production. D'autres axes de recherche et de développement concernent la réduction de la consommation en matières premières, en énergie et en eau, la production de papiers à valeur ajoutée par l'utilisation de charges minérales et d'agents de couchage, le développement de composés chimiques fonctionnels, le développement et l'application des nanotechnologies aux procédés de fabrication, l'implantation de techniques d'imagerie dans les chaînes de production[1, 2].

Lors de la fabrication du papier, l'étape de formation s'effectue par la déposition d'une suspension aqueuse de fibres sur une toile semi-perméable. Il s'agit d'un processus combiné de rétention et de drainage où un matelas de fibres se forme et environ 95 % de l'eau est éliminée à travers la toile. Cette étape de formation se déroule dans la partie humide de la machine à papier où ont lieu des interactions d'ordre physico-chimiques entre les fibres cellulosiques, l'eau, les charges minérales et les additifs chimiques.

Parmi les phénomènes dépendant de ces interactions, la floculation, qui consiste en l'agrégation de fibres, de fines, de charges et d'additifs apparaît comme un des plus importants parce que considéré comme étant un état intermédiaire entre la matière première et le produit final [3]. La compréhension et l'optimisation du processus de floculation constituent aujourd'hui un des principaux axes de recherche et de développement.

1.1 Objectifs

Nous proposons dans ce travail d'étudier par la technique de mesure de réflectométrie de rayon focalisé (FBRM) les possibilités de contrôle en ligne et en temps réels de l'état de floculation d'une suspension papetière en mode statique, et d'établir les effets des paramètres de production sur cet état. La technique utilisée présente l'avantage de permettre la mesure en ligne et en temps réel d'une suspension papetière basée sur le paramètre propre à tous les phénomènes de floculation qui est celui de la variation de la taille et de la distribution de taille des particules. L'état de floculation d'une suspension donnée est déterminé par la longueur de corde moyenne. La technique FBRM ne permet pas de déterminer la taille absolue des floes en suspension, néanmoins la longueur moyenne de corde étant caractéristique de chaque particule, on admet que la variation de longueur de corde moyenne est représentative de la variation de la taille réelle des particules.

1.2 Les fibres

La fibre est définie comme étant une cellule mince et allongée obtenue à partir des végétaux [4]. Elle est utilisée comme matière première dans la fabrication du papier et des cartons. Sa principale source est le bois dont les fibres sont essentiellement composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Le bois couvre environ 93 % des besoins mondiaux en fibres, le reste provient de végétaux annuels non ligneux tels que la bagasse, le chanvre, les pailles de céréales, le bambou ou encore le palmier à huile [5]. Par ailleurs, on distingue les fibres primaires des fibres secondaires, les premières étant

obtenues directement à partir de bois, de végétaux annuels non ligneux ou encore des déchets provenant des scieries; les fibres secondaires par contre sont produites à partir de papier recyclé.

De part leurs caractéristiques morphologiques et leur composition, les fibres de bois sont classées en fibres de résineux ou bois mous et fibres de feuillus ou bois durs. Les caractéristiques de taille et le rapport longueur-diamètre [5] des fibres de certaines espèces sont présentées au Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Caractéristiques de taille et rapport longueur-diamètre des fibres de certaines espèces

	Longueur moyenne [mm]	Diamètre moyen [µm]	Rapport Longueur/Diamètre
Bois mou (Résineux)	4,0	40	100
Bois dur (Feuillus)	2,0	22	90
Chanvre	6	24	250
Bagasse	1,7	20	80
Bambou	2,8	15	180
Coton	30	20	1500

1.3 La pâte

La mise en pâte est le procédé par lequel le bois est réduit en une masse fibreuse. L'opération peut-être effectuée de manière mécanique ou chimique, ou encore par une combinaison de ces techniques. La pâte chimique est produite à partir de bois mous ou de bois durs, mais aussi à partir de végétaux annuels non ligneux. À partir du bois, l'objectif est de dégrader et de dissoudre la lignine pour ne conserver que la grande majorité de la cellulose et d'hémicellulose. Les principaux procédés industriels de mise

en pâte chimique sont le procédé kraft et le procédé au bisulfite qui tous deux s'effectuent à des températures et des pressions élevées. Le procédé kraft en milieu alcalin utilise le sulfure de sodium (Na_2S) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le procédé au bisulfite principalement utilisé en Europe s'effectue en milieu acide dans un mélange d'acide sulfureux (H_2SO_3) et d'ions bisulfite (HSO_3^-). La base chimique employée pour ce procédé peut être du calcium, du magnésium, du sodium ou de l'ammonium. Le rendement des deux procédés est d'environ 40 à 50 %.

La pâte mécanique est produite à partir de bois par défibrillation mécanique. Le rendement est en général élevé, de 85 à 95 %. Le type de pâte obtenu dépend du procédé de production. On distingue la pâte de meule obtenue en pressant des billes de bois dans le sens de la longueur contre la meule abrasive d'un défibreux tournant à une vitesse de 1000 à 1200 rpm, la pâte mécanique de raffineur (MRP) où les copeaux de bois sont déchiquetés et défibrés entre les disques rotatifs d'un raffineur. La pâte thermomécanique (TMP) dont le procédé de production est similaire à celui de la MRP excepté que les copeaux ont préalablement été soumis à un traitement à la vapeur sous pression ce qui a pour effet de les ramollir diminuant ainsi les coûts énergétiques et améliorant les propriétés de la pâte [1,5].

1.4 Les fines

Les fines sont des segments de fibres présents dans toutes les pâtes à des proportions variables. Elles se forment à la suite d'opérations de mise en pâte et de traitement de la pâte, mais peuvent aussi être présentes naturellement. Leur définition varie selon les auteurs, d'après Blanco et al.[3], la définition la plus utilisée stipule que les fines représentent la partie de la suspension qui passe à travers un tamis de 75 μm (200 mesh). Les fines ont une longueur moyenne de plusieurs dizaines de micromètres et ont entre 0,1 et 0,5 μm de diamètre. Afin de lever toute ambiguïté, les caractéristiques des fines doivent néanmoins être définies lors de chaque étude.

1.5 Les additifs chimiques

Les additifs chimiques comptent en moyenne pour environ 10 % du coût de fabrication du papier. On peut les classer en deux catégories, celle des additifs chimiques fonctionnels utilisés pour améliorer les propriétés du papier telles que la force du papier, les caractéristiques d'impression, la brillance et la coloration. La deuxième classe est celle des additifs chimiques de procédés utilisés pour améliorer l'efficacité du processus de production et l'impact environnemental en réduisant la consommation d'eau et d'énergie, en empêchant la formation de mousse et de dépôts, en améliorant le drainage et réduisant la perte de fines, de charges et de pigments [1]. Une liste de certains additifs chimiques est présentée au Tableau 1.2. À titre d'exemple, on distingue notamment les agents d'encollage qui ont pour objectif de rendre la surface du papier imperméable aux fluides, les agents de résistance interne qui sont des polymères utilisés pour améliorer les propriétés de la feuille sèche, les colorants chimiques utilisés pour donner une teinte spécifique au papier, les charges minérales et les agents de rétention [5].

Tableau 1.2 Liste de quelques additifs chimiques utilisés en pâtes et papiers.

Additifs	Classe	Rôle
Kaolin, Talc, TiO_2	Charges minérales	Améliorer les propriétés optiques et l'imprimabilité
Polyacrylamides, Oxyde de polyéthylène	Agents de rétention	Améliorer la rétention des fines et des charges
Résines	Agents d'encollage	Empêcher la pénétration des liquides
Amidon	Agent de résistance à l'état sec	Augmenter la résistance du papier
Alun	Agent de fixation et de rétention	Régler le pH, fixer les additifs sur les fibres et améliorer la rétention

1.5.1 Les charges minérales

Les charges minérales sont utilisées dans la fabrication de différents papiers et cartons bien qu'on les retrouve plus souvent dans les papiers d'impression. Elles représentent environ 3 à 30 % de la masse du papier selon le grade de papier [1]. L'ajout des charges minérales dans le papier présente de nombreux avantages comme la réduction des coûts de production par remplacement d'une partie des fibres par les charges moins chères, l'amélioration des propriétés optiques telles que la blancheur et l'opacité, l'amélioration de l'impression grâce à une surface de papier plus uniforme et une meilleure absorption d'encre, l'amélioration de la formation de la feuille par insertion des charges dans les espaces vides du réseau fibreux, etc. Il y a néanmoins une proportion optimale de charges pouvant être ajoutée à la suspension. L'augmentation du taux de charge entraîne parallèlement une diminution du drainage et une réduction de la force du papier en diminuant par exemple le nombre de liaisons interfibrilles.

1.5.2 Les agents de rétention

La rétention des fines, des charges minérales et des pigments dans la feuille en formation est améliorée grâce à l'utilisation d'agents de rétention. Ces composés sont des polymères hydrosolubles de charge neutre, cationique ou anionique, de masse moléculaire allant de plusieurs milliers à des millions de g/mol.

Les agents de rétention sont efficaces à des concentrations très faibles et utilisés pour favoriser la rétention des fines et de charges minérales. Ils peuvent être classés selon leur rôle (agent de rétention ou agent de drainage), selon leur composition chimique (inorganique, organique de sources naturelles ou de synthèse), selon leur structure (linéaire, ramifiée,...), leur masse moléculaire, le type de charge (anionique, cationique, neutre) et la densité de charge. Ils agissent en étant adsorbés sur les fibres, les fines et les charges. Leur efficacité dépend de plusieurs paramètres tels que le degré de turbulence, la concentration en polymère, le point d'addition, le temps de contact avec les particules et l'ordre d'ajout des polymères. Ils sont disponibles sous forme de poudres, granules, gels et émulsions [3].

Les agents de floculation inorganiques encore appelés coagulants sont utilisés pour réduire le potentiel électrocinétique des particules en suspension. Leur action dépend principalement du pH du milieu. Les plus communément utilisés sont des dérivés d'aluminium et de silice. Ils ont l'avantage d'être meilleur marché, bien que des doses relativement élevées doivent être utilisées pour des résultats similaires à ceux obtenus à partir d'agents de floculation organiques.

Les agents de floculation organiques sont naturels ou synthétiques. Les agents naturels sont composés de polysaccharides dont les plus communs sont l'amidon et ses dérivés ainsi que les gommés naturelles. Leur mécanisme d'action est basé sur la formation de liaisons hydrogènes. Une grande variété d'amidon est disponible dû au fait que les amidons peuvent être modifiés pour produire des composés cationiques, anioniques ou amphotères. Les amidons diffèrent par leur origine, leur degré de substitution, leur type de charge et de groupes réactifs. Les agents naturels sont utilisés principalement pour améliorer la force du papier, bien que les dérivés cationiques d'amidon peuvent également être utilisés pour améliorer la rétention et le drainage. Les gommés naturelles utilisées comme agents de floculation sont des polysaccharides hydrosolubles (unités de mannose et de galactose) de masse moléculaire élevée [3]. Les agents de rétention synthétiques les plus communs sont les polyacrylamides (PAM), les polyoxydes d'éthylène (PEO) et le polyéthylène imine (PEI).

Les polyacrylamides sont des polymères relativement stables, de structure cristalline, solubles dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. Les chaînes de polyacrylamides contiennent plus de 50 % en volume de sous-unités d'acrylamide (Figure 1.1) qui sont des molécules polyfonctionnelles contenant une double liaison vinylique carbone-carbone et un groupe amide. On distingue trois catégories de polyacrylamides : cationiques, anioniques et non-ioniques. Seuls les deux premiers sont couramment utilisés en pâtes et papiers comme agent de floculation ou de rétention [6].

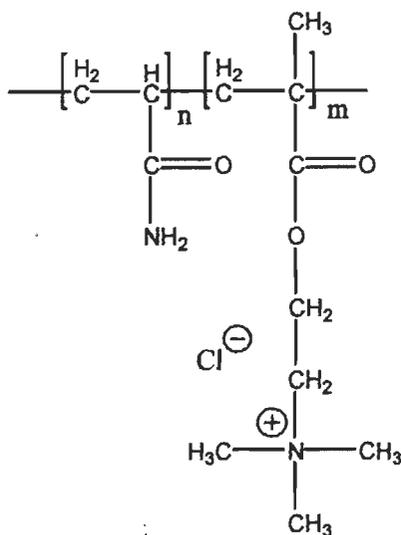


Figure 1.1 Unité structurale d'un polyacrylamide cationique

1.6 La floculation

La floculation peut être définie comme étant l'agrégation des petites particules d'une suspension papetière en une macromolécule ou comme l'adhésion des charges et des fines sur les fibres [3,7]. Le rôle primordial de la floculation est d'améliorer la rétention des fines et des charges minérales. Il s'agit d'un phénomène complexe qui fait l'objet de nombreuses études à cause du besoin d'améliorer la qualité du papier et de limiter les coûts de production. Les paramètres influençant la floculation sont entre autres les caractéristiques de la matière première (longueur des fibres, flexibilité des fibres, propriétés de surface, etc.), les propriétés physiques et chimiques de la suspension et le degré de turbulence créé dans le système.

La floculation des fibres s'opère sous l'effet de forces mécaniques et de forces de friction, tandis que celle des fines et des charges s'opère à l'aide d'agents de rétention sous l'effet d'interactions chimiques entraînant soit une floculation de ces particules entre elles, soit leur déposition sur les fibres. L'importance de la floculation est due au fait qu'elle influence à divers degrés la qualité du produit final et le procédé de

fabrication. La Figure 1.2 représente l'influence de la floculation lors de la fabrication du papier [3]. La floculation des fibres affecte surtout l'uniformité de la feuille tandis que celle des fines et des charges qui entraîne leur incorporation dans le matelas de fibres affecte la rétention et le drainage.

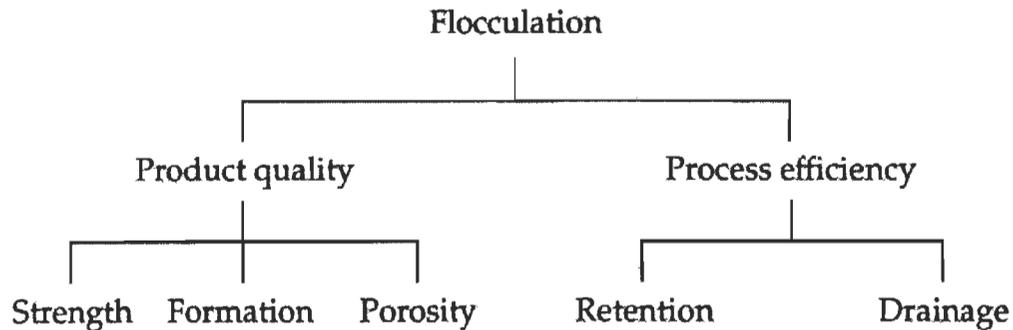


Figure 1.2 Effet de la floculation sur la fabrication du papier

1.6.1 Influence de la floculation sur la rétention

La rétention est définie comme étant la quantité de fines ou de charges minérales retenue dans le papier et exprimée en pourcentage de la quantité ajoutée à la suspension avant la formation de la feuille [4]. L'optimisation du processus de floculation ne saurait se faire sans un suivi de son impact sur la rétention. En effet, un degré de floculation bas (correspondant à un faible taux de rétention) entraînerait le passage d'une quantité importante de fines et des charges à travers la toile tel qu'illustré à la Figure 1.3. Ceci serait non seulement désavantageux sur le plan économique à cause d'une perte de matière mais aussi à cause d'une augmentation des coûts de production liée à leur accumulation dans le circuit d'eau blanche. On estime que seulement 2 % environ des particules de dioxyde de titane dont la taille moyenne est inférieure à $0,2 \mu\text{m}$ sont retenues par filtration [5]. En revanche, un degré de floculation élevé (correspondant à une forte rétention) entraînerait une diminution du taux de drainage et de la vitesse de la machine.

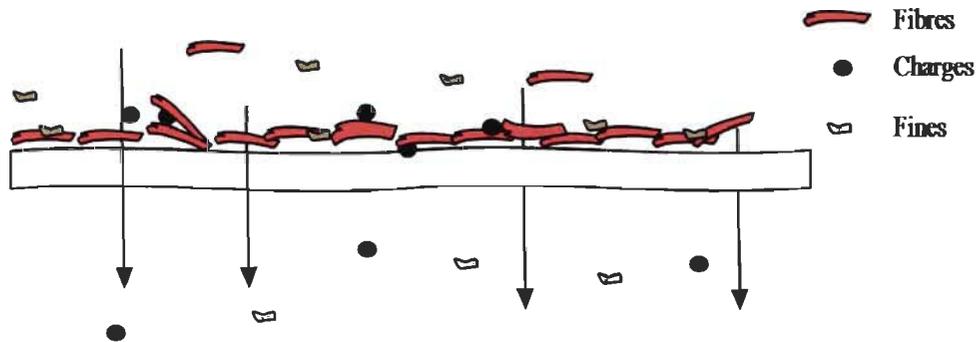


Figure 1.3 Passage des fines et des charges minérales à travers la toile lors de la formation du papier.

La rétention peut se produire par divers mécanismes dont le plus simple s'effectue par tamisage mécanique sur la toile de formation. Le matelas fibreux en formation permet lui aussi de retenir les éléments fins d'une façon plus marquée que la toile (Figure 1.3). Malgré cela, les particules de moins de $10\ \mu\text{m}$ ne sont pas retenues lors du processus. La rétention de ces particules nécessite l'action de forces colloïdales et l'intervention d'agents de rétention afin qu'elles puissent être retenues de manière plus efficace par un processus d'agglomération régi par les interactions chimiques. En dépit de la fermeture des circuits d'eaux blanches dont l'objectif premier est de limiter les pertes en éléments fins par la recirculation de la suspension, ces pertes en éléments demeurent élevées [5], d'où la nécessité d'optimiser le processus de floculation et de rétention de ces éléments sur la toile.

1.6.2 Chimie de la partie humide

La chimie de la partie humide est régie par les caractéristiques (charge, forme, dimension, surface spécifique, etc.) des particules présentées au Tableau 1.3. D'après les propriétés de ces particules, l'étude du comportement physico-chimique des suspensions fibreuses peut-être faite à travers la théorie issue de la chimie colloïdale. Un système colloïdal est constitué d'une phase continue contenant une ou plusieurs phases

discontinues. La phase continue est généralement un solvant, c'est le cas de l'eau en pâtes et papiers. Une suspension fibreuse comporte donc un tel système avec l'eau représentant la phase continue et les constituants de taille inférieure à 2 μm la phase discontinue. Bien que le processus de floculation se déroule à une échelle supérieure au niveau colloïdal, la théorie présentée ici permet de comprendre les phénomènes impliqués et les interactions chimiques entre particules dans un environnement donné.

Tableau 1.3 Plus petite dimension des constituants d'une suspension fibreuse

Constituants	Taille	Dimension
Fibres	10 – 20 μm	Largeur
Micro-fibres	< 1 μm	Largeur
Fines	< 1 – 2 μm	Diamètre
Charges minérales	0,1 – 10 μm	Diamètre
Molécules de polymères dissoutes	< 1 μm	Longueur

La stabilité d'un système colloïdal dépend du nombre, de la taille, des propriétés de surface des particules solides, de la fréquence des collisions entre particules et surtout de la charge ionique des particules. L'interprétation des interactions qui en résulte est basée sur les concepts de la double couche électrostatique, de la théorie DLVO développée par Verwey et Overbeek (1948) puis par Landau et Derjaguin (1969) et de la mesure du potentiel zêta.

Les interactions entre les constituants d'une suspension papetière sont le résultat de deux types de forces opposées : les forces attractives et les forces répulsives. Les forces répulsives sont causées par la présence d'une double couche électrostatique autour des particules en suspension. Ces forces dépendent du potentiel de surface assimilé au

potentiel zêta, de l'épaisseur de la double couche et du rayon des particules. Les forces attractives sont causées par les interactions atomiques et moléculaires. Considérées individuellement, ces forces sont faibles mais à cause de leur nombre élevé, leur effet total devient important. Ces forces attractives peuvent être classées en forces primaires et forces secondaires. Les forces attractives primaires agissent à l'échelle atomique. Les liaisons formées ont une énergie de l'ordre de 84 à 840 kJ/mol et ces forces peuvent agir à des distances entre 0,1 et 0,2 nm. Par contre, les forces attractives secondaires ou forces de van der Waals agissent à l'échelle moléculaire. Les liaisons formées ont une énergie de l'ordre de 8 à 42 kJ/mol et les forces peuvent agir à des distances entre 0,2 et 0,3 nm [3,8,9].

La plupart des constituants d'une suspension fibreuse ont des charges ioniques négatives sur leur surface qui attirent les ions positifs en solution. Ces charges se forment en milieu aqueux à la suite de l'ionisation de leurs groupes anioniques (groupes carboxyliques, groupes d'acides sulfoniques, les acides catéchols, les groupes phényles et les groupes hydroxyles). L'interaction entre les charges opposées crée un potentiel zêta qui détermine l'intensité des forces de répulsion. Les forces attractives de van der Waals quant à elles sont générées par la fluctuation du moment dipolaire des atomes reflétant la polarité d'une molécule. Ces forces se manifestent de trois manières différentes :

- Les forces dipôle-dipôle qui correspondent à des orientations préférentielles des dipôles les uns par rapport aux autres. Ces forces sont des forces attractives entre l'extrémité positive d'une molécule polaire et celle d'une autre molécule polaire.
- Les forces dipôle-dipôle induit sont liées au fait qu'une molécule polaire déforme les molécules voisines et induit chez elles un dipôle. Ce dipôle induit interagit avec le dipôle permanent de la première molécule et les deux molécules s'attirent.
- La troisième attraction ou Forces de London est la seule existante entre les molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent. Bien que leur moment dipolaire soit nul en moyenne, les fluctuations de la densité électrique

engendrent des dipôles instantanés non nuls qui induisent des dipôles dans les molécules voisines.

On distingue deux façons de provoquer l'agrégation des particules en suspensions :

- Éliminer les forces de répulsion électrostatiques par exemple en augmentant la force ionique pour n'avoir que des forces attractives colloïdales. L'épaisseur de la double couche diminue et les particules peuvent rester en contact après collision avec celles-ci.
- Diminuer la distance minimum d'approche en fixant des polymères à la surface des particules.

En l'absence de polymère, la charge ne peut pas approcher la fibre suffisamment près pour que les forces attractives colloïdales soient importantes. Les forces de répulsion électrostatiques empêchent la coagulation. En présence de polymère, la distance minimum d'approche est diminuée et la coagulation peut donc s'effectuer. Le processus de floculation est le résultat de deux facteurs distincts et indépendants :

- La réduction du potentiel zêta de la double couche électrostatique à travers les mécanismes d'agrégation et d'adsorption.
- L'agglomération des colloïdes non chargés à la suite d'une série de collisions sous une agitation mécanique modérée. La raison principale empêchant une collision d'être efficace est que la distance minimum d'approche des deux particules est trop grande pour que les forces colloïdales permettent un accrochage suffisant.

1.6.3 La double couche électrostatique

Les charges négatives à la surface des particules tendent à attirer les contre-ions positifs qui s'accumulent autour de la surface en formant une mince couche autour d'elle. Une zone ayant une concentration en charge cationique élevée se forme près de la particule et un gradient de concentration apparaît entre la surface de la particule et la phase liquide.

L'accumulation de charges est le résultat d'attraction vers la surface de la particule et de la diffusion vers la phase liquide, la combinaison de ces deux actions crée une attraction préférentielle des contre-ions à la surface solide. D'autre part, les ions avec la même charge que la surface solide seront repoussés, générant un déficit de ces ions autour des particules. Ce processus combiné à la tendance des particules à se mélanger en raison de courants thermiques, conduit à la formation d'une double couche électrostatique. Le modèle initial de la double couche électrique est attribué à Helmholtz (1879). Ce modèle décrit une couche rigide assimilée à un condensateur basé sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface. L'épaisseur de cette couche est égale au rayon des ions adsorbés par l'action des forces électrostatiques et de van der Waals qui l'emporte sur les effets de l'agitation thermique.

Plus tard, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse. Cette couche est d'épaisseur variable et s'étend dans la suspension où elle est seulement influencée par les interactions électrostatiques et les courants thermiques. Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine ces deux modèles en faisant intervenir la couche rigide de Helmholtz (alors appelée couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman séparées l'une de l'autre par un plan appelé le plan de Stern (voir Figure 1.4). En raison de la présence de contre-ions dans la zone diffuse, le système dans son ensemble est électriquement neutre. C'est l'équilibre entre les forces électrostatiques de répulsion dans la couche diffuse et les forces d'attraction de van der Waals entre les particules colloïdales qui détermine si le colloïde coagule ou reste stable. La distribution des charges dans la double couche électrostatique détermine comment le potentiel électrostatique varie en fonction de la distance de la surface de la fibre. La double couche électrostatique génère une répulsion entre les particules, lesquelles restent dispersées tant que le potentiel zêta est suffisamment élevé [3,7].

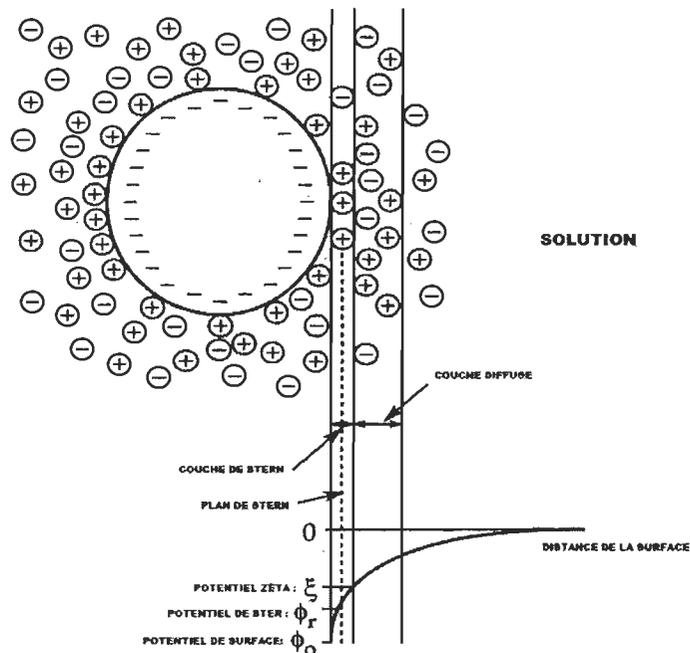


Figure 1.4 Représentation de la double couche électrostatique

1.6.4 Le potentiel zêta

Le potentiel zêta (ζ) est une valeur théorique qui détermine la grandeur des interactions électrostatiques entre les particules. C'est la différence de potentiel électrique habituellement mesuré en millivolts entre la couche dense d'ions qui entoure la particule et le cœur de la suspension comme présentée à la Figure 1.5. La mesure est basée sur la mobilité électrophorétique des particules dans un fluide stationnaire.

Une valeur du potentiel zêta proche de zéro permet aux particules colloïdales de se rapprocher et de coaguler. La rétention des éléments fins sera donc maximale pour une telle valeur du potentiel zêta. Les constituants d'une suspension ayant quasiment tous des charges négatives, celles-ci sont balancées en ajoutant des agents de rétention tels que les cations polyvalents comme les ions aluminium (Al^{3+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}) ou encore les polymères synthétiques.

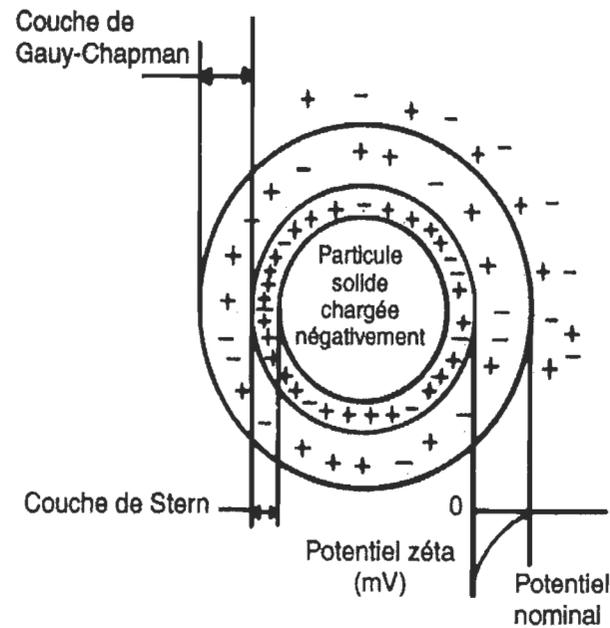


Figure 1.5 Description du potentiel zéta

1.6.5 La théorie DLVO et la stabilité des suspensions

L'effet combiné des forces attractives de van der Waals et des forces répulsives est illustré par la théorie DLVO. Cette théorie considère toutes les énergies qui existent entre deux particules d'un système et décrit le potentiel du système en fonction de la distance entre deux particules telle qu'illustré à la Figure 1.6.

La courbe supérieure représente les forces électrostatiques de répulsion, forces qui augmentent statistiquement lorsqu'on s'approche de la surface chargée. La courbe inférieure représente les forces attractives de van der Waals. La résultante entre ces deux forces opposées correspond à la force de la liaison entre deux particules. Plus le minimum sera important, plus les particules auront tendance à rester ensemble une fois agglomérées.

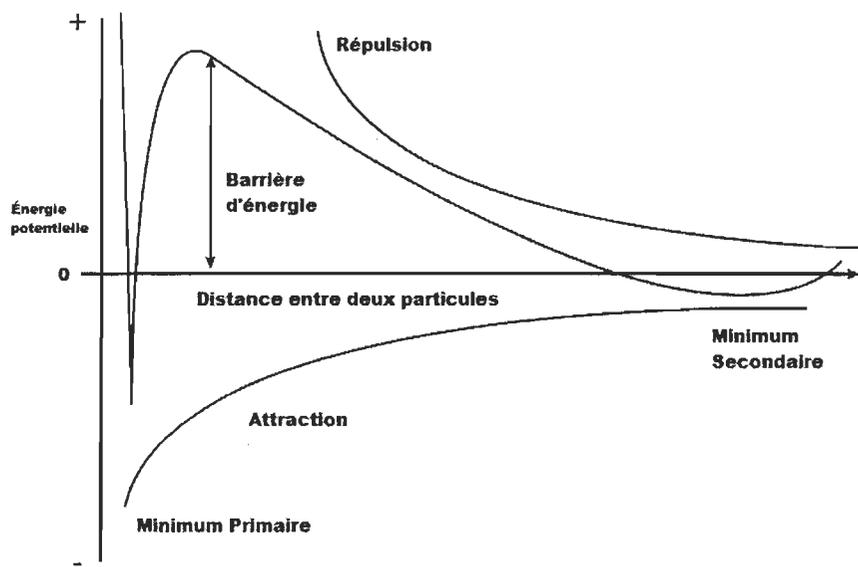


Figure 1.6 Interaction entre deux particules colloïdales

La courbe d'énergie totale montre que lorsque deux particules se rapprochent, l'énergie totale augmente jusqu'à un maximum. Pour que la floculation ait lieu, les particules doivent avoir une énergie plus grande que le maximum de la courbe totale d'énergie. Plus le minimum sera important, plus les particules auront tendance à rester ensemble une fois agglomérées. Lors du processus de floculation dans une suspension papetière, les forces de van der Waals dues aux mouvements des atomes sont les plus importantes. Ces forces attractives s'additionnent et augmentent en s'approchant de la surface jusqu'à ce que l'on atteigne une distance favorable. L'énergie d'attraction étant inversement proportionnelle au carré de la distance entre les particules, les forces attractives seront donc plus marquées à de courtes distances. Si les forces répulsives dominent, c'est-à-dire que la distance entre les particules est suffisamment grande (voir Figure 1.6), celles-ci resteront dispersées et la suspension restera stable. Mais si les forces attractives dominent, la distance entre les particules est réduite entraînant leur agrégation, la suspension est alors instable.

Le mouvement brownien relatif au mouvement des particules et à la vitesse de collision des particules entre aussi en considération. Pour qu'une suspension reste stable, les

particules qui entre en collision ne doivent pas adhérer les unes aux autres et former des agrégats mais au contraire se repousser. La stabilisation peut également être due à l'adsorption de polymères. Ce phénomène se produit lorsque des polymères à longue chaînes sont adsorbés sur la surface des particules de telle façon que les boucles et les queues des polymères s'étendent au-delà de la double couche électrostatique d'une particule donnée et interfère avec celles d'une autre particule, créant ainsi une barrière stérique qui empêche les particules de se rapprocher suffisamment pour permettre aux forces de van der Waals d'agir.

L'application de la théorie DLVO permet d'établir les règles suivantes :

- Une augmentation de la concentration en électrolyte réduit le maximum de la courbe d'énergie potentielle, favorisant la floculation en réduisant l'énergie de répulsion entre les particules par neutralisation de charge, permettant aux particules de se rapprocher et de coaguler.
- Il y a floculation lorsque les surfaces ont des charges opposées.
- À droite de la Figure 1.6, la distance entre deux particules augmente et l'énergie totale diminue jusqu'au minimum secondaire. À cette distance, une floculation faible et réversible peut avoir lieu.
- La floculation au minimum primaire est en général réversible.

Ces règles sont habituellement valides pour des colloïdes dilués dans des solutions aqueuses, bon nombre des méthodes utilisées dans la pratique pour déstabiliser les colloïdes ne peuvent être expliquées par la théorie DLVO car elle ne prend en compte que les forces de van der Waals et les interactions électriques qui sont négligeables par rapport à l'énergie de répulsion stérique. Malgré ces limites la théorie DLVO a cependant été la première théorie quantitative capable d'expliquer de nombreuses caractéristiques de stabilité des suspensions colloïdales [3,7,9].

1.6.6 Coagulation et floculation

Un autre phénomène qu'on assimile très souvent à la floculation est la coagulation. La distinction entre ces deux phénomènes varie selon les auteurs. Selon Gess [7], la coagulation est un phénomène d'agglomération de petites particules ou colloïdes dans un milieu aqueux après une neutralisation préalable par un coagulant (Figure 1.7).

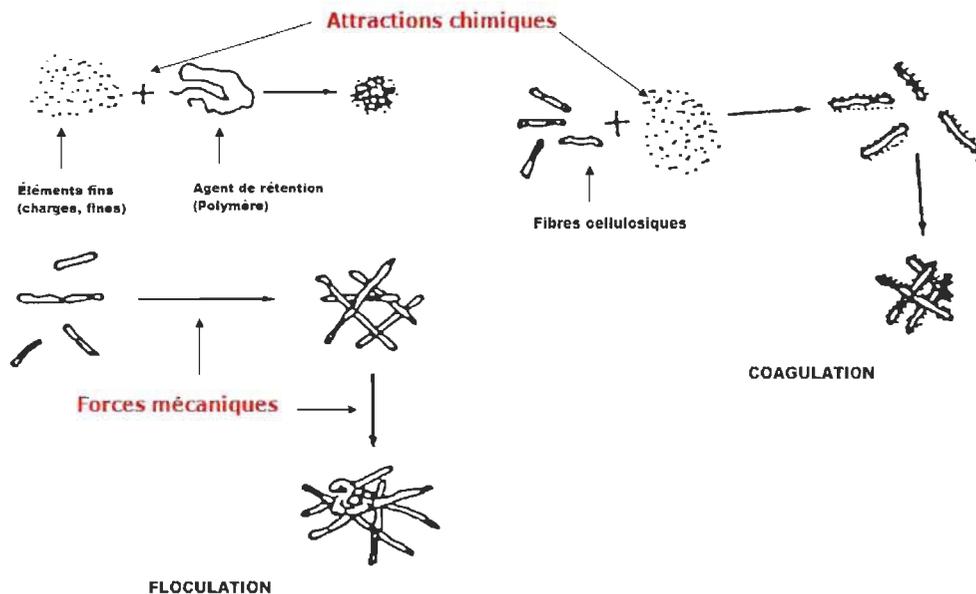


Figure 1.7 Floculation et coagulation se produisent sous l'effet d'attractions chimiques ou électrostatiques et de forces mécaniques

L'agent de coagulation est une espèce chimique minérale ou organique ayant une forte charge cationique qui neutralise les charges négatives des particules de la suspension fibreuse. Comme exemple de coagulants courant on peut citer l'alun (sulfate d'aluminium hydraté), les polyamines, les polyDAMACs et le polyéthylène imine. La plupart des coagulants sont des polymères ayant une masse moléculaire d'environ 20 000 à 200 000. La coagulation diffère de la floculation dans ce sens qu'elle fait intervenir une étape de neutralisation.

La coagulation est l'étape initiale de la rétention au cours de laquelle la charge électrostatique qui entoure les petites particules est neutralisée par un coagulant

cationique réduisant ainsi les forces de répulsion et permettant aux particules de se rapprocher. Une coagulation effective est atteinte lorsque la distance qui sépare les fines est suffisamment faible pour qu'un flocculant, polymère de masse moléculaire élevée, puisse former un pont entre les particules, produisant un agglomérat ou floc de taille variable retenu par filtration sur la toile de formation.

La floculation est la deuxième étape lors du processus de rétention. Les flocculants sont ajoutés à la suspension après la coagulation pour former des liaisons entre les particules et permettre leur rétention dans la feuille. Les flocculants sont en général des polymères d'acrylamide avec une masse moléculaire d'environ 500 000 à 10 millions.

1.6.7 Coagulation par neutralisation de charge

Lors de ce mécanisme, la charge négative des particules en suspension est neutralisée par addition d'un coagulant, les forces électrostatiques de répulsion sont annulées et supplantées par les forces de van der Waals. Le coagulant est un polymère de bas poids moléculaire et de haute densité de charge.

1.6.8 Coagulation par adhérence en mosaïque

Un polymère de masse moyenne est ajouté à une suspension de particules anioniques. Le polymère se fixe sur les particules et il se forme alors des sites cationiques à la surface des particules. La coagulation se fait par attractions entre les sites cationiques formés sur les particules et les sites anioniques des particules adjacentes comme illustré à la Figure 1.8.

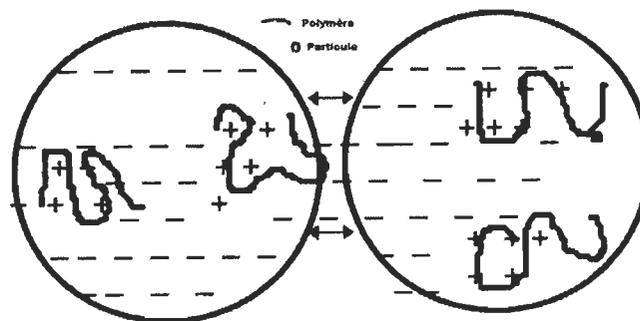


Figure 1.8 Coagulation par adhérence en mosaïque

La différence essentielle entre la coagulation par neutralisation de charge et la coagulation par adhérence en mosaïque est que les charges négatives des particules n'ont pas besoin d'être totalement neutralisée. Les floccs formés sont néanmoins facilement détruits lorsqu'ils sont soumis à un fort degré de cisaillement.

1.6.9 Flocculation par pontage

Lors de ce processus, un polymère de masse moléculaire élevée se fixe sur les particules, il s'étend dans la suspension en formant des ponts avec les autres particules de la suspension tel qu'illustré à la Figure 1.9.

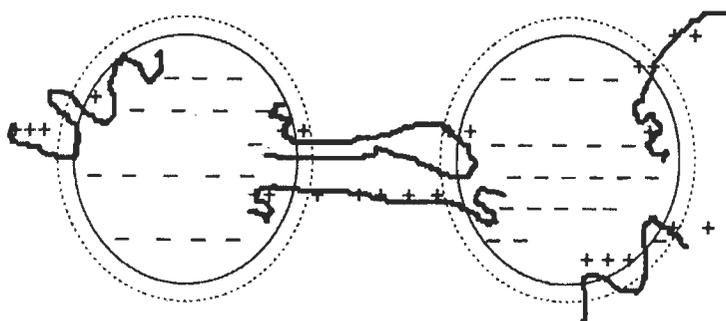


Figure 1.9 Flocculation par pontage

La conformation ou l'étalement du polymère dans l'espace est le facteur déterminant pour ce type de flocculation. Les polymères les plus utilisés sont des polymères de forte masse moléculaire tels que les polyacrylamide (PAM). Grâce aux interactions électrostatiques et la formation des ponts, les floccs formés sont plus résistants au cisaillement que ceux issus d'une coagulation par adhérence en mosaïque.

1.6.10 Flocculation par système à double composants

Ce système de rétention est le plus utilisé en pratique, il implique l'utilisation combinée d'un coagulant et d'un polyacrylamide. Le coagulant, toujours ajouté avant le polyacrylamide neutralise une partie des charges présentes sur les particules, provoquant une compression de la double couche et un rapprochement des particules. Le polyacrylamide réagit ensuite avec les charges opposées des particules comme illustré à la Figure 1.10.

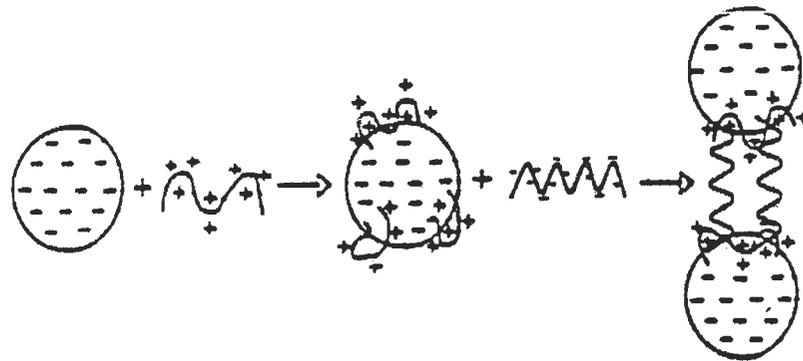


Figure 1.10 Flocculation par système à double composants

Le polymère cationique (coagulant) ajouté en premier provoque une flocculation par adhérence en mosaïque ou par pontage. Le deuxième polymère (floculant) permet de récupérer les flocs cationiques détachés par le cisaillement lors de l'acheminement de la suspension et de consolider la fixation des flocs sur les fibres. Il existe plusieurs systèmes de ce type, à titre d'exemple on peut citer le système poly-DADMAC/polyacrylamide anionique ou le système polyéthylène imine / polyacrylamide cationique.

1.6.11 Flocculation par formation de réseaux

Dans les systèmes de pâtes mécaniques, le taux élevé de contaminants anioniques à la fois solubles et insolubles rend plus difficile la neutralisation de la suspension à l'aide de coagulants. Des systèmes de rétention ne nécessitant pas une étape de neutralisation sont alors utilisés à la place. Le mécanisme de flocculation implique l'ajout en premier d'un composé anionique suivi de l'ajout d'un polymère non ionique, les deux réagissent ensemble en formant un réseau, sorte de filet dans lequel les fines et les charges minérales sont enfermées. Les systèmes les plus communément utilisés sont le système polyoxyde d'éthylène (PEO) et résine phénolique ou polyacrylamide non ionique et bentonite.

1.6.12 Microflocculation

Le mécanisme de microflocculation a l'avantage de combler les limites de la coagulation et de la flocculation concernant la rétention des fines et des charges. Ce mécanisme utilise essentiellement deux composés, un polymère cationique agissant par mécanisme de

pontage et une microparticule chargée négativement capable de se fixer sur les sites cationiques de la suspension (Figure 1.11).

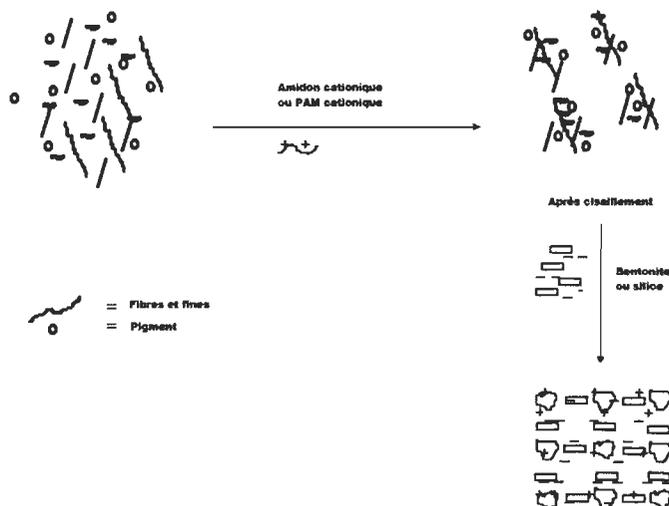


Figure 1.11 Système à microparticules

La microparticule est rajoutée pour reformer les premiers floccs détruits par cisaillement. Les floccs nouvellement reformés sont plus petits, plus denses et plus résistants. Les 2 systèmes les plus largement utilisés sont : un système d'amidon cationique ou de PAM cationique avec de la silice colloïdale ou alors un système utilisant un coagulant cationique et/ou un PAM cationique avec de la bentonite. À cause de l'augmentation de la vitesse des machines et de la fermeture des circuits d'eau blanche, la microfloculation est de plus en plus utilisée.

1.7 Problématique

La propriété la plus déterminante dans la qualité du papier est *la formation* qui est définie comme étant le degré d'uniformité de la distribution spatiale des matériaux solides dans le papier [4]. La formation est une des caractéristiques de qualité les plus importantes du papier qui affecte toutes ses caractéristiques physiques et optiques et qui dépend en grande partie de l'état d'agrégation ou de floculation de la suspension.

En même temps que la floculation est nécessaire pour la rétention des éléments fins, il faut la minimiser à cause du fait qu'un degré de floculation élevé conduit à une moins bonne formation. De plus l'industrie fait face à l'augmentation de la production de papiers hautement chargés ou papiers à valeur ajoutée, à la fermeture des circuits d'eau blanche et au besoin d'informations en temps réel sur la partie humide de la machine à papier.

Cette situation a conduit au cours des dernières années au développement de plusieurs techniques de mesure en ligne dans la partie humide de la machine à papier [10,11]. Le développement de ces techniques a par exemple rendu possible la mesure en ligne de la conductivité de la suspension, du pH, du taux de charge, de la quantité d'air, de la consistance et de la rétention. La consistance exprimée en [%] ou en [g/L] indiquant le pourcentage de matière sèche est déterminée par des mesures indirectes des propriétés physiques. Des détecteurs mécaniques, optiques ou à micro-ondes sont couramment utilisés. La mesure de la rétention est basée sur la combinaison des principes de mesures optiques incluant la dépolarisation, l'absorption, et la dispersion de longueurs d'onde de l'ultraviolet au domaine du proche infrarouge[12,13]. Malgré ces avancées, les techniques permettant de contrôler en ligne et en temps réel l'état de floculation d'une suspension papetière sont encore en développement.

Lors de la fabrication du papier, la mesure de la floculation consiste essentiellement à caractériser ou à mesurer les floes. Les techniques utilisées consistent à mesurer la formation du papier en fonction du grammage (masse en grammes d'un mètre carré de papier ou de carton) grâce à des détecteurs optiques qui utilisent l'atténuation de la lumière laser. Le système optique mesure en réalité les variations à petite échelle de l'opacité. Le signal dépend dans ce cas de la distribution des charges minérales dans le papier [13]. Le contrôle du processus de floculation étant effectué une fois la feuille fabriquée, il y a un délai considérable entre le temps où un écart par rapport aux normes de production est détecté et les corrections apportées au système. De plus, les méthodes d'optimisation de la floculation dans l'industrie sont encore, dans une très large mesure, effectuées sur une base d'essai et erreur en raison de la nature très complexe du

processus de floculation. Une alternative de mesure de la floculation serait d'effectuer des mesures directes de la suspension en combinant les techniques d'imagerie aux techniques optiques telles que la transmission, la dispersion ou la réflexion de la lumière.

Ce mémoire propose d'étudier par la technique de mesure de réflectométrie de rayon focalisé (FBRM) les possibilités de contrôle en ligne et en temps réel de l'état de floculation d'une suspension papetière et d'établir les effets des paramètres de production sur cet état. La technique de mesure de réflectométrie de rayon focalisé (FBRM) apparaît comme un outil supplémentaire qui permettrait le contrôle de la floculation d'une suspension fibreuse.

1.8 Mesure de la floculation lors de la fabrication du papier

La floculation peut aussi être considérée comme étant la tendance des fibres et des éléments fins (fines et charges minérales) à former des floccs. Les floccs sont soit uniquement constitués de fibres, d'éléments fins ou d'un mélange des deux. Le processus de floculation est caractérisé par la variation de la taille moyenne et de la distribution de taille de ces floccs dans la suspension puis dans la feuille de papier. La mesure de l'état de floculation des suspensions au cours de la fabrication du papier est une tâche délicate à cause notamment de la complexité du système, du large éventail de taille des particules et de la structure fractale des floccs (voir Figure 1.12 [14]).

Depuis les années cinquante de nombreux travaux se sont intéressés aux mécanismes et à la mesure de la floculation. Mason développe en 1950 le concept de la concentration critique qui stipule que l'enchevêtrement mécanique des fibres est la principale cause de floculation. C'est le point de départ de la théorie sur les mécanismes régissant la floculation des éléments d'une suspension papetière [15,16]. Plus tard, Wahren [17] définit l'indice de floculation qui selon lui représente l'état de l'inégalité de la distribution des fibres dans une suspension.

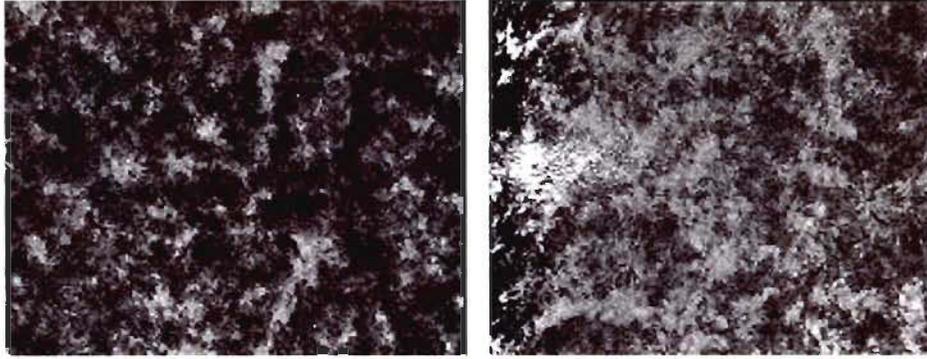


Figure 1.12 Suspensions de fibres de peuplier à 1% (gauche) et 0,5% (droite)

L'indice de floculation serait alors la variation de la concentration locale de fibres calculé selon l'Équation 1.1 ci-dessous, où l'indice de floculation est le coefficient de variation (*c.v.*) de la concentration C sur un petit volume de la suspension :

$$c.v. = \frac{\sigma_v}{\bar{C}} \quad \text{Équation 1.1}$$

σ_v : Écart-type de concentration moyenne [%]

\bar{C} : Concentration moyenne [%]

Nerelius et al. [18] étudient les caractéristiques d'une suspension fibreuse par réflexion de la lumière. Bonano [19,20] utilise une technique de dispersion de la lumière et des fonctions de cohérence pour établir les effets de la vitesse d'écoulement turbulent et de la concentration en fibres sur la stabilité et la taille des floccs. Il caractérise également la floculation par la distribution de taille des floccs. Jokinen et Ebeling [21] mesurent les fluctuations de la dispersion de lumière laser prenant pour acquis qu'il y a une relation entre la concentration massique et l'opacité de la suspension. Ils déterminent la floculation en fonction de la variation locale de la concentration de fibres. Kerekes et Schell [22] classent les forces contribuant à la floculation des fibres cellulosiques en quatre catégories : l'enchevêtrement colloïdal, l'enchevêtrement mécanique, les forces de friction aux interfaces et la tension superficielle. Ils introduisent la notion du nombre d'encombrement pour caractériser l'état de floculation d'une suspension. Hourani [23] mesure la distribution de taille des floccs d'une suspension fibreuse en écoulement par

transmission de la lumière basée sur la loi de Lambert-Beer. Il est admis ici que la lumière transmise est exponentiellement proportionnelle à la concentration de la suspension. Wagberg, Lindström [24] et Beghello [25] utilisent l'analyse spectrale de la dispersion de la lumière pour décrire l'état de floculation d'une suspension et comme Deng et Dodson [26], ils émettent l'hypothèse selon laquelle la distribution de longueur des fibres suit une distribution normale.

Onabe et al. [27] appliquent pour la première fois la technique de morphologie des floccs basée sur l'analyse d'image qui permet de décrire la distribution de taille effective des floccs. Huber et al. [28] utilisent l'analyse binaire morphologique pour décrire la distribution de taille effective des floccs.

L'approche permettant de contrôler indirectement la floculation en suivant la variation à la fois de la taille moyenne et de la distribution de taille des particules en suspension fût pour la première fois proposée par Blanco et al. [3,35,29]. La méthode est basée sur une technique de mesure par réflectométrie laser de rayons focalisés (FBRM). Alfano et al. [30,34] étudient par la même technique la stabilité des floccs sous l'influence du cisaillement hydrodynamique et l'évolution des floccs de microparticules. Ils utilisent la microscopie à balayage laser pour évaluer la distribution de longueur de corde des floccs.

La technique FBRM vise à permettre la détection des floccs individuels dans la suspension. La technique a permis la mesure de la distribution de taille des particules dans diverses applications notamment dans les procédés de cristallisation [31,32] ou en cimenterie [33]. Cette technologie n'a pour l'instant pas trouvé d'application en pâtes et papiers bien qu'une série de travaux a contribué à l'étude des caractéristiques des agrégats (floccs) de fibres cellulosiques ou de charges minérales telles que la taille des floccs, la stabilité dans le temps en milieu agité, l'influence de l'agitation hydrodynamique ou cisaillement sur la défloculation et la refloculation. Ces travaux ont en outre permis de déterminer l'optimum de concentration et l'efficacité des agents de rétention et d'identifier les mécanismes de floculation [34,35,36,37,38].

1.9 Mesures des caractéristiques des floccs

Le paragraphe suivant présente brièvement les principes de base de quelques méthodes permettant la mesure des caractéristiques des floccs. Pour une revue complète des techniques de mesure, voir Jarvis et al. [39]. Farrow and Warren [40] ont classé quelques méthodes utilisées pour caractériser la taille des agrégats de particules en différentes catégories présentées au Tableau 1.4.

Parmi ces techniques la microscopie est celle qui prend le plus de temps. Cette technique demande un temps de préparation des échantillons d'analyse relativement long afin d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, la microscopie et la photographie peuvent offrir un bon aperçu du type de floccs étudié et sont aussi les seules méthodes permettant de déterminer les caractéristiques de la forme des floccs.

Tableau 1.4 Certaines techniques utilisées pour mesurer la taille des floccs

Techniques	Taille
Microscopie	(1) Observation statique de la taille des floccs (2) Observation dynamique de la taille des floccs
Photographie et analyse d'images	(1) Observation statique de floccs prélevés d'une suspension (2) Observation de la taille de floccs dynamiques dans un milieu turbulent (3) Observation de la taille de floccs dynamiques sous écoulement laminaire
Dispersion de la lumière	(1) Dispersion de la lumière par les particules de floccs
Transmission de la lumière	(1) Transmission de la lumière à travers une suspension de flocc
Détecteurs de particules individuelles	(2) Détection optique des floccs (3) Détection électrique des floccs

1.9.1 Mesure de réflectométrie laser de rayon focalisé (FBRM)

1.9.1.1 Principe de mesure

Le principe de mesure du Lasentec® FBRM consiste à immerger une sonde laser dans une suspension de particules. Un rayon laser diode focalisé d'une longueur d'onde de 780 nm est émis à travers la fenêtre de saphir de la sonde et effectue un balayage des particules en se déplaçant en circonférence à une vitesse constante de 2 à 6 m/sec. Cette vitesse élevée permet de négliger l'effet du déplacement des particules sur la mesure, la particule mesurée étant considérée immobile. Lorsque le rayon laser croise le bord d'une particule, la lumière laser est réfléchiée en direction du détecteur jusqu'à ce qu'elle atteigne le bord opposé de la particule comme illustré à la Figure 1.13, à cet instant, le système enregistre un coup ou une détection correspondant à une longueur de corde donnée. Le nombre de détections enregistré est également appelé nombre de corde.

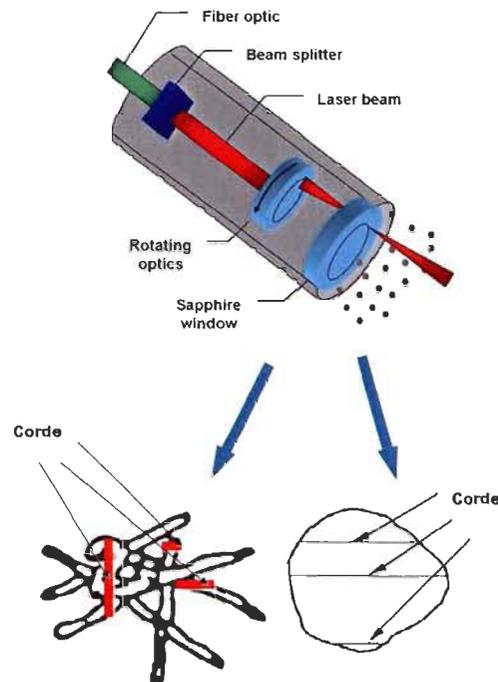


Figure 1.13 Mesure d'une longueur de corde par FBRM

L'appareil FBRM utilise un circuit de discrimination pour mesurer le temps pendant lequel la lumière est réfléchi d'une extrémité à l'autre de la particule. Ce temps est ensuite multiplié par la vitesse de balayage et on obtient une distance. Cette distance appelée longueur de corde est définie comme étant une ligne droite entre deux sommets d'une particule ou d'un floc. Le FBRM mesure des dizaines de milliers de coups ou détection [counts/sec] par secondes, le nombre de détection est réparti par classe de longueur de corde et on obtient une distribution de la longueur des cordes (CLD) de particules en suspension [34,35,41].

1.9.1.2 Données collectées

La distribution obtenue par la mesure FBRM est une indication de la population réelle. La distribution de longueur de corde n'est ni identique ni proportionnelle à la distribution de taille de particules (PSD) mais est néanmoins statistiquement liée à celle-ci. Les algorithmes permettant de convertir une distribution de longueur de corde (CLD) en distribution de taille de particules (PSD) sont généralement appliqués aux particules assimilées à une sphère, c'est notamment le cas dans les procédés de cristallisation [31,42,43]. Un cristal de taille maximale L ne peut pas générer une longueur de corde plus longue que cette valeur, mais il peut par contre générer une multitude de longueurs de corde plus petites que cette dimension maximale. Toutefois, seule une PSD permet une description de la population des cristaux lors d'un procédé ce qui permet une meilleure caractérisation du produit. Ainsi, il serait très utile d'être en mesure d'établir la PSD à partir de la CLD [31]. De tels algorithmes ne s'appliquent pas encore aux floccs de fibres à cause de leur structure fractale qu'on peut qualifier de structure ouverte. Les floccs de fibres sont difficilement assimilables à une sphère. Pour une suspension diluée où nous avons des fibres individuelles ne formant pas de floccs, la taille maximale atteignable est la largeur de fibre. Pour des floccs de fibres en suspension, une multitude de longueurs de corde inférieures et supérieures à la largeur de fibre est possible.

1.9.1.3 Limites et avantages de la technique FBRM

Comparée aux autres techniques de mesure de la taille des flocs en suspension, la technique FBRM offre l'avantage d'avoir une mesure indépendante de la forme des particules, les mesures s'effectuent in-situ et en temps réel à des concentrations élevées : un échantillonnage et une dilution de la suspension à analyser ne sont donc pas nécessaires. Les besoins en entretien ou en étalonnage sont limités. Il est également possible d'isoler une population de longueur de corde donnée (les fines par exemples) en fixant les limites supérieures et inférieures d'un intervalle de longueurs de corde. Dans ce cas, il est possible d'obtenir les données statistiques propres à cet intervalle de longueurs de corde.

Les limites sont notamment liées à la difficulté d'établir un algorithme ou un modèle mathématique permettant d'obtenir une distribution de tailles de particules à partir d'une distribution de longueurs de corde de flocs de fibres. La technique n'est pour l'instant pas adaptée à la mesure de suspensions d'agrégats polydispersés de nature fractale dû au fait que l'algorithme procède en assimilant les agrégats en des particules de forme géométrique connue telle une sphère. Les mesures sont étroitement liées aux particules ou longueurs de corde considérées, que ce soit les petites ou les grandes longueurs de corde. D'autres limites de la technique ont été mises en évidence par Monnier et al. [44] ainsi que par Barret et al. [45]. Il s'agit en l'occurrence de l'emplacement de la sonde et de la vitesse d'agitation ou d'homogénéisation de la suspension qui influencent le nombre total de cordes mesuré. Également du point focal du laser dont la position optimale dépend de la taille des particules analysées. Pour des petites particules d'environ 10 μm , la position optimale du point focal est près de la fenêtre de saphir, par contre pour les particules de taille plus grande d'environ 40 μm , la position optimale du point focal se trouve dans la suspension à une distance donnée de la fenêtre. La température influence aussi la mesure dans ce sens que plus la température de la suspension augmente, plus le nombre de cordes détecté par la sonde diminue.

Chapitre 2 - Méthodologie

Les mesures ont été effectuées en utilisant un système de mesure par réflectométrie laser de rayon focalisé FBRM D600 fabriqué par Lasentec. Dans ce chapitre sont présentés les échantillons, les produits, l'appareillage ainsi que le protocole expérimental utilisés lors ce travail.

2.1 Échantillon de pâte et produits

2.1.1 Échantillons de pâte

Les mesures ont été faites sur de la pâte thermomécanique d'un mélange d'essences de feuillus et sur de la pâte kraft blanchie également composée d'un mélange d'essences de feuillus provenant de deux usines de la région de la Mauricie. La consistance de la pâte thermomécanique était d'environ 33,6 % à la réception de la pâte et celle de la pâte kraft blanchie était de 35,8 %.

2.1.2 Polymères

Les polymères utilisés lors de ce travail ont été fournis par *Ciba Specialty Chemicals*. Il s'agit de deux polyacrylamides cationiques, Organopol 5032 et Organopol 5030 respectivement désignés HPM-cPAM et BPM-cPAM et présentés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Propriétés des polymères utilisés

Polymère	Masse moléculaire [MDa]	Charge	Densité de charge [még/g]
Organopol 5032 (HPM-cPAM)	8-10	Cationique	1,2
Organopol 5030 (BPM-cPAM)	2-4	Cationique	3,07

Le BPM-cPAM est un polymère de faible masse moléculaire avec une densité de charge élevée, le HPM-cPAM a une de masse moléculaire élevée et une faible densité de charge. Les polymères utilisés sont sous forme de micro-perles qui lors du processus de floculation forment des floccs «durs» selon le mécanisme de pontage décrit au paragraphe 1.6.6. Ces polymères sont couramment utilisés lors des procédés de rétention de colloïdes, de séparation de solides et de traitement des eaux lors de la production de papier.

2.1.3 Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium sous forme précipité (99+% A.C.S.) utilisé pour la caractérisation de la mesure par FBRM a été acheté chez *Les Produits Chimiques Omega*.

2.2 Appareillage

La Figure 2.1 présente le montage utilisé lors des expériences. Le système comprend une sonde laser, une unité d'acquisition des données, un ordinateur pour le traitement des données, un cylindre de 1000 ml ayant 3 barres de turbulence (chicanes) sur sa paroi, une hélice à 3 lames, un contrôleur de vitesse permettant de faire varier la vitesse de rotation de l'hélice jusqu'à 1000 rpm.

La mesure par réflectométrie laser de rayon focalisé (FBRM) fournit une mesure en ligne de la population de longueur de corde. Le FBRM émet un rayon laser infrarouge qui se déplace en circonférence à une vitesse constante. Lorsque le rayon croise une particule ou un flocc, la lumière laser est réfléchiée en direction du détecteur photodiode. Le temps de réflexion multiplié par la vitesse de rotation du rayon donne une mesure caractéristique de la géométrie de la particule appelée longueur de corde. Les mesures de milliers de corde sont enregistrées en fonction du temps et on obtient une distribution de longueur de corde (CLD) où le nombre de cordes ou nombre de détections est représenté par classe de longueurs de corde. Une distribution typique de longueurs de corde est présentée à la Figure 2.2, les données ont été obtenues en mesurant une suspension de

1 L à 0,5 % de fibres de pâte thermomécanique sous une agitation de 800 rpm, la vitesse de rotation du laser était de 2 m/s, et l'intervalle de longueurs de corde de 1-1000 μm .

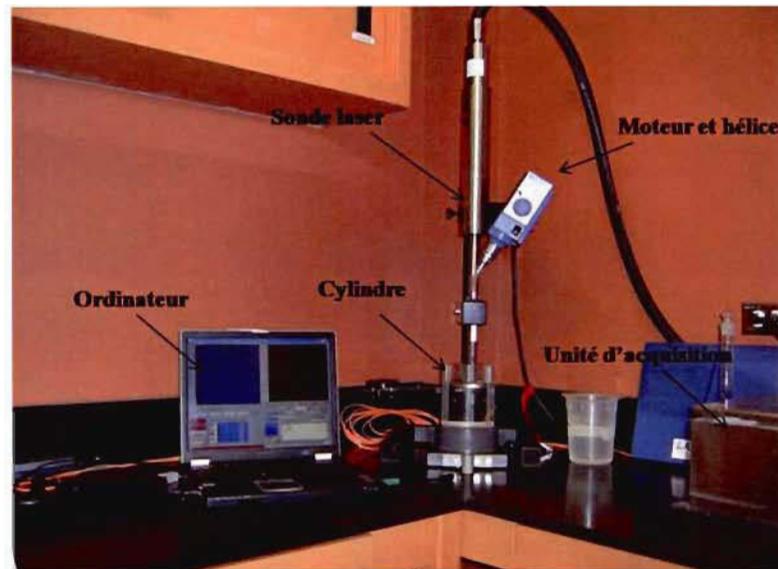


Figure 2.1 Installation expérimentale

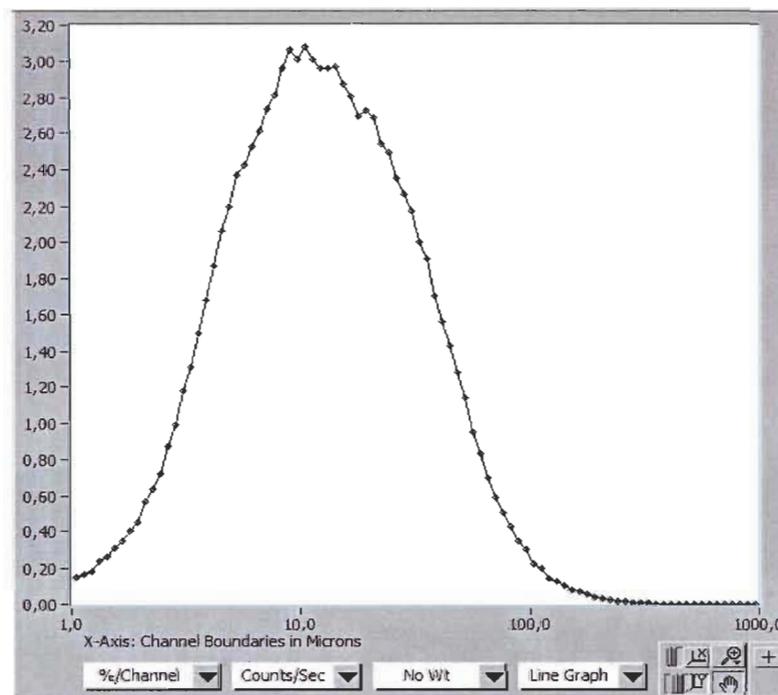


Figure 2.2 Distribution typique de longueurs de corde pour une suspension de pâte

2.3 Données statistiques

Avec le système d'acquisition de données du FBRM, il est possible d'obtenir une distribution de longueurs de corde et de suivre graphiquement l'évolution en fonction du temps des données statistiques [35].

Les données statistiques obtenues à l'issue d'une mesure sont la distribution de longueurs (CLD) caractérisée par la médiane et le nombre de cordes par seconde (Équation 2.1 et 2.2). La médiane de la distribution de corde obtenue automatiquement après une mesure ne représente pas toujours la moyenne en cas de dissymétrie de la distribution; ce qui est très souvent le cas tel que montré à la Figure 2.2. Cette dissymétrie due à la polydispersion des particules ou floccs, à une probabilité plus grande de mesurer des petites longueurs de corde ou encore la dynamique du processus de floculation. La longueur moyenne de corde (L_m) utilisée à la place de la médiane est déterminée par calcul selon l'équation 2.3. Il est également possible d'isoler une population de longueurs de corde souhaitée (de 1-10 μm par exemple) en fixant les limites supérieures et inférieures d'un intervalle de taille de longueurs de corde.

Les données statistiques obtenues à la suite des mesures sont les suivantes :

Nombre de longueurs de corde par seconde (N_C)

$$N_C = \frac{N_{total}}{T_m} \quad \text{Équation 2.1}$$

Avec :

$$N_{total} = \sum_{i=a}^b y_i \quad \text{Équation 2.2}$$

Où y_i est le nombre de longueur de corde correspondant au milieu de chaque intervalle de classe, T_m la durée de la mesure et N_{total} le nombre total de cordes par mesure.

Longueur de corde moyenne (L_m)

$$L_m = \frac{\sum_{i=a}^b (y_i \times M_i)}{\sum_{i=a}^b y_i}$$

Équation 2.3

M_i est le milieu de l'intervalle de classe.

Fonction de pondération

L'application d'une fonction de pondération à la distribution de longueur de corde permet de mettre plus ou moins d'emphase sur un aspect particulier de la distribution. La fonction de pondération *No Wt* (*No Weighting*) par laquelle on n'applique aucune modification à la distribution permet une meilleure résolution du côté des petites longueurs de corde. Par contre la fonction de pondération cubique *Cube Wt* est appliquée afin d'améliorer la sensibilité et la résolution du côté des grandes longueurs de corde.

Test statistique chi carré (χ^2)

Le test statistique Chi Carré ou χ^2 permet de mesurer la similarité entre deux distributions sur la base de l'allure ou la forme des courbes. Plus une distribution donnée diffère d'une distribution de référence, plus large sera la valeur χ^2 . En d'autres termes, à partir d'une série d'analyses, il est possible d'établir une valeur de référence de χ^2 , un dépassement de cette valeur indiquera un changement de la distribution de taille des particules en suspension[46]. Appliqué aux distributions de longueurs de corde, les valeurs χ^2 sont calculées selon l'équation 2.4. La variation de la valeur χ^2 indique un changement de la distribution de longueurs de corde des particules en suspension ainsi que le degré de ce changement.

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(Y_i - R_i)^2}{R_i}$$

Équation 2.4

avec :

Y_i : Fréquence de longueurs de corde individuelles correspondant au milieu des classes de longueurs de corde M_i d'une distribution

R_i : Fréquence de longueurs de corde individuelles correspondant au milieu des classes de longueurs de corde M_i de la distribution de référence

À la place d'être appliquée sur tout l'intervalle de classe de longueur de corde, l'équation 2.5 peut aussi être appliquée sur un intervalle réduit de classe, l'équation devient alors :

$$\chi^2 = \sum_i^a \frac{(y_i - R_i)^2}{R_i} \quad \text{Équation 2.5}$$

On admet qu'il serait possible de suivre l'évolution de l'état de floculation d'une suspension en comparant directement les distributions de longueurs de corde. Cette analyse a l'avantage au contraire d'une valeur centrale telle que la moyenne de longueurs de corde de ne pas être influencée par la symétrie de la distribution.

2.4 Protocole expérimental

2.4.1 Échantillons de pâte

Le pourcentage de matière sèche (siccité) dans les échantillons de pâte est déterminé selon l'Équation 2.6. Une suspension à 2 % de pâte thermomécanique est préparée en prélevant environ 357 g de pâte humide qu'on dilue ensuite dans 6 L (pesée d'environ 6000 g) d'eau déminéralisée. La quantité de pâte humide à prélever est déterminée selon l'Équation 2.7. La suspension préparée est alors passée au désintégrateur par volume de 2 L pendant 5 min.

$$MS = \frac{MB - Tare}{MH - Tare} * 100 \quad \text{Équation 2.6}$$

MS : Siccité ou pourcentage de matière sèche [%]

MB : Masse brute sèche (Tare + fibres séchées) [g]

MH : Masse brute humide (Tare + fibres humides) [g]

$$MS = \frac{\rho C V_T}{MS} \quad \text{Équation 2.7}$$

ρ : Masse volumique de la suspension de pâte [g/L]

V_T : Volume total de la suspension [L]

C : Consistance [%]

Des suspensions aux consistances de 1,5%, 1 %, 0,5 % et 0,25 % sont obtenues en effectuant des dilutions à partir de la suspension de 6 L dont l'homogénéité avant chaque prélèvement est garantie en l'agitant vigoureusement à l'aide d'une louche. La consistance effective de chacune de ces suspensions est déterminée en filtrant entre 50 et 60 g de la dite suspension. Les filtres utilisés ont préalablement été séchés pendant une nuit et tarés. Le filtre et les fibres sont mis à sécher sur une plaque chauffante (Emerson Speed Dryer, *Emerson Apparatus Co*) pendant 10 minutes puis au four (Isotemp® Oven, *Fischer Scientific*) pendant une nuit et pesés le lendemain.

La procédure de préparation des suspensions de pâte kraft blanchie et de détermination de la consistance effective est identique à celle précédemment décrite pour la pâte thermomécanique. Une suspension à 2 % est préparée en prélevant environ 335 g de pâte humide qu'on dilue ensuite dans 6 L (pesée d'environ 6000 g) d'eau déminéralisée.

2.4.2 Solution de polymère

Une solution de polymère de 1 g/L est préparée en diluant 0,2 g de polymère dans 200 ml d'eau déminéralisée. On néglige ici le taux de solides du polymère qui contient environ 10% d'humidité ce qui diminue le taux d'actifs. La solution est homogénéisée par agitation magnétique. L'homogénéisation est complète après environ 15 minutes. La solution est maintenue en permanence sous agitation afin d'éviter la formation d'un gel. Les quantités de solution de polymère nécessaires sont ensuite prélevées à l'aide d'une seringue graduée.

2.4.3 Configuration du Lasentec FBRM

La configuration des paramètres de mesure du Lasentec FBRM s'effectue à partir de l'interface de contrôle. Les paramètres concernés sont : le plan focal du rayon, la moyenne par rapport au temps (*Time Averaging*), le temps d'acquisition (*Measurement Duration*), la vitesse de rotation, la classification par groupe (*Channel grouping*) et l'application d'une fonction de pondération à la distribution (*Weighting function*). La configuration adoptée lors de ce travail est présentée au Tableau 2.2. Cette configuration a précédemment été utilisée par Blanco et al [35,36] et Cadotte et al [37] excepté pour le temps d'acquisition. Le plan focal est à la position zéro sur la fenêtre de saphir. Le choix de la position du point focal dépend de la taille des particules à analyser, son influence sur la mesure a été étudiée par Monnier et al. [44].

Tableau 2.2 Configuration du Lasentec FBRM

Paramètre	Configuration
Position du plan focal	Sur la fenêtre de saphir
Time Averaging	No time Averaging
Weighting function	No Weighting
Channel grouping	1-1000 μm 90 Log Ch.
Vitesse de rotation du laser	2 m/s
Temps d'acquisition	30 secondes

Le temps d'acquisition de chaque point de mesure était de 30 secondes. Une série d'analyses préliminaires a démontré qu'un temps suffisant de mesure était nécessaire afin de garantir la représentativité et l'allure de la distribution de longueurs de corde. À des temps de 5 ou 10 secondes, la courbe de distribution ne présentait en effet pas une allure exploitable. Aucune moyenne du signal entre les points des données n'a été

appliquée (*No time Averaging*). Avec l'option *No Wt* aucun calcul ni aucune modification n'est apporté à la distribution de longueurs de corde. La mesure affiche dans ce cas une plus grande sensibilité aux variations du côté des petites longueurs de corde. L'intervalle de mesure 1-1000 μm est celui atteignable à la vitesse de rotation de 2 m/s.

2.5 Mesures par FBRM

La vitesse d'agitation des suspensions était de 800 rpm. Pour une mesure, environ 1000 g de suspension sont pesés dans un cylindre gradué de 1000 ml et introduits dans le cylindre du Lasentec. L'agitation est mise en marche à une vitesse donnée et la suspension est homogénéisée pendant 2 minutes avant le début des mesures. L'homogénéité de la suspension est confirmée visuellement. On estime que la vitesse d'agitation est suffisante pour permettre une dispersion homogène du polymère et éviter une surdose au point d'addition.

L'ajout d'un volume donné de polymère dans la suspension sous agitation se fait à l'aide d'une seringue graduée. Les volumes de polymères ajoutés et les concentrations respectives en polymère sont présentés au Tableau 2.3.

Ces concentrations ont été choisies en se basant sur la concentration habituelle en industrie qui est de 0,5 mg de polymère/g de pâte sèche.

Les variables considérées étaient la consistance de la suspension et le dosage en polymère. Les effets de la concentration, du type de polymère, du dosage en polymère sur la distribution de longueurs de corde ont été étudiés.

Tableau 2.3 Concentration en polymères en fonction du volume ajouté et de la consistance.

Consistance (%)	Volume polymère (mL)	Concentration polymère (mg/g pâte sèche)
0,25	2,5	1,0
	5,0	2,0
	10,0	4,0
	15,0	6,0
0,5	2,5	0,5
	5,0	1,0
	10,0	2,0
	15,0	3,0
1,0	2,5	0,25
	5,0	0,5
	10,0	1,0
	15,0	1,5

Chapitre 3 - Résultats

3.1 Caractérisation de la mesure par FBRM

Dans le but de caractériser la mesure par FBRM, des suspensions de CaCO_3 ont été mesurées à différentes concentrations. L'objectif était d'évaluer la réponse de la mesure en fonction de la taille des particules ainsi qu'en fonction de la variation de la concentration. La Figure 3.1 présente une comparaison des mesures effectuées sur deux suspensions de CaCO_3 respectivement de 0,5 % et 1 %.

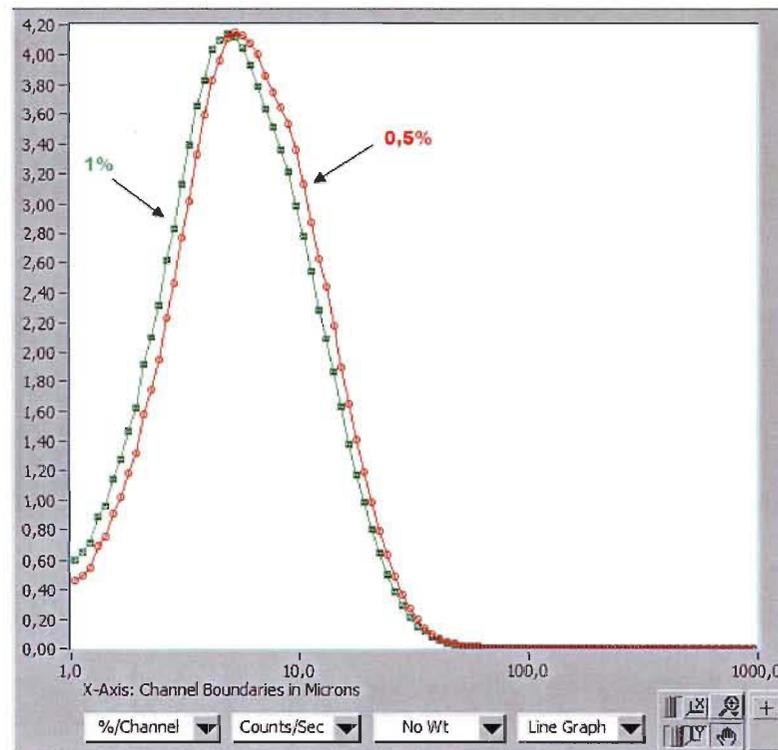


Figure 3.1 Courbes de distribution de longueur de corde de suspensions de CaCO_3 à 0,5 % et 1 %.

Les particules de carbonate de calcium utilisées lors de ce travail ont une taille moyenne estimée de 2-5 μm d'après les données du fabricant. À la Figure 3.1, aucune modification n'est apportée aux distributions mesurées. Le fait de ne pas appliquer la

fonction de pondération (*No Wi*) permet une meilleure résolution du côté des petites longueurs de corde. La longueur de corde moyenne pour les suspensions de 0,5 % et 1 % sont respectivement de 5,9 et 5,3 μm . On observe une diminution de la longueur moyenne lorsque la concentration augmente (déplacement vers les petites longueurs de corde). Par contre lorsque la fonction de pondération cubique (*Cube Wi*), qui permet une meilleure résolution du côté des grandes longueurs de corde, est appliquée aux distributions, on obtient les distributions de la Figure 3.2. Les longueurs de corde moyennes pour les suspensions de 0,5 % et 1 % sont respectivement de 23,8 et 24,9 μm dans ce cas. La faible résolution entre les deux courbes vient du fait que de par leur dimension le comportement en suspension des particules de CaCO_3 est mieux illustré en favorisant une analyse du côté des petites longueurs de corde.

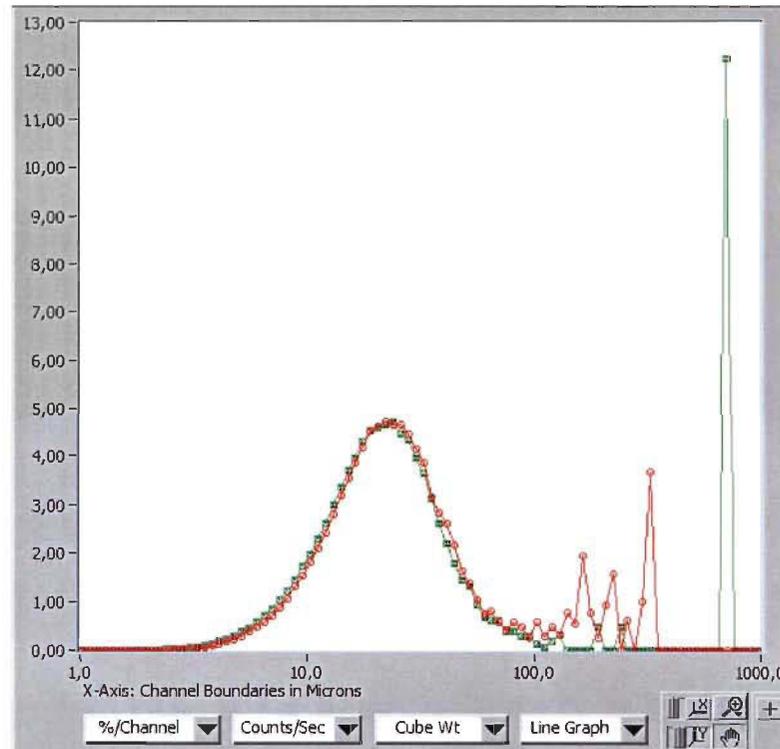


Figure 3.2 Suspension de CaCO_3 à 0,5 % et 1 %. Distribution de longueur de corde avec la pondération Cu Wt.

Lorsque la concentration augmente, on observe un déplacement de la distribution vers les petites longueurs de corde. La longueur de corde moyenne diminue aussi lorsque la

concentration augmente. Le déplacement de la courbe de distribution vers les petites longueurs de corde est dû à l'augmentation de la probabilité que le rayon laser croise une particule et aussi, à l'augmentation du nombre de détection par seconde dû à une densité de particules plus importante; ce qui fait croître statistiquement le nombre de fois que l'interaction entre le laser et les particules génère une petite longueur de corde.

Les particules de CaCO_3 ne forment pas des floccs ici, le déplacement de la courbe serait donc uniquement dû à l'augmentation de la densité des particules et donc du nombre de détection. L'augmentation de la densité des particules entraîne une plus grande probabilité de mesurer des petites longueurs de corde. La Figure 3.3 compare la distribution de longueurs de corde obtenue à partir des suspensions de CaCO_3 et de TMP à 0,5 %. La différence observée entre les deux courbes est due à la taille et à la forme des particules.

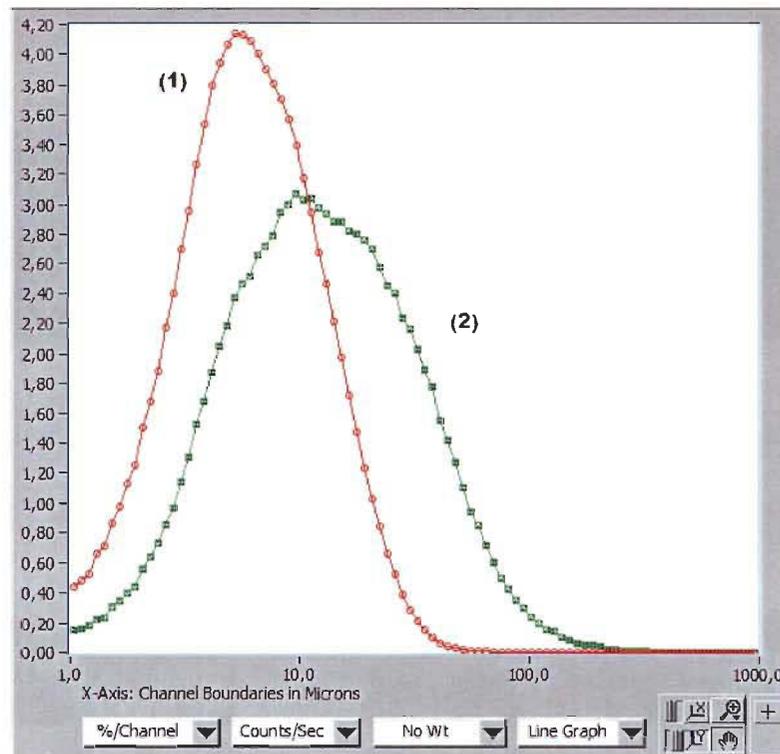


Figure 3.3 Comparaison des distributions de longueurs de corde des suspensions de CaCO_3 (1) et de pâte thermomécanique (2) à 0,5 %.

Les fibres et les fines de TMP sont plus hétérogènes d'où une distribution plus large et plus aplatie qui traduit une variation plus prononcée de la longueur de corde moyenne. On peut considérer, à la suite de ces mesures, que les petites longueurs de corde 1-10 μm correspondent à la mesure des éléments fins tels que les fines et les charges. Bien que les fibres contribuent également au nombre total de petites longueurs de corde.

3.2 Mesure des suspensions de fibres

3.2.1 L'effet de la consistance

La consistance est sans aucun doute un des facteurs qui influence le plus l'état de floculation de la suspension. Elle indique le pourcentage de matière sèche dans la suspension. L'effet de la consistance sur la distribution de longueurs de corde a été mis en évidence sur la pâte TMP (voir Figure 3.4) et sur la pâte Kraft (voir Figure 3.5). Dans les deux cas, l'augmentation de la consistance se traduit par un déplacement de la courbe de distribution vers les petites longueurs de corde. Augmenter la concentration augmente le nombre de contacts entre les fibres et améliore ainsi la tendance des fibres à flocculer.

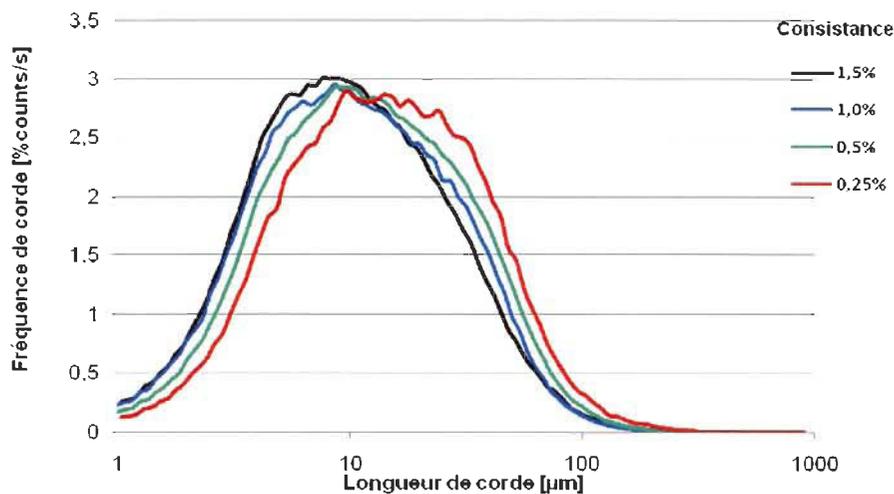


Figure 3.4 Effet de la consistance sur la distribution de longueurs de corde pour la pâte TMP

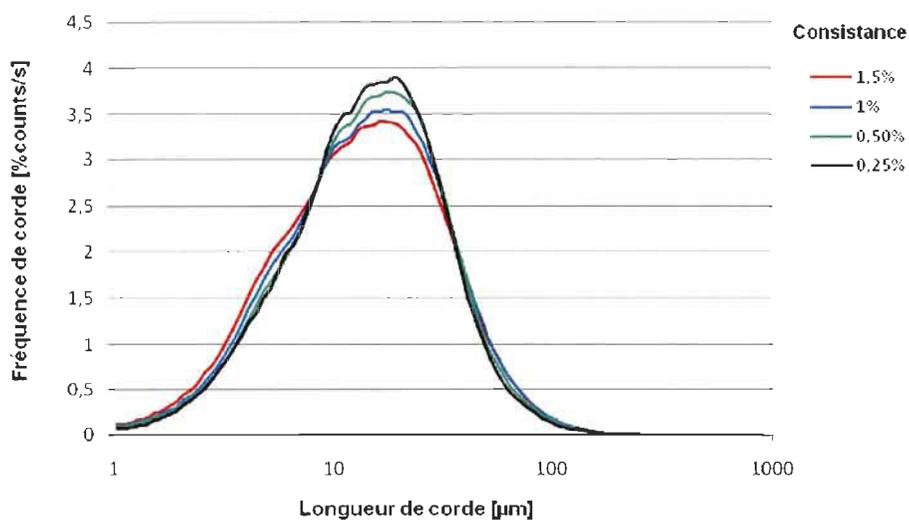


Figure 3.5 Effet de la consistance sur la distribution de longueurs de corde pour la pâte Kraft

L'amplitude de ce déplacement est mise en évidence par la variation de la longueur de corde moyenne montrée à la Figure 3.6. Toutes les mesures ont été effectuées à trois reprises à partir desquelles l'écart-type a été calculé et tracé comme barres d'erreurs.

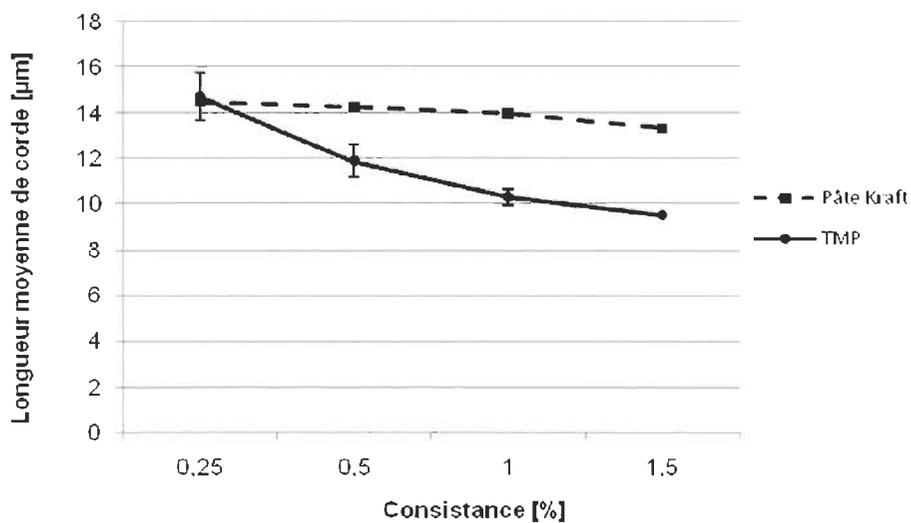


Figure 3.6 Variation de la longueur de corde en fonction de la consistance

Le déplacement de la distribution vers les petites longueurs de corde se traduit par une diminution de la longueur de corde moyenne qui, comme préalablement mentionné, serait probablement due à l'augmentation de la densité des particules. Cette tendance est plus marquée pour la TMP à cause notamment d'un pourcentage de fines plus important.

3.2.2 Évolution par intervalle de corde

Il est possible de suivre l'évolution du nombre de cordes par intervalle de longueurs de corde. Nous avons, de façon arbitraire, séparé les longueurs de corde en trois catégories : 1-10 μm , 10-100 μm et 100-1000 μm . La Figure 3.7 présente l'évolution des catégories de la longueur de corde en fonction de la consistance de suspensions de pâte TMP.

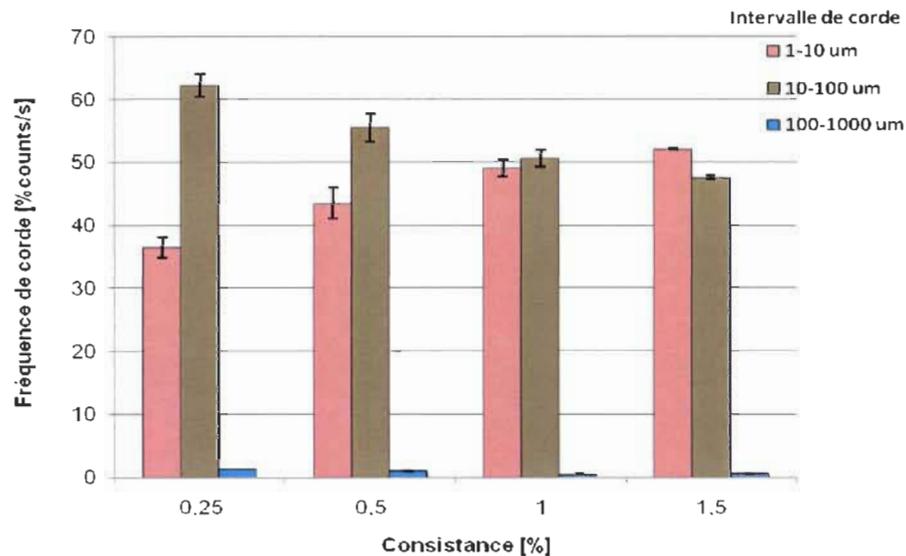


Figure 3.7 Variation de la fréquence de corde par intervalle de corde en fonction de la consistance des suspensions de pâte TMP

Le nombre de petites longueurs de corde augmente avec la concentration et le nombre de grandes longueurs de corde diminue lorsque la concentration augmente. Cependant la variation du nombre de grandes longueurs de corde ne reflète pas les attentes, on s'attendrait à une augmentation de ces longueurs de corde ce qui n'est pas le cas à cause de la résolution de la mesure qui est favorable aux petites longueurs de corde et ne

permet pas d'observer l'effet sur les grandes longueurs de corde. Par conséquent, la mesure d'une suspension fibreuse par FBRM dépend essentiellement de l'objectif de la mesure. Étant donné que la floculation proprement parlée implique surtout l'agglomération des fines entre elles ou leur déposition sur les fibres, une meilleure résolution du côté des petites longueurs de corde est suffisante.

3.2.3 L'effet de l'ajout en polymère

Variation de la distribution de taille

Les Figure 3.8 et Figure 3.9 montrent respectivement l'évolution du nombre de détections et de la fréquence de détection en fonction de l'ajout de polymère.

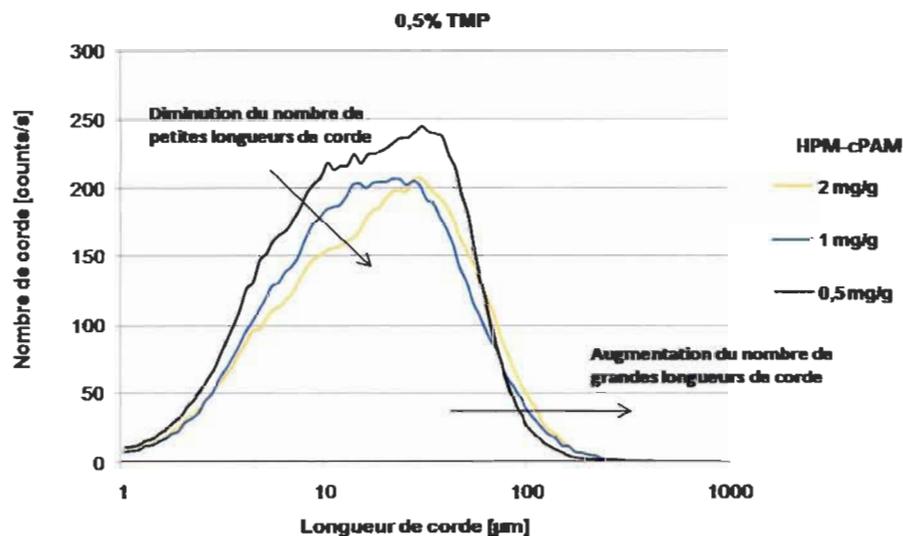


Figure 3.8 Distribution du nombre de cordes en fonction de l'ajout en polymère

Dans la Figure 3.8, l'ajout de polymère provoque logiquement la floculation de la suspension qui se traduit par une diminution du nombre de petites longueurs de corde et une augmentation des grandes longueurs de corde (droite de la courbe). Les tendances observées selon qu'on se situe du côté des grandes longueurs de corde ou des petites longueurs de corde seraient dues à l'agglomération ou à la floculation des fines. Lors de

la floculation, le nombre de petites particules diminue, et le nombre de particules de grande taille augmente. La preuve qu'il s'agit bien d'une floculation des fines est illustrée à la Figure 3.10 où on observe une diminution des petites longueurs de corde en fonction de l'ajout en polymère.

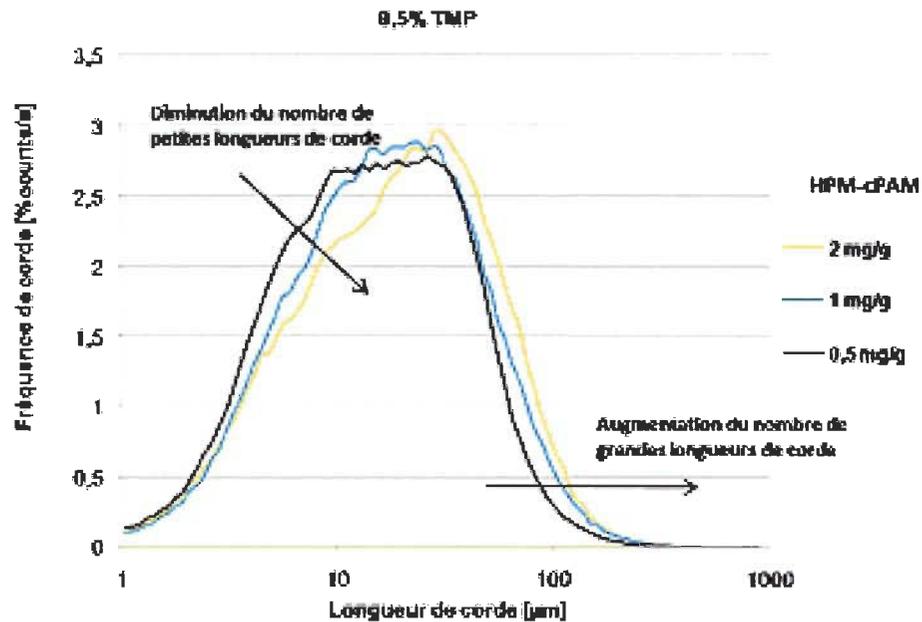


Figure 3.9 Distribution de fréquence de corde en fonction de l'ajout en polymère

Lors de l'étude de la floculation, les deux côtés de la courbe de distribution doivent être étudiés distinctement. Il est probable que les tendances observées ne reflètent pas nécessairement la réalité, néanmoins, celles-ci correspondent aux attentes générales quand au comportement du système et permettent de caractériser celui-ci.

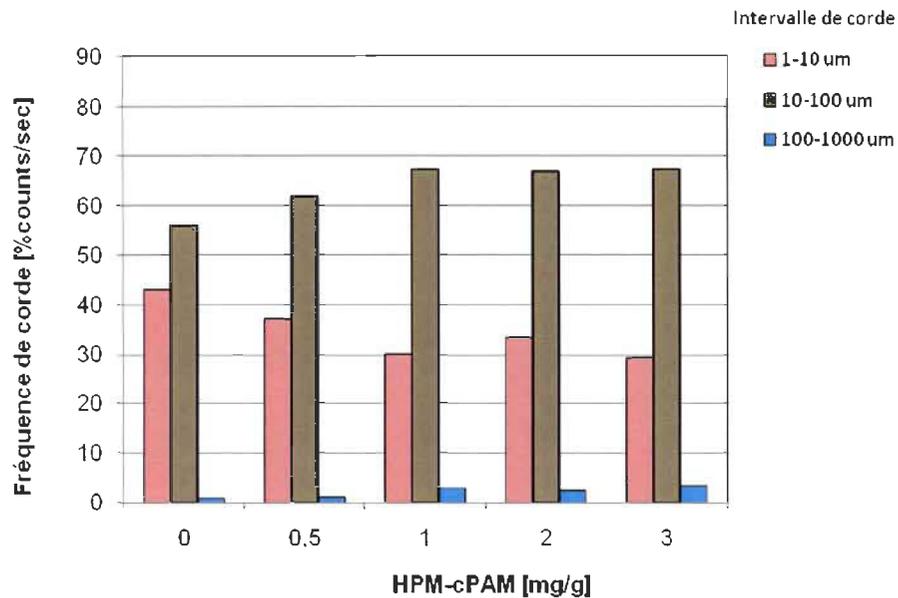


Figure 3.10 Évolution de la fréquence de corde par intervalle de taille (0,5 % TMP).

Variation de la longueur de corde

La floculation due à l'effet combiné des forces mécaniques et des attractions électrostatiques résultant de l'ajout de polymère est caractérisée par l'augmentation de la longueur de corde moyenne. Après l'ajout de polymère, la longueur de corde passe par un maximum puis décroît en fonction du temps tel que représenté à la Figure 3.11. La longueur maximale de corde atteinte donne une estimation sur l'efficacité de l'agent de rétention et le degré de floculation des fines dans les conditions expérimentales. La décroissance de la longueur de corde moyenne servirait à étudier la cinétique de défloculation et la stabilité des floes formés. La stabilité des floes dépend notamment des forces de cisaillement et du temps de contact entre le polymère et les particules. On observe que la dynamique de floculation est la même aux différents ajouts de polymère. Sous l'effet de l'agitation, il y a désagrégation ou défloculation dans le temps des floes formés, l'état de floculation reste néanmoins toujours supérieur à l'état initial 5 minutes après l'ajout de polymère.

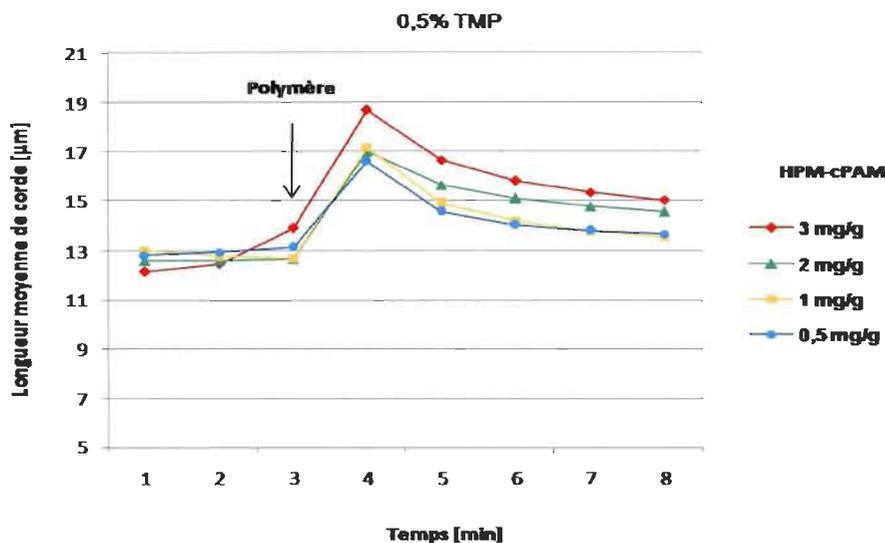


Figure 3.11 Variation de la longueur de corde après l'ajout en polymère

Le polymère de chaîne plus longue prend plus de temps pour réarranger sa conformation optimale (Figure 3.12). La conformation étant défini comme l'arrangement dans l'espace de la molécule caractérisé par la séquence des liaisons et les angles de torsion. Ceci est dû au fait que plusieurs segments de la chaîne du polymère en contact avec les particules solides passent par une dynamique de désorption et de réadsorption avant d'atteindre leur conformation finale [47]. Le BPM-cPAM, de masse moléculaire plus faible, a moins de segments et une chaîne plus courte, le temps pour atteindre l'état final est donc plus court. La cinétique de reconformation du polymère adsorbé est contrôlée par sa densité de charge et sa masse moléculaire. Plus la charge est élevée et plus la chaîne du polymère est longue, plus lent sera le processus de reconformation [47].

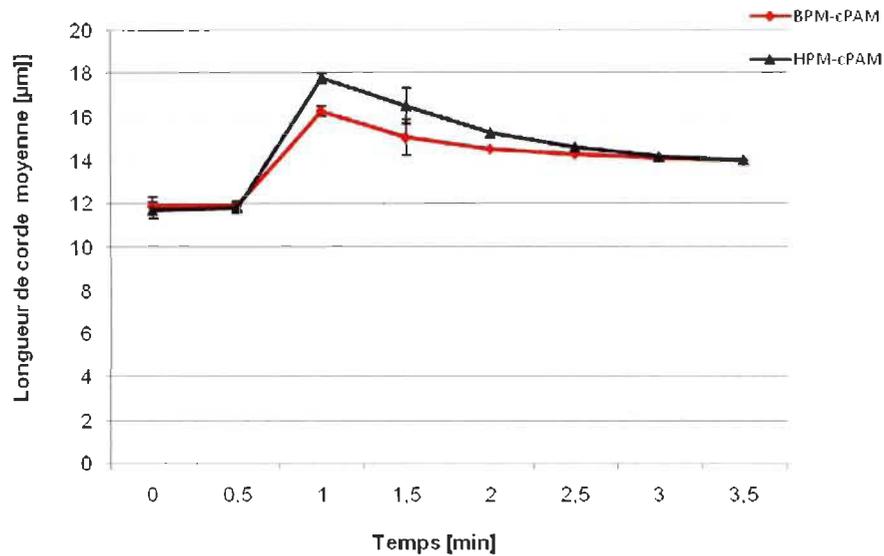


Figure 3.12 Variation de la longueur de corde fonction du temps après l'ajout en polymère (0,5 % TMP et 2 mg/g cPAM)

État de floculation

L'indice de floculation est calculé en faisant le rapport d'une longueur de corde d'un état donné sur celle d'un état initial. L'état initial est celui de la suspension sans ajout de polymère. La Figure 3.13 montre l'évolution de l'indice de floculation déterminé à partir de la longueur de corde en fonction du temps pour une suspension de TMP à 0,5 %. Le résultat obtenu est conforme à la littérature [47,48]. Sous l'effet de l'agitation et du temps, la floculation augmente après l'ajout de polymère pour atteindre un maximum et diminue progressivement. Dans certains cas, la barre d'erreur n'est pas visible, indiquant qu'elle est plus petite que le point de mesure. Le niveau initial n'est pas atteint 3 minutes après l'ajout ; les floes formés sont donc assez stables dans les conditions de la mesure. La diminution du nombre des petites longueurs de corde peut également être utilisée comme indicateur de l'état de floculation d'une suspension.

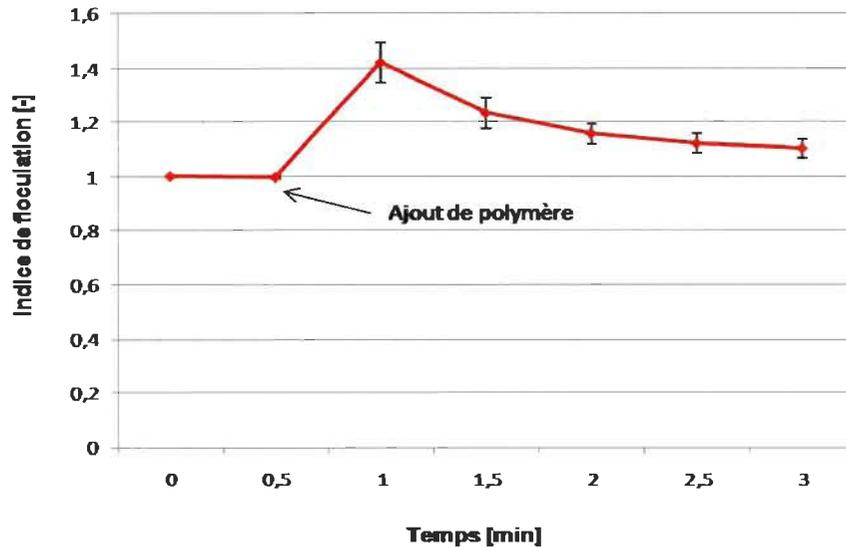


Figure 3.13 Évolution de l'indice de floculation en fonction du temps. L'indice est déterminé à partir de la longueur maximale de corde (0,5 % TMP, 1 mg/g HPM-cPAM).

3.3 Effets comparés de deux polymères

Les effets des polyacrylamides sur l'état de floculation d'une suspension de TMP à 0,5 % de consistance sont présentés dans ce paragraphe. Lors de l'analyse, l'effet de ces polymères sur la distribution de longueurs de corde, la longueur de corde moyenne et la fréquence des petites longueurs de corde ont été mis en évidence.

Les comparaisons ont été effectuées à une consistance en pâte de 0,5 % à trois différents ajouts de polymère: 1 mg/g, 2 mg/g et 3 mg/g. L'observation des distributions obtenues avec les deux types de polymère ne permet pas une distinction claire des effets respectifs des polymères sur la distribution de longueur de corde comme c'est le cas à la Figure 3.14 où sont présentées les distributions aux longueurs de corde maximales après ajout de 1 mg/g de chaque polymère.

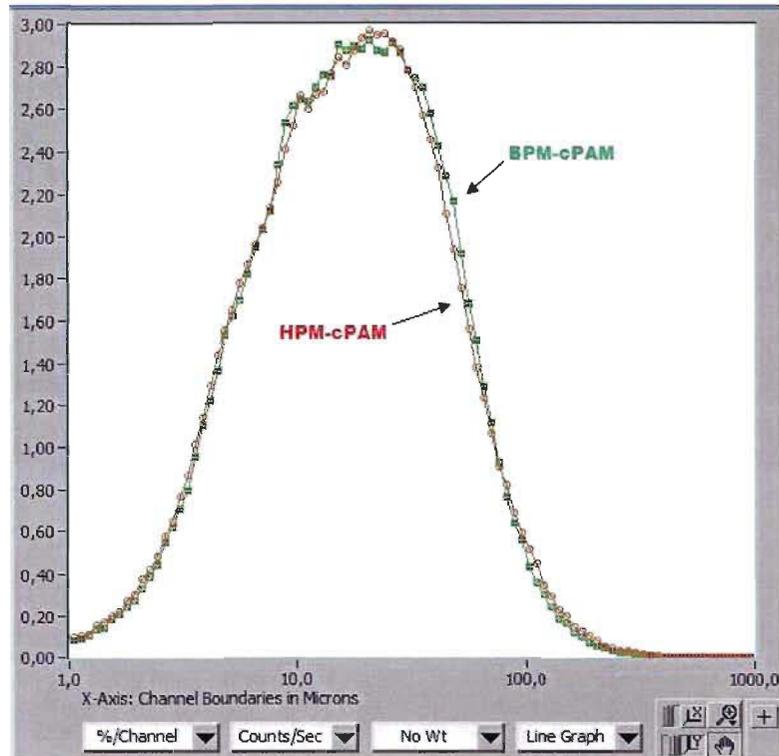


Figure 3.14 Courbes de distribution des longueurs de corde d'une suspension de TMP à 0,5 % de consistance avec 1 mg/g cPAM.

Les effets des polymères ont pu être mieux évalués à travers la variation de la longueur de corde et la variation de fréquence de corde pour les petites longueurs de corde. Les comparaisons sont effectuées d'une part à travers les indices de floculation déterminés à partir de la longueur de corde. Les résultats présentés dans les Figure 3.15 et Figure 3.16 montrent qu'après l'ajout de polymère, l'indice de floculation augmente et le nombre de petites longueurs de corde assimilables aux fines diminue.

Une diminution du nombre de corde entre 1-10 μm après l'ajout de l'un ou l'autre des polymères est due soit à l'agglomération des fines en particules plus large soit à leur déposition sur les fibres.

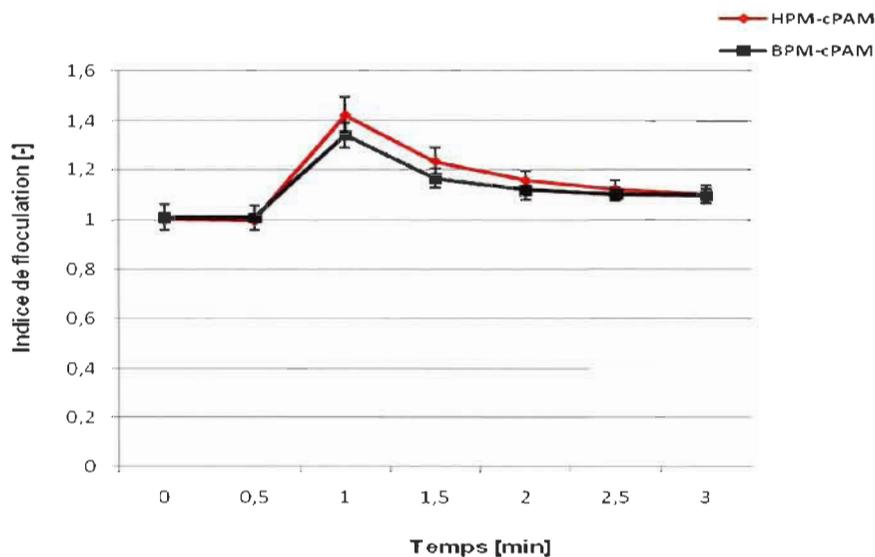


Figure 3.15 Indice de floculation déterminé à partir de la longueur de corde en fonction du type de polymère et du temps (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).

L'effet des agents de floculation sur une suspension dépend du type de floculant, de leur masse moléculaire et de leur nature ionique [49]. On observe que la diminution des petites longueurs de corde est plus prononcée pour le polymère à haute masse moléculaire (HPM-cPAM). Celui-ci affiche une plus grande capacité de floculation due à ses caractéristiques, notamment une chaîne plus longue offrant plus de sites disponibles pour interagir avec les fines et les fibres. La différence de densité de charge entre les deux polymères a ici peu d'influence sur les résultats observés étant donné que l'ionité des suspensions est identique pour toutes les mesures. La conformation des polymères intervient également dans le processus de floculation. La floculation est plus prononcée pour le polymère à longue chaîne à cause de sa conformation étalée. Les polymères à longueur de chaîne plus courte ont généralement une conformation rétrécie ou repliée moins favorable à la floculation que la conformation étalée dans l'espace.

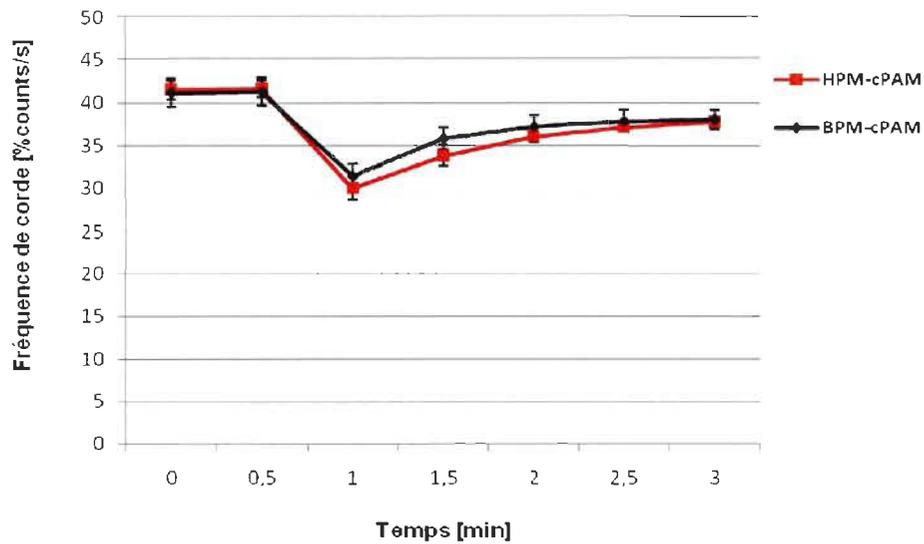


Figure 3.16 Fréquence des petites longueurs de corde (1-10 μm) en fonction du type de polymère et du temps (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).

La Figure 3.17 et la Figure 3.18 illustrent respectivement la variation de l'indice de floculation et de la fréquence des petites longueurs de corde en fonction du dosage des deux types de polymère.

Lorsque la concentration en polymère augmente, la longueur maximale de corde et l'indice de floculation augmentent indiquant une diminution du nombre de fines. La fréquence des petites longueurs de corde (Figure 3.18) diminue lorsque la concentration en polymère augmente, mais au-delà de 1 mg/g on atteint un plateau où l'augmentation du dosage en polymère n'a plus d'effets significatifs détectables dans les conditions de mesure.

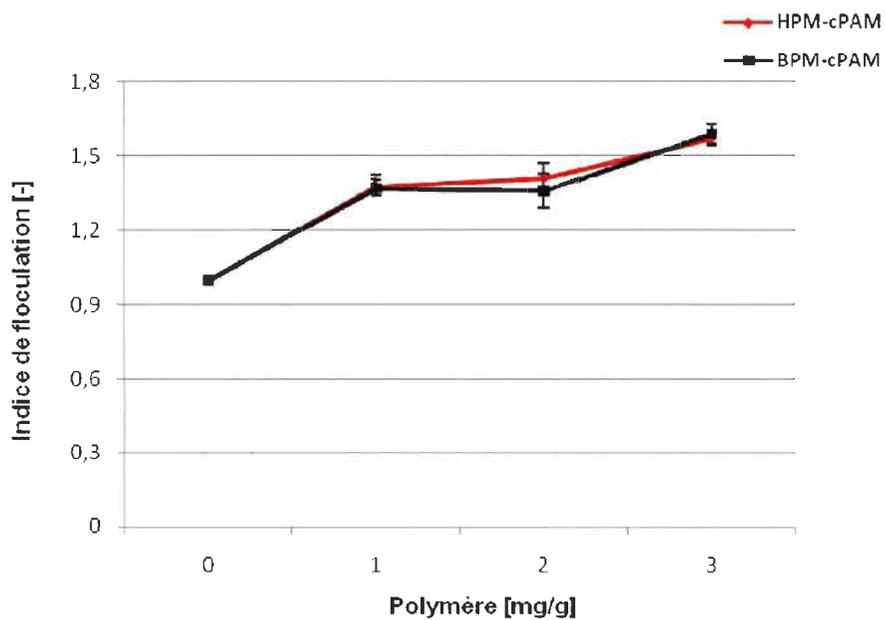


Figure 3.17 Indice de floculation déterminé à partir de la longueur maximale de corde et de la concentration en polymère (0,5 % TPM).

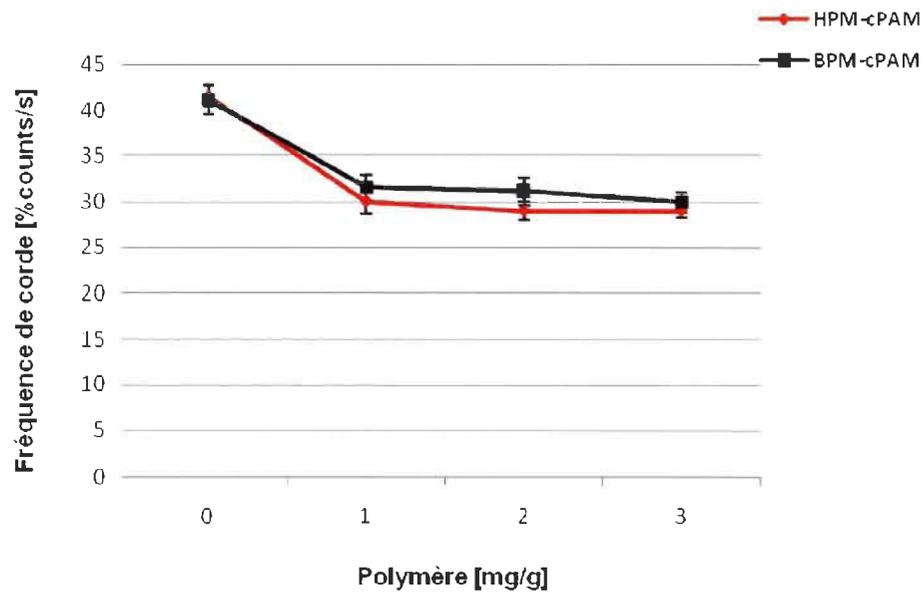


Figure 3.18 Indice de floculation déterminé à partir de la fréquence de corde entre 1-10 μm et de la concentration en polymère (0,5 % TPM).

Les deux polymères affichent sensiblement le même comportement, bien qu'on observe une plus grande capacité de floculation chez le HPM-cPAM. Néanmoins, les polymères ayant la même structure et les mêmes propriétés, les différences entre les deux effets pourraient se situer dans l'intervalle d'erreur lié à la mesure. Une meilleure option ici aurait été de choisir deux polymères ayant des caractéristiques plus distinctes voire opposées.

3.4 Comparaison des distributions de longueurs de corde

En plus de la variation de la longueur de corde et la variation de la fréquence de longueur de corde, il est possible d'effectuer le suivi de l'état de floculation d'une suspension en comparant directement les courbes de distribution d'un état à un autre. Le test statistique Chi Carré (χ^2) permet de mesurer la similarité entre deux distributions sur la base de l'allure ou la forme des courbes. On choisit au préalable une distribution de référence qui dans ce cas est la distribution obtenue à partir d'une suspension de pâte thermomécanique à 0,5 % sans ajout de polymère. La comparaison entre les distributions s'effectue en calculant la valeur χ^2 selon l'équation 2.5 à partir de la distribution de référence et de la distribution analysée. La variation de la valeur χ^2 indiquera des changements dans la distribution de longueur de corde des particules en suspension et le degré de ce changement. La Figure 3.19 montre la variation de la distribution de longueur de corde d'une suspension de pâte thermomécanique à 0,5 % avant ajout de polymère (1), 60 secondes après ajout de polymère (2) et 90 secondes après ajout de polymère (3).

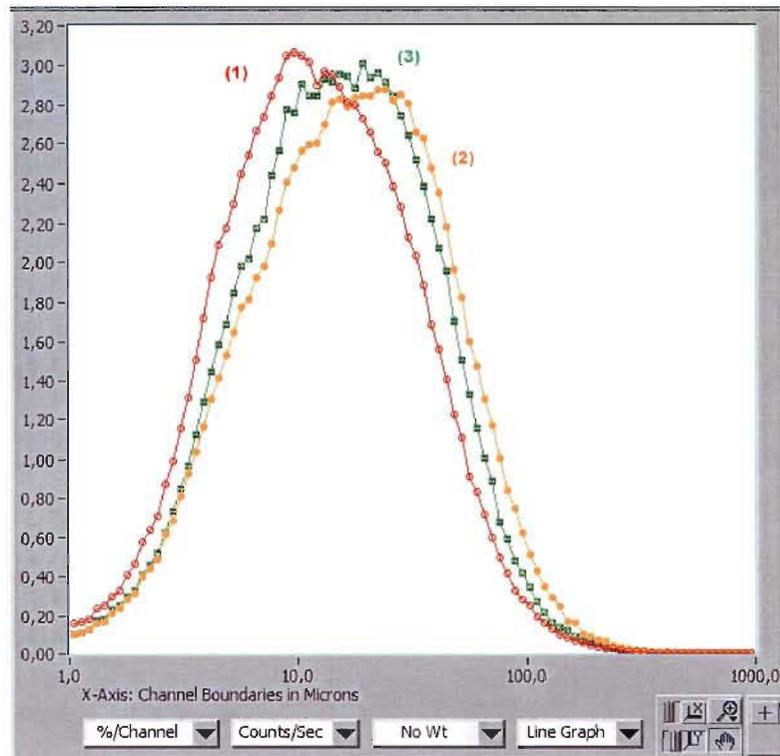


Figure 3.19 Variation de la distribution de longueur de corde d'une suspension de pâte thermomécanique à 0,5 %. Avant ajout de polymère (1), 60 secondes après ajout (2) et 90 secondes après ajout de polymère (3).

En prenant la distribution (1) comme distribution de référence, il est possible d'appliquer le test chi carré aux mesures et ainsi déterminer le degré de variation de la distribution par rapport à la distribution de référence. Ce degré de variation pouvant alors être assimilé à la variation de l'état de floculation de la suspension. Les courbes de la Figure 3.19 reflètent différents états de floculation qui sont caractérisés en comparant ces courbes. L'évolution des valeurs chi carré relatives à ces courbes en fonction du temps est représentée à la Figure 3.20.

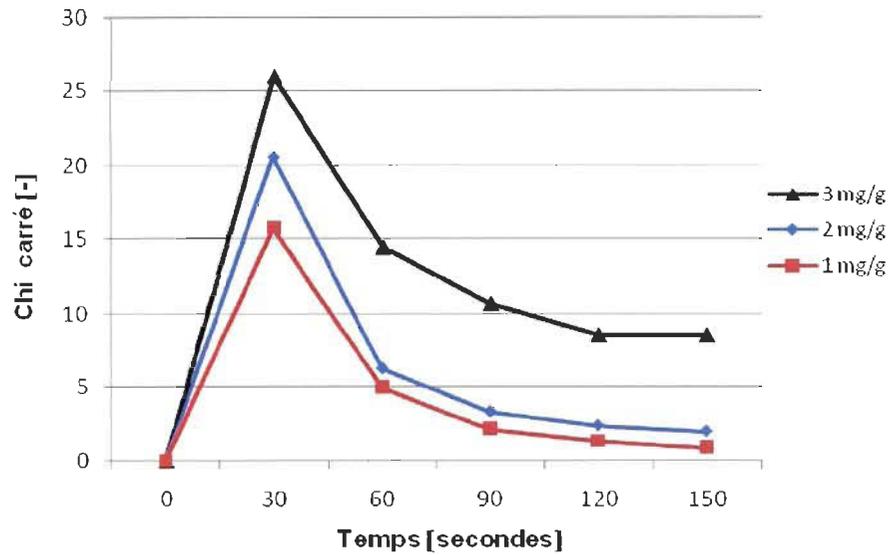


Figure 3.20 Comparaison des distributions de longueurs de corde par le test statistique chi carré en fonction de l'ajout en polymère (0,5 % TPM, 1 mg/g HPM-cPAM)

L'évolution de chi carré en fonction du temps met en évidence l'effet du dosage en polymère et du temps. Chi carré augmente naturellement avec le dosage en polymère, traduisant une augmentation du degré de floculation de la suspension. Sous l'effet du temps et de l'agitation, la valeur chi carré diminue indiquant ainsi une défloculation progressive, la suspension tend à retrouver son état initial.

Le test statistique chi carré peut également être appliqué à un intervalle choisi de longueur de corde, par exemple pour les petites longueurs de corde de 1 à 10 μm assimilables aux éléments fins (fines de fibres et charges minérales). La tendance observée est identique à celle de la Figure 3.20. L'effet du type de polymère sur la valeur chi carré est illustré à la Figure 3.21. Il est pensable qu'une valeur χ^2 de référence propre à un processus de production permettrait de distinguer un état de floculation d'un autre. Les écarts par rapport à cette valeur permettraient de suivre les fluctuations de l'état de floculation de la suspension papetière ou dans le circuit d'eau blanche.

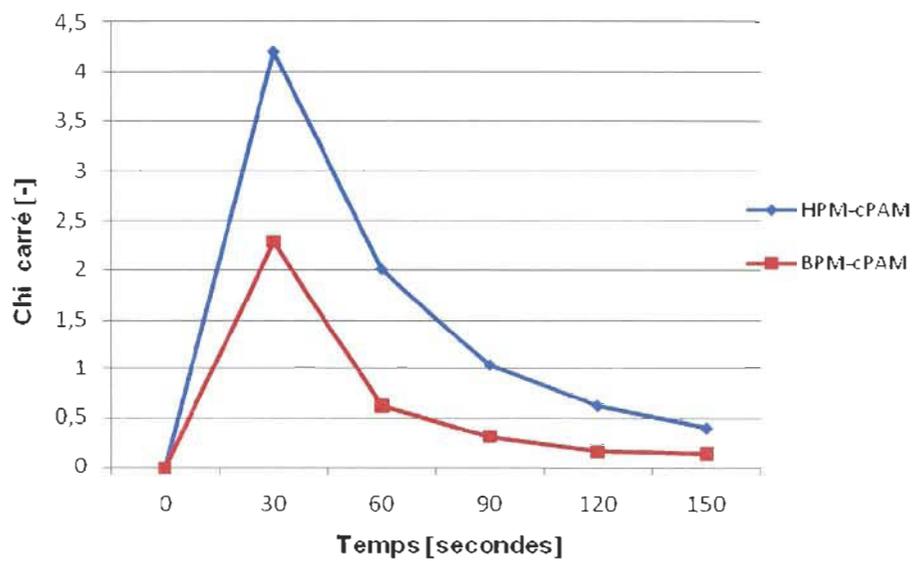


Figure 3.21 Comparaison des distributions de longueur de corde par le test statistique chi carré en fonction du type de polymère (0,5 % TPM et 1 mg/g cPAM).

Chapitre 4 - Conclusions

Les expériences effectuées lors de ce travail montrent, à travers les mesures par FBRM, comment la distribution de longueurs de corde et la longueur de corde moyenne varient en fonction de la consistance, du dosage en polymère et du type de polymère.

Nous avons dans un premier temps analysé l'effet de la consistance de la pâte où la floculation mécanique des fibres en l'absence d'agents de rétention. La floculation est dans ces conditions due à la fois à l'encombrement des fibres au sein de la suspension et du degré de turbulence. Pour une pâte thermomécanique, la longueur moyenne de corde diminue linéairement lorsque la consistance augmente. L'augmentation de la densité des particules entraîne une plus grande probabilité de mesurer des petites longueurs de corde.

Par la suite, l'analyse a été effectuée sur de la pâte thermomécanique, deux types de polyacrylamides de masse moléculaire et de densité de charge différentes ont été choisis comme agent de floculation. Le polyacrylamide de masse moléculaire élevée et de faible densité de charge (HPM-cPAM) affiche une meilleure performance lors du processus de floculation que le polymère à faible masse moléculaire et densité de charge élevée (BPM-cPAM). Les effets observés sont conformes à la littérature et essentiellement dues à la différence de longueur des chaînes de polymères. La différence de densité de charge entre les deux polymères a ici peu d'influence sur les résultats observés étant donné que l'ionicité des suspensions est identique pour toutes les mesures.

L'état de floculation des suspensions est mis en évidence en suivant le déplacement de la distribution de longueur de corde vers les petites ou les grandes longueurs de corde. Pour suivre l'évolution de la floculation lors de la fabrication du papier, il est nécessaire d'examiner les deux côtés de la distribution. Néanmoins, l'intervalle de longueur de corde influence fortement l'évolution de la distribution de longueur de corde. Il n'est ainsi pas possible de suivre simultanément sur la même interface de contrôle la variation des petites longueurs de corde et la variation des grandes longueurs de corde. Pour envisager une optimisation efficace du processus de floculation dans son ensemble, il est

nécessaire d'isoler une population de longueur de corde donnée (1-10 μm par exemple) afin d'obtenir des données statistiques spécifiques à cet intervalle. L'utilisation de deux sondes en parallèle peut être envisagée pour étudier simultanément deux intervalles de longueurs de corde différents.

Après l'ajout d'un flocculant, le processus de floculation se traduit par une diminution des petites longueurs de corde et une augmentation des grandes longueurs de corde. Cette observation peut être reliée au phénomène décrit dans la littérature, à savoir que l'ajout d'un flocculant provoque l'agrégation des petites particules ou fines entraînant une diminution du nombre de fines et une augmentation du nombre et de la taille de floccs. Un indice de floculation a été déterminé en faisant le rapport des longueurs de corde entre un état donné et un état initial. En plus de la variation de la longueur de corde, il est possible d'effectuer le suivi de l'état de floculation d'une suspension en comparant directement les courbes de distribution d'un état à un autre. Pour ce dernier point, un test de comparaison tel que le test statistique Chi Carré (χ^2) qui permet de mesurer la similarité entre deux distributions sur la base de l'allure ou la forme des courbes a été appliqué.

Pour suivre l'évolution d'un procédé dynamique comme la floculation, la détermination de la taille réelle des particules n'est pas indispensable. Une mesure de la variation de la distribution de taille est suffisante. La technique FBRM permet de suivre le processus de floculation d'une suspension fibreuse à travers l'évolution de la distribution de longueur de corde. La mesure de l'état de floculation d'une suspension fibreuse s'avère néanmoins délicate en raison de la complexité du système et de la structure des floccs de fibres.

La technique FBRM peut-être employée en ligne dans la partie humide de la machine à papier pour le contrôle en ligne de l'état d'agrégation d'une suspension papetière ou de l'eau blanche. Elle serait donc un outil supplémentaire pour l'évaluation des traitements chimiques, des programmes de rétention, des variations de la composition de l'eau blanche dues à la fermeture du circuit, l'accumulation des substances colloïdales dissoutes et des charges minérales. L'efficacité avec laquelle le FBRM peut être utilisée en production de pâtes et papiers dépendra de sa capacité à fournir des données

significatives et représentatives de l'état de floculation. Des travaux futurs consisteraient à établir une corrélation entre les mesures par FBRM et les mesures de la rétention et de la formation de la feuille en mesurant par exemple l'état de floculation d'une suspension dans une formette de laboratoire avant la formation de la feuille ou en insérant la sonde laser dans la partie humide de la machine à papier, par exemple dans la caisse d'arrivée ou dans l'eau blanche.

Bibliographie

- 1 Holik, H. 2006. *Handbook of Paper and Board*, Wiley-VCH.
- 2 Gallagher, T. M. "Retention: The Key To Efficient Papermaking". Nalco Chemical Company.
- 3 Blanco, A., Negro, C. et Tijero, J. 2001. *Developments in Flocculation*, Pira International.
- 4 Kouris, M. 1996. 5th Edition. *Dictionary of Paper*, Tappi.
- 5 Smook, G. 1998. *Manuel du Technicien et de la Technicienne en Pâtes et Papiers*, CCDMD.
- 6 Wong, S., Teng, T. et Ahmad, A. 2006. "Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Polyacrylamide (PAM) in Polymer Induced Flocculation". Journal of Hazardous Materials. Vol. B135, p. 378-388.
- 7 Gess, J.M. 1998. *Retention of Fines and Fillers during Papermaking*, Tappi Press.
- 8 Swanson, J.W. 2003. *Colloid Chemistry of Papermaking Materials*, Tappi Press.
- 9 Beaudoin, R. 2000. *Introduction à la chimie de la section humide*.
- 10 Wang, H., Wang, A. et Duncan, S. 1997. *Advance Process Control in Paper and Board Making*, Pira International.
- 11 1995. *Advances in sensor, control technologies*, Pulp and Paper. Vol. 69, no. 9, p. S11.
- 12 Scott, W.E. 1996. *Principles of wet end chemistry*, Tappi Press.
- 13 Leiviskä, K. 1999. *Process Control*, Papermaking Science and Technology. Vol. 69, no. 9, p.48-69.

- 14 Kerekes, R.J., Schell, C.J. 1992. *Characterization of Fibre Flocculation Regimes by a Crowding Factor*, J. Pulp Paper Sci. Vol.18, no. 1, p. 32-38.
- 15 Mason, S.G. 1950. *The flocculation of Pulp Suspension and the Formation of Paper*, Tappi J. Vol. 33, no. 9, p. 440-444.
- 16 Mason, S.G. 1954. *Fibre Motions and Flocculation*, Tappi J. Vol. 37, no. 11, p.494-501.
- 17 Wahren, D. 1967. *Proposed definitions of some basic papermaking terms*, Svensk Papperstid. Vol. 70, no. 21, p. 725-729.
- 18 Nerelius, L., Norman, B., Wahren, D. 1972. *Measurement of Flocculation Characteristics by Light Reflection*, Tappi J. Vol. 59, p.56-57.
- 19 Bonano, E.J. 1984. *Study of Floc Breakup and Formation in Flowing Concentrated Fiber Suspensions*, Int. Journal of Multiphase Flow, Vol.10, no. 5, p. 623-633.
- 20 Bonano, E.J. 1984. *Study of Flocculation in Flowing Concentrated Fibre Suspensions Using Coherence Functions*, J. Pulp Paper Science. p. 102-107.
- 21 Jokinen, O., Ebeling, K. 1985. *Flocculation tendency of Papermaking Fibers*, Paperi Puu. Vol. 67, no. 5, p. 317-325.
- 22 Kerekes, R.J. 1995. *Perspectives on Fibre Flocculation in Papermaking*, International Paper Physics Conference. p. 23-31.
- 23 Hourani, M.J. 1989. *Fiber Flocculation in Pulp Suspension Flow. Part I: Theoretical Model*, Tappi J. Vol. 71, no. 5, p. 115-118.
- 24 Wagberg L., Lindström, T. 1987. *Kinetics of Polymer-Induced Flocculation of Cellulosic Fibers in Turbulent Flow*, Colloid and Surfaces. Vol. 27, p. 29-42.

- 25 Beghello, L., Toivakka, M., Eklund, D. 1996. *A device for Measuring Fiber Flocs Sizes in Highly Turbulent Fiber Suspensions*, Nordic Pulp Paper Research J. Vol. 11, no. 4, p. 249-253.
- 26 Deng, M., Dodson, C.T. 1994. *Paper: An Engineered Stochastic Structure*, Tappi press. P. 3-7.
- 27 Onabe, F., Sohn, C., Kuboshima, K. 1987. *Evaluation of Flocculation Phenomena of Pulp and Filler Suspensions under Dynamic Conditions by digital image processing*, Paper Physics Conference. P. 133-138.
- 28 Huber, P., Roux, J-C., Mauret, E. 2006. *Characterising the Floc Size Distribution of Flowing Pulp Suspensions: from Fibre Flocculation to Sheet Formation*, Appita. Vol. 59, p. 37-43.
- 29 Blanco, A., Negro, Hooimeijer, A., Tijero, J. 1996. *Polymer Optimization in Paper Mills by Means of a Particle Size Analyzer: An Alternative to Zeta Potential Measurement*, Appita. Vol. 49, p. 113–116.
- 30 Alfano, C.J., Carter, W. P., Whitten, J. E. 1999. *Use of Scanning Laser Microscopy to Investigate Microparticle Flocculation Performance*, J. Pulp Paper Sci. Vol. 25, p. 189–195.
- 31 Barthe, S. 2006. *Utilization of FBRM in the Control of CSD in a Batch Cooled Crystallizer*, Georgia Institute of Technology.
- 32 Kougoulos, E., Jones, A. 2005. *Modelling Particle Disruption of an organic fine chemical compounds using Lasentec focussed beam reflectance monitoring (FBRM) in an agitated suspensions*, Powder Technology. Vol. 155, p.153-158.

- 33 Negro, C., Blanco, A., San Piò, I. 2006. *In-Line Flocculation Monitoring in a Hatschek Machine for Fibre Cement Manufacture*, Composite, Part A: Applied Science and Manufacturing. P.1-8.
- 34 Alfano, C.J., Carter, W.P., Gerli, A. 1998. *Characterization of the flocculation dynamics in a papermaking system by non-imaging reflectance scanning laser microscopy*, Nordic Pulp Paper Research J. Vol. 13, no. 2, p.150-165.
- 35 Blanco, A., De La Fuente, E., Negro, C., Monte, M.C., Tijero, J. 2002. *Focused beam measurement as a tool to measure flocculation*. Tappi J. Vol. 1, no 10, p. 14-20.
- 36 Negro, C., Fuente, E., Blanco, A., Tijero, J. 2005. *Flocculation Mechanism Induced by Phenolic Resin/Peo and Floc Properties*, AIChE Journal. Vol. 51, no. 3, p. 1022-1031.
- 37 Cadotte, M., Tellier, M.E., Blanco, A. Van de Ven, T., Paris, J. 2005. *Effects of various retention aids on fiber flocculation, filler retention and drainage*. Paptac 91ST Annual Meeting. P. A31-A37.
- 38 Alfano, C.J., Carter W.P., Gerli, A. 1998. *Characterization of the Flocculation Dynamics in a Papermaking System by Non-Imaging Reflectance Scanning Laser Microscopy*, Nordic Pulp Paper Research J. Vol. 13, p.159–165.
- 39 Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A. 2005. *Measuring Floc Structural Characteristics*, Reviews in Environmental Science and Biotechnology. Vol. 4, no. 1-2, p. 1-18.
- 40 Farrow, J., Warren, L. 1993. *Measurement of the Size of Aggregates in Suspension, Coagulation and Flocculation – Theory and Applications*. P. 391-426.
- 41 Lasentec M-Series. 2004. *Hardware Manual*, Mettler Toledo.

- 42 Heath, A.R., Fawell, P.D., Bahri, P.A. 2002. *Estimating Average Particle Size by Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)*, Particle and Particle Systems Characterization. Vol. 19, p. 84-95.
- 43 Ruf, A., Worlitschek, Jörg, Mazzotti, M. 2000. *Modelling and Experimental Analysis of PSD Measurements through FBRM*, Particle and Particle Systems Characterization. Vol. 17, p. 167-179.
- 44 Monnier, O., Klein, J-P. 1996. *Particle Size Determination by Laser Reflection : Methodology and Problems*, Particle and Particle Systems Characterization. Vol. 13, p. 10-17.
- 45 Barret, P., Glennon, B. 1999. *In-line FBRM Monitoring of Particle Size in Dilute Agitated Suspensions*, Particle and Particle Systems Characterization. Vol. 16, no. 5, p. 207-211.
- 46 Lasentec. 2003. *FBRM Control Interface User's Manual*, Version 6.0, Mettler Toledo.
- 47 Yu, X., Somasundaran, P. 1996. *Kinetics of Polymer Conformational Changes and Its Role in Flocculation*, J. Colloid Interface Sci. Vol. 178, p. 770-774.
- 48 Dunkham, A.J., Tubergen, K.R., Govoni, S.T. 2002. *The Effects of Dissolved and Colloidal Substances on Flocculation of Mechanical Pulps*, J. Pulp Paper Sci. Vol. 26, no. 3, p. 95-101.
- 49 Qian, J.W., Xiang, X.J. 2004. *Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration*, European Polymer Journal. Vol. 40, p. 1699-1704.