

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**INFLUENCE D'UNE CHARGE POREUSE SUR LA RECIRCULATION
DE L'EAU BLANCHE**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
MARTIN DIAMOND**

AVRIL 2002

2101

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Remerciements

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Claude Daneault pour ses conseils judicieux. Je voudrais aussi remercier mon co-directeur, le Docteur Mohini Sain pour sa direction, sa patience, son soutien moral et sa grande disponibilité ont été fort appréciés.

Je tiens aussi à remercier mes amis à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné.

Résumé

La conversion d'énergie, l'accroissement du contenu en pâte mécanique dans divers grades de papiers, la réduction de la consommation d'eau fraîche dans les circuits des machines à papier sont les principaux défis du 21^e siècle pour l'industrie. Les récents développements concernant l'utilisation de charges inorganiques dans les systèmes de rétention montrent qu'il est possible d'accroître l'utilisation de l'eau blanche de la machine à papier. Le concept de formation d'un filtre-lit poreux avec des charges adaptées et des fibres courtes devient d'une importance majeure suite aux opérations de fermeture des circuits d'eau.

L'utilisation de charges minérales à haute brillance pour accroître les propriétés optiques et de surface des papiers existe depuis plusieurs années. Par contre, le défi demeure toujours d'optimiser la rétention, l'égouttement et le contrôle des solides dans les eaux durant la formation de la feuille.

Nos travaux sur une suspension fibreuse, sous une haute turbulence, nous ont permis de développer un filtre-lit composite ayant une bonne capacité de filtration et de séparation des solides. Les suspensions étudiées sont composées de pâtes mécaniques, de charges poreuses avec une surface interne élevée et d'agents de rétention. L'objectif du procédé est de comparer l'effet d'une eau de désencrage traitée et d'une eau blanche de machine à papier sur la rétention à haute vitesse.

L'addition de charges inorganiques poreuses dans la suspension fibreuse nous permet d'atteindre une efficacité de rétention élevée dans la première passe d'une eau blanche par le développement de floccs stables. Lorsqu'on utilise une eau de désencrage traitée, on remarque une chute de rétention assez importante. Cela est en partie dû à la demande cationique très élevée de l'eau de désencrage.

Mots clés

Zéolite, Rétention, Polyacrylamide cationique, Fermeture des circuits, Charges minérales

Table des matières

Remerciements.....	ii
Résumé.....	iii
Mots clés.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des abréviations.....	x
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 - Les agents de rétention.....	4
2.1 La fibre.....	4
2.1.1 Les fines.....	7
2.2 L'eau	7
2.2.1 Composition de l'eau blanche	8
2.2.2 Influence des substances dissoutes dans l'eau blanche.....	9
2.2.3 L'effet de la fermeture des circuits sur la rétention.....	9
2.3 Types de pâte	10
2.4 Les charges.....	11
2.4.1 Talc	12
2.4.2 Carbonate de calcium précipité.....	14
2.5 Coagulant et flocculant.....	15
2.6 Rétention.....	16
2.7 Drainage.....	18
2.8 Chimie colloïdale et chimie des surfaces.....	20
2.9 Interaction hydrodynamique	22
2.10 Mécanisme de rétention	22

2.10.1	Coagulation.....	23
2.10.1.1	Par neutralisation de charges.....	23
2.10.1.2	Par adhérence en mosaïque	24
2.10.2	Floculation	24
2.10.2.1	Par pontage.....	25
2.10.2.2	Par système double.....	26
2.11	Microfloculation	27
2.12	Zéolite	28
2.12.1	Histoire	28
2.12.2	La structure de la zéolite.....	29
2.12.3	Adsorption sur la zéolite.....	30
2.12.4	L'utilisation de la zéolite en pâtes et papier.	31
Chapitre 3 - Méthodes expérimentales.....		33
3.1	Matières premières.....	33
3.1.1	Pâte	33
3.1.2	L'eau utilisée.....	34
3.1.3	Zéolite.....	34
3.1.4	Polyacrylamide	35
3.1.5	Pigments	35
3.1.6	Coagulants	36
3.1.7	Micro-particules.....	36
3.2	Méthodologies	36
3.2.1	Rétention par jarre à drainage dynamique	37
3.2.2	Flottation par air dissous.....	39
3.2.3	Demande cationique	40
3.2.4	Tests environnementaux	41
3.2.5	Analyse d'image	41
3.2.6	Propriétés physiques et mécaniques	42
Chapitre 4 - Résultats et discussions.....		43
4.1	Étude des paramètres expérimentaux.....	43
4.1.1	La pâte chimicothermomécanique.....	44

4.1.2	La pâte thermomécanique	46
4.2	Fermeture des circuits	49
4.2.1	Recirculation.....	50
4.2.1.1	Avec eau fraîche comme eau de dilution	50
4.2.1.2	Eau de désencrage comme eau de dilution.....	52
4.2.2	Effets sur les paramètres environnementaux	53
4.2.2.1	Influence de la quantité de zéolite sur la qualité de l'eau blanche	54
4.2.2.2	Comparaison entre la zéolite et le PCC sur la qualité de l'eau blanche.....	55
4.3	Étude du système avec microparticule.....	60
4.4	Morphologie et propriété du papier	63
4.4.1	Morphologie	64
4.4.1.1	Analyse d'image.....	64
4.4.1.2	Distribution des floes	66
4.4.2	Propriétés mécaniques, optiques et physiques du papier.....	68
4.4.3	Mécanisme.....	70
4.4.3.1	Mécanisme impliquant la zéolite	70
4.4.3.2	Mécanisme impliquant le PCC.....	73
4.4.3.3	Comparaison du mécanisme de la zéolite et du PCC	73
	Chapitre 5 - Conclusions.....	75
	Chapitre 6 - Bibliographie.....	77

Liste des figures

Figure 2.1	Groupements fonctionnels à la surface de la fibre.....	6
Figure 2.2	Contaminants anioniques dans différents types de pâtes.....	11
Figure 2.3	Structure des couches formant le talc.....	13
Figure 2.4	Jarre à drainage dynamique.....	17
Figure 2.5	Représentation de la double couche.....	21
Figure 2.6	Coagulation par neutralisation de charge.....	23
Figure 2.7	Coagulation par adhérence mosaïque.....	24
Figure 2.8	Floculation par pontage.....	25
Figure 2.9	Floculation par système double.....	26
Figure 2.10	Mécanisme de la microfloculation.....	27
Figure 2.11	Unité TO_4 à gauche et à droite, deux TO_4 réunis par un atome d'oxygène.....	29
Figure 3.1	Interaction entre le polyacrylamide et la fibre.....	35
Figure 3.2	Schéma de la séquence expérimentale.....	36
Figure 3.3	Le système flottation par air dissous.....	39
Figure 4.1	Influence du pourcentage de PAA sur la rétention pour la PCTM.....	44
Figure 4.2	Rétention en fonction de la vitesse d'agitation pour la PCTM.....	45
Figure 4.3	Rétention en fonction de la quantité de zéolite modifiée ajouté.....	46
Figure 4.4	Effet du pourcentage de PAA sur la rétention pour la PTM.....	47
Figure 4.5	Influence de la zéolite modifiée sur la rétention pour une PTM.....	47
Figure 4.6	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention pour une PTM.....	48
Figure 4.7	Efficacité de la rétention après un 2 ^{ième} cycle.....	49
Figure 4.8	Rétention en fonction du nombre de cycles et de la quantité de zéolite.....	51

Figure 4.9	Comparaison entre la zéolite et le PCC dans une eau fraîche.....	52
Figure 4.10	Comparaison zéolite/PCC dans eau désencrage traitée	53
Figure 4.11	Teneur en solides dissous pour le système eau fraîche.	55
Figure 4.12	Teneur en solides dissous pour le système eau de désencrage.....	56
Figure 4.13	Teneur en MES pour le système d'eau fraîche	57
Figure 4.14	MES pour le système eau de désencrage	58
Figure 4.15	Demande cationique pour le système d'eau fraîche.....	58
Figure 4.16	Variation de la demande cationique (eau industrielle).....	59
Figure 4.17	Efficacité du BMA-780 sur la rétention après trois cycles	61
Figure 4.18	Efficacité du BMA-780 sur la rétention après deux cycles.....	61
Figure 4.19	Utilisation du BMA pour l'eau de désencrage.....	62
Figure 4.20	Avec ou sans coagulant.....	64
Figure 4.21	Structure des floes (microscope (200x)).....	65
Figure 4.22	Courbes de distribution pour la grosseur des floes	66
Figure 4.23	Schéma du montage pour l'analyse des particules.....	67
Figure 4.24	Formation de floes	71
Figure 4.25	Fragmentation des floes sous forte agitation.....	72
Figure 4.26	Phénomène de super agglomération	72

Liste des tableaux

Tableau 3.1	Caractéristiques de la pâte PCTM.....	33
Tableau 3.2	Caractéristique de la pâte PTM.....	33
Tableau 3.3	Propriétés de la zéolite de type A.....	34
Tableau 3.4	Caractéristiques de l'eau de désencrage.....	40
Tableau 4.1	Caractéristiques de l'eau de recirculation.	54
Tableau 4.2	Propriétés physiques, mécaniques et optiques du papier	68

Liste des abréviations

FAD	Flottation par air dissous
ATPPC	Association technique des pâtes et papiers canadienne
DDJ	Dynamic Drainage Jar
PCC	Precipitated calcium carbonate
GCC	Ground Calcium Carbonate
MES	Matières en suspension
SD	Solides dissous
SDC	Substances dissoutes et colloïdales
PTM	Pâte thermomécanique
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
PSSA	Polysilicate de sodium anionique
PEI	Polyéthylène imine
DADMAC	Chlorure de poly-allyl-diméthylammonium
SBK	Kraft semi blanchi
PTMB	Pâte thermomécanique blanchie

Chapitre 1 - Introduction

L'industrie des pâtes et papiers a un beau et bon défi à relever au cours des prochaines années. Pour répondre aux demandes de plus en plus rigoureuses des imprimeurs, les usines se doivent de produire un papier avec une surface de grande qualité. Mais l'industrie tend à réduire sa consommation d'eau fraîche ce qui entraîne une nécessité de recirculer l'eau de procédé. Par conséquent le contrôle des débris anioniques dans l'eau blanche et le contrôle des dépôts sur la machine à papier joue un rôle très important dans le bon fonctionnement de la machine.

Plusieurs usines souhaitent remplacer la pâte Kraft blanchie par une pâte mécanique blanchie au peroxyde dans les grades de papier à valeur ajoutée. Si les longues fibres sont importantes pour la force du papier, la distribution des fines et de charges améliore les propriétés de surface ce qui est essentiel pour une bonne qualité d'impression. L'utilisation de charges en proportion élevée produit habituellement une diminution de la rétention des fines et une augmentation de la consistance de l'eau blanche.

Dans la fabrication de papiers à valeur ajoutée, la chimie de la partie humide est une clé importante pour contrôler et développer les propriétés désirées. La chimie humide doit être stable car une légère perturbation peut entraîner des défauts dans le papier et des casses plus fréquentes sur la machine [1].

Aujourd'hui, avec des normes environnementales de plus en plus sévères, les papetières se doivent de recirculer l'eau blanche à la partie humide de la machine. Mais à cause de la présence des matières anioniques indésirables dans l'eau blanche, on a besoin maintenant d'un système à plus d'une composante pour obtenir le même taux de rétention [2]. La grande consommation de produits chimiques dans la chimie humide comme les agents de force sèche ou humide peuvent causer des problèmes de dépôts sur la machine à papier. Particulièrement, les agents de force interne peuvent interagir avec les charges et les additifs chimiques pour produire des dépôts. Par conséquent, la présence de fines,

de charges, d'additifs chimiques et la vitesse des machines sont interdépendantes. Pour une stabilisation de la chimie humide, il faut bien comprendre leur interaction.

De nos jours, les procédés de formation du papier au bout humide font face à de nouveaux défis comme travailler avec une quantité de fines plus grande et combattre la perte de rétention à cause de l'augmentation de la vitesse des machines [3]. La solution idéale est d'utiliser un minimum d'additif chimique pour un maximum de rétention sans influencer le drainage et la formation. En fait, les fines qui ne sont pas retenues à la surface des fibres réduisent l'efficacité des agents de rétention, diminuent la rétention des charges, augmentent la consistance de l'eau blanche et causent des problèmes de déposition par une interaction avec les agents de force sèche et en plus cause des problèmes de poix pour les pâtes mécaniques.

Dans un processus de fabrication de papier à valeur ajoutée, l'aire de surface des fines contenues dans celui-ci est très grande, moins de fines à la surface du papier implique moins d'aire de surface effective pour interagir avec les additifs cationiques. Par conséquent, une perte d'additif chimique cationique est inévitable.

La technologie des microparticules est maintenant en plein développement pour partiellement éliminer les instabilités lors de la rétention. Elles sont particulièrement utiles pour certains grades de papier sur machine à haute vitesse qui utilisent une grande quantité de charges. Un système micro particulaires est généralement composé d'un coagulant, d'un agent d'aide à la rétention et d'une microparticule. Les microparticules sont connues pour prévenir la formation de larges flocs par le développement d'une barrière solide autour des micro-flocs [2]. Pour certaines applications, cette technologie est encore au stade de développement et il est nécessaire de connaître d'avantage son implication dans la rétention des fines et des charges. La diminution des coûts de production est un autre champ de recherche crucial pour le développement de la technologie des microparticules.

En plus de la rétention et de la formation, la recirculation de l'eau blanche est une préoccupation pour plusieurs usines. Dans les travaux de Richardson et al. [4], il est rappor-

té que les usines qui utilisent de la pâte mécanique et de la pâte recyclée génèrent une plus grande quantité de poix et que les propriétés physiques de la poix changent également tout au long du procédé. Il est aussi rapporté que la poix qui est principalement responsable des dépôts, est du domaine colloïdal [5]. Il devient donc très important d'éliminer les matières colloïdales de l'eau blanche. Une bonne voie pour résoudre ce problème est de retenir ces matières anioniques et colloïdales à la surface des fibres. On rapporte dans la littérature [6] que des composés inorganiques poreux ayant une surface spécifique interne de l'ordre de 700 à 1000 m²/g peuvent être utilisés de façon efficace pour l'adsorption de matières colloïdales. Ils peuvent piéger sélectivement les particules dispersées, les sels peu solubles et certaines substances solubles. Dans le cadre de notre projet, nous voulons utiliser ce type de particules inorganiques poreuses pour adsorber les matières indésirables. Ces matières inorganiques pourront également servir de charge dans la feuille tout en réduisant la concentration de l'eau blanche. De plus, par leur grande surface spécifique, elles peuvent améliorer la réactivité des additifs cationiques et des agents de force humide. Ce type de procédé sera également utile pour minimiser la perte d'efficacité des additifs chimiques qui servent à la rétention des fines. Dans l'ensemble du procédé de fabrication du papier, on peut aussi s'attendre à réduire la quantité de particules colloïdales et en suspension dans l'eau blanche. Les aluminosilicates (sodium, calcium, ammonium etc.) poreux (zéolite) sont des exemples de ce type de composé inorganique naturel qui pourrait être utilisé.

Notre projet de recherche est une étude de l'utilisation d'aluminosilicate de sodium poreux (zéolite NaA) comme charge dans cette chimie complexe du bout humide. Les effets de la recirculation de l'eau blanche en présence ou non d'aluminosilicate de sodium (zéolite NaA) sur la rétention, le drainage et la structure des floccs ont donc été étudiés.

Chapitre 2 - Les agents de rétention

2.1 La fibre

La suspension de pâte à la caisse d'arrivée contient une multitude de matières dissoutes et en suspension provenant de la mise en pâte du bois et du raffinage. On y retrouve bien entendu la fibre de bois, les fines, des charges et des additifs chimiques. Dans la section qui suit, nous traiterons plus en détails la composition des fibres et des fines qui sont des éléments très importants dans la chimie du bout humide. Il est important de bien comprendre la morphologie et la composition chimique des fibres car elles influencent l'aire de surface, les possibilités d'échanges ioniques, le gonflement des fibres en suspension dans l'eau et les réactions chimiques avec les divers additifs.

Plusieurs types de fibres peuvent être utilisés pour la fabrication du papier : minérale, synthétique et végétale. Le bois est de loin la principale source de fibres pour la fabrication du papier en Amérique du Nord. On peut extraire les fibres par des moyens chimiques et mécaniques plus ou moins complexes dépendant du type de pâte produite. On retrouve deux classes de bois : les bois mous ou résineux et les bois durs ou feuillus.

Bois mou : La plus importante caractéristique d'une fibre de bois mou est sa longueur, entre 1,4 et 6 mm. Elle a fortement tendance à flocculer en suspension dans l'eau. Elle a un diamètre de 20-50 μm et l'épaisseur de sa paroi est 3-7 μm [8].

Bois dur : La fibre de bois dur est plus courte que celle du bois mou : 0,4-1,6 mm mais a quand même tendance à flocculer en suspension dans l'eau. Son diamètre est de l'ordre de 10-40 μm [8]. Contrairement au bois mou, le bois dur contient un bon pourcentage d'éléments non-fibreux : les trachéides de type vasocentrique, les cellules de parenchymes et les rayons. Les vaisseaux sont souvent responsables de problèmes sérieux lors de l'impression et lors du couchage. Le peluchage en est un exemple [7].

Les fibres de bois sont composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En plus on y retrouve en petite quantité de solvants organiques, des résines et des acides gras. On

les appelle les matières extractibles. Ces matières ne sont pas totalement enlevées lors de la mise en pâte et causent beaucoup de problèmes lors de la fabrication du papier. La proportion de chaque composant dans le bois est 40-50% cellulose, 20-30% en hémicellulose, 20-30% en lignine et 5-10 % en matières extractibles [8].

La cellulose est la principale composante d'une fibre de bois. C'est un polymère linéaire constitué d'unités d'anhydroglucose reliées entre elles par des liens β -glucosidique. Les molécules de cellulose sont de longueurs différentes. Ces écarts dans la longueur des chaînes varient selon la source de la cellulose et selon le traitement chimique employé pour son extraction du milieu naturel. Le degré de polymérisation pour la cellulose de bois est environ 10000. Mais les procédés d'extraction et de purification réduisent considérablement ces valeurs. Les chaînes de cellulose se trouvant à la surface des fibres procurent les groupements hydroxyyles qui sont impliqués dans les liaisons fibre à fibre lors de la formation du papier.

Les hémicelluloses sont aussi à base de polysaccharides mais contrairement à la cellulose, elles contiennent plusieurs types de sucres (mannose, xylose, arabinose, galactose), mais également des acides uroniques. Les bois mous contiennent principalement des polymères de xylose alors que les bois durs contiennent des polymères de mannose. On y retrouve souvent des ramifications et elles possèdent un poids moléculaire plus faible que la cellulose, approximativement 400 unités de sucres. Ce faible degré de polymérisation rend les hémicelluloses relativement solubles dans l'eau. Elles augmentent aussi les liens fibre à fibre ce qui permet d'obtenir une meilleure résistance à la déchirure et à l'éclatement.

La lignine est le troisième composé majeur présent dans la fibre. Elle a pour fonction de maintenir ensemble les fibres dans le bois. La chimie de la lignine est très complexe et difficile à définir à cause de la sensibilité aux réactifs chimiques. Cependant, on la définit généralement comme un système de polymères tridimensionnels thermoplastiques dont l'unité de base est le phénylpropane. La présence de lignine résiduaire dans la pâte nuit aux liaisons entre les fibres car il est plus difficile d'obtenir une bonne fibrillation lors du raffinage. De plus, elle réduit le gonflement des fibres dans l'eau. On obtient par

dans l'eau. On obtient par conséquent un drainage plus rapide et plus de bouffant. Les groupes phénoliques libres sur la structure de la lignine, lorsqu'ionisés, contribuent à augmenter la charge négative à la surface de la fibre [9]. Donc si on compare la pâte thermomécanique (PTM) et la pâte chimicothermomécanique (PCTM), la PTM contient généralement plus de lignine, ce qui la rend moins propice au gonflement donc plus difficile à raffiner. Le drainage d'une pâte thermomécanique est donc plus rapide qu'une pâte chimicothermomécanique.

Une propriété importante de la fibre est sa charge de surface. La charge est fonction de la composition chimique de la surface de la fibre, de son état d'ionisation, de la nature et de la quantité de groupements chimiques adsorbés à sa surface. On aura toujours une charge négative à la surface des fibres en suspension dans l'eau pure due à l'oxydation des groupements carboxyliques que l'on retrouve dans la structure de l'hémicellulose, la cellulose oxydée et la lignine oxydée. Le pH joue un rôle important dans les états d'oxydation des groupements chimiques. Le groupement carboxylique ($pK_a = 4 \text{ à } 5$) acquiert, en milieu acide, un proton ce qui lui donne une charge nulle. En milieu alcalin ou légèrement alcalin il perd ce proton et devient chargé négativement. La figure 2.1 présente les groupements fonctionnels à la surface de la fibre [14].

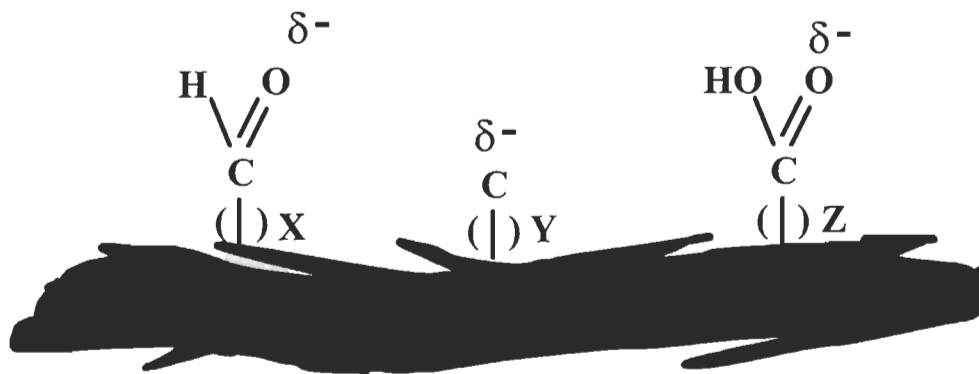
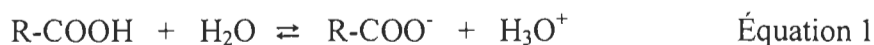


Figure 2.1 Groupements fonctionnels à la surface de la fibre

2.1.1 Les fines

Les fines sont présentes dans tous les types de pâtes. Plusieurs définitions ont été proposées pour définir une fine. Jaycock [13] a défini les fines comme étant toutes les substances solubles ou colloïdales présentes dans une suspension fibreuse. D'autres auteurs proposent que toutes les substances qui passent à travers un tamis de 60 mailles (mesh) sont des fines [13]. Nous utiliserons la définition proposée par Unbehend [20] qui propose que les substances qui passent à travers un tamis de 200 mailles sont des fines. Du point de vue morphologique les fines sont en forme de tige de diamètre entre 0,1 et 0,5 microns et d'une longueur de près de 10 microns.

La chimie du bout humide est en relation directe avec les propriétés colloïdales et de surface des fines et des fibres. Les principales caractéristiques des fines et des fibres sont leur capacité d'adsorption, leur propriétés d'échangeur d'ions et leur aptitude au gonflement. Ces caractéristiques sont dépendantes de la surface spécifique, de la charge et de la composition chimique de surface des fines et des fibres. Par leur petite dimension, les fines ont une surface spécifique 5 à 8 fois plus grande que les fibres [10]. Les fines jouent un rôle très important dans la chimie humide car plusieurs additifs chimiques utilisés dans la partie humide réagissent via des phénomènes d'adsorption et sont influencés par les particules ayant une grande surface spécifique. Les additifs chimiques ont souvent tendance à s'adsorber préférentiellement sur les fines.

2.2 L'eau

La fabrication du papier met en jeu une circulation importante d'eau et de fibre. La présence de fibres est indispensable, mais celle de l'eau n'en est pas moins primordiale. Il existe une très grande affinité physico-chimique entre l'eau et les fibres, ce qui permet la fabrication de papier et confère au produit fini des qualités de souplesse, d'élasticité et de résistance dynamique. L'eau possède une forte affinité avec la cellulose par l'étendu des liens hydrogène entre la surface polaire d'une molécule d'eau et les groupements hydroxyles à la surface d'une fibre de cellulose. Il y a en plus d'autres liens hydrogènes possibles entre les groupements polaires de l'hémicellulose et de la lignine dans la fibre.

L'eau est un fluide abondant, commode et peu coûteux dont les propriétés hydrauliques, thermiques et chimiques sont largement utilisées pour :

- La dispersion et le gonflement des fibres;
- Faciliter la fibrillation des fibres;
- La dissolution des adjuvants;
- Le transport des suspensions;
- La formation de la feuille en répartissant les fibres;
- Le séchage du papier;
- Le chauffage des locaux;
- Le nettoyage du matériel;
- etc.

2.2.1 Composition de l'eau blanche

La phase aqueuse dans la partie humide d'une machine à papier contient une multitude de substances avec des caractéristiques et des comportements assez différents. On retrouve dans l'eau blanche des particules solides et dissoutes, des substances colloïdales, des substances gazeuses ainsi que des micro-organismes. La composition de l'eau blanche est très complexe, elle contient comme on a vu un grand nombre de substances chimiques. Il est donc pratiquement impossible de prédire exactement les interactions entre ces composants et leur influence dans la fabrication du papier.

L'eau de recirculation de la partie humide contient des polymères dissous et dispersés, des agents de tension de surface ainsi que des substances organiques et des sels inorganiques. On considère cette eau comme un système colloïdal dont la composition varie beaucoup selon le type de papier qu'on fabrique, le type de matière première et les conditions d'opération. Voici une liste des composants chimiques que l'on peut retrouver dans l'eau blanche [11]:

- Cellulose, hémicellulose, lignine, matières extractibles;
- Silicates, carbonate de calcium, particules de bentonite;

- Acides gras et tensio-actifs (surfactants), acides résiniques, sels, sulfonates, agents de tension de surface, alkyl sulfates, alkyl amines;
- Graisse insoluble, copolymère styrène-butadiène, acrylate;
- Cations métalliques et plusieurs anions;
- Air et dioxyde de carbone.

2.2.2 Influence des substances dissoutes dans l'eau blanche

Lorsqu'on en arrive à une fermeture des circuits d'eau blanche, la concentration de ces substances augmente ce qui rend le système plus vulnérable aux phénomènes de coagulation et de floculation. Par conséquent, le risque de déstabilisation de la chimie humide est plus grand. Ce ne sont pas toutes les substances dissoutes qui ont une influence positive sur la déstabilisation de cette chimie. Elles sont souvent appelées «débris anioniques». Ces substances peuvent être aussi des déstabilisants du système de rétention. Ces polyélectrolytes anioniques peuvent réagir avec les polymères cationiques réduisant ainsi leur efficacité.

2.2.3 L'effet de la fermeture des circuits sur la rétention

Comme on a vu, une des voies pour réduire les pertes et retenir les matières premières est de contrôler la quantité et la qualité de l'eau qui sort de l'usine. Lorsqu'on ferme les circuits d'eau, on diminue la pollution mais on augmente le niveau de solides dissous dans l'eau blanche et à la caisse d'arrivée. La raison qui explique ce phénomène est simple. Si l'eau est recirculée sans rejets (à part les pertes aux sècheurs), les solides dissous qui ne seront pas retenus sur la fibre et éliminés sur le papier s'accumuleront jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Le niveau de solides dissous peut devenir très élevé assez rapidement. Des travaux [12] ont démontré que la fermeture des circuits peut provoquer une augmentation de matières dissoutes de 100-200% par rapport à l'équilibre avant la fermeture.

La plupart de ces ions peuvent être éliminés du système à cause de leur affinité pour les fibres. Les fibres de cellulose sont anioniques, par conséquent, les cations sont adsorbés

sur la double couche électronique et passent dans le papier lors de la fabrication. Parce que la double couche a une capacité limite d'adsorption, certains ions passent à travers le matelas fibreux pour être recirculés jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cette augmentation a des effets néfastes sur les opérations de la machine. Les exemples ne manquent pas: effets néfastes pour l'encollage, l'adsorption des agents de forces humide ou sèche tout comme les agents de rétention et l'adsorption de l'encre. Les mécanismes de floculation des polyélectrolytes impliquent l'adsorption ou la liaison entre deux surfaces via une interaction des charges. Un excès d'électrolyte cause la suppression de charge à la surface des fibres, des fines et des agents de rétention, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption des polyélectrolytes, de la rétention et de la résistance des flocs aux forces de cisaillement.

2.3 Types de pâte

Les procédés de mise en pâte modifient la structure de la fibre de bois de différentes façons, dépendant du procédé utilisé ou du rendement attendu. Les procédés de mise en pâte mécanique produisent peu de changement chimique sur la fibre [13]. Alors la composition et la chimie de surface dépendent de l'énergie mise lors de la mise en pâte. La cellule intérieure est inaccessible et par conséquent il est plus difficile de la faire gonfler pendant le raffinage.

La pâte mécanique est le type de pâte qui contribue le plus à augmenter la quantité de substances dissoutes et colloïdales. Il y a beaucoup de substances qui sont libérées lors du raffinage. La quantité de substances indésirables libérées lors de la mise en pâte dépend de plusieurs facteurs comme la qualité du bois, la température lors du raffinage, les forces de cisaillement et la turbulence, l'usure de l'équipement, la consistance et le degré de recirculation de l'eau.

La mise en pâte chimique apporte des changements de nature chimique et structurale. La dissolution de la lignine et de l'hémicellulose rend les parois internes de la fibre plus accessibles à l'eau et à d'autres matières utilisées dans la chimie du bout humide. La mise en pâte chimique apporte des changements à la composition chimique de la fibre et

il en résulte plusieurs modifications à la structure interne de la fibre. La cellulose peut subir des réactions d'hydrolyse ou d'oxydation réduisant le poids moléculaire du polymère naturel et on observe alors plus de groupements carbonyles et carboxyliques. Les hémicelluloses sont dissoutes et hydrolysées lors de la mise en pâte chimique. Les matières extractibles sont habituellement en moins grandes quantités. Un bon pourcentage de lignine est dissous. La présence de groupements carbonyles et carboxyles sur la lignine résiduelle dépend des procédés de blanchiment et de mise en pâte employée.

Selon le procédé de mise en pâte employé, il y a divers contaminants présents, à différentes concentrations, en solution ou à la surface de la fibre. La figure 2.2 illustre les niveaux de contaminant anioniques retrouvés dans différents types de pâtes [14].

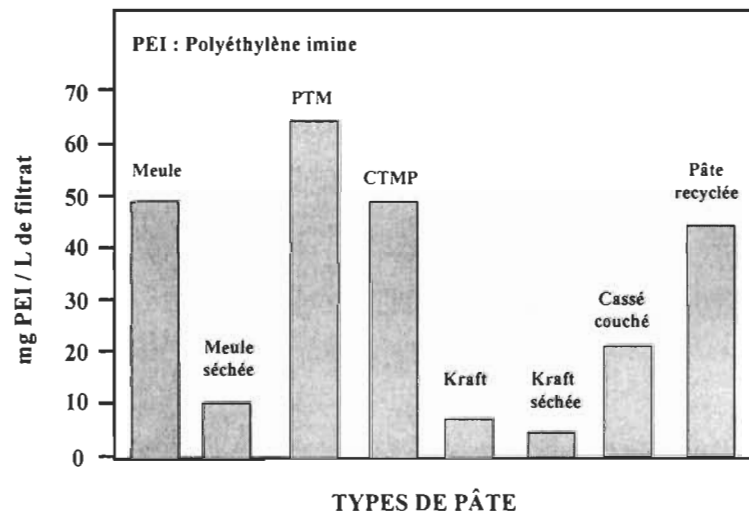


Figure 2.2 Contaminants anioniques dans différents types de pâtes

2.4 Les charges

Aujourd'hui, une grande quantité de charges est utilisée pour la fabrication de papier fin en milieu alcalin. Le mécanisme de réaction pour la rétention des charges est une combinaison de plusieurs phénomènes dont des procédés mécaniques, de filtration, de chimie de surface, d'adsorption et de floculation. L'efficacité d'un système de rétention est de la plus grande importance pour le bon fonctionnement de la machine à papier.

Les charges sont ajoutées à la pâte pour améliorer certaines propriétés du papier dont la brillance, l'opacité, la blancheur, le lissé, la porosité et la qualité d'impression [14]. Elles peuvent aussi jouer un rôle au niveau économique en remplaçant un certain pourcentage de matières fibreuses dans la fabrication du papier (3 à 30%) [13]. Les charges minérales sont généralement blanches et ont des dimensions moyennes comprises entre 1-10 μm et des surfaces spécifiques comprises entre 1-25 m^2/g . Dans les sous-sections qui suivent nous décrirons les caractéristiques de chacune des charges utilisées dans notre système.

2.4.1 Talc

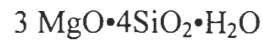
Le talc est bien connu dans le monde des pâtes et papiers comme agent contrôlant la poix et les stickies, comme charge et plus récemment comme pigment lors du couchage du papier. Le talc est principalement utilisé dans la fabrication de papier impression/écriture et de papier de pâte mécanique à valeur ajoutée. Le talc est chimiquement inerte, il peut donc être utilisé dans un intervalle de pH très grand [15].

Le talc est connu comme étant une charge efficace pour la rétention, ce qui est un facteur très important dans l'industrie papetière. Ce sont pour des considérations économiques et environnementales qu'on doit retenir le plus possible les fibres et les charges sur la feuille. Donc, le talc par sa grande efficacité lors de la rétention permet de réduire et les coûts de production et les rejets de matières premières vers les effluents [38].

Le talc est principalement utilisé pour la fabrication de papier impression-écriture car il:

- Augmente le lissage du papier;
- Diminue le coefficient de friction;
- Améliore la force du papier;
- Permet d'obtenir une meilleure imprimabilité;
- Est efficace à la rétention;
- Réduit les casses sur la machine;
- Réduit les coûts de production.

Le talc pur est un silicate de magnésium hydraté ayant comme formule :



Le talc est une répétition d'éléments unitaires formant des couches (Figure 2.3) [38]. La superposition des couches nous donne un arrangement qui a un aspect de lamelle. L'arrangement structural du talc est une succession de couches de SiO_2 et de Brucite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Chaque couche est électriquement neutre et elles sont tenues ensemble par des forces de van der Waal relativement faibles. La surface du cristal est composée d'une couche de silicate qui lui confère un caractère légèrement hydrophobe.

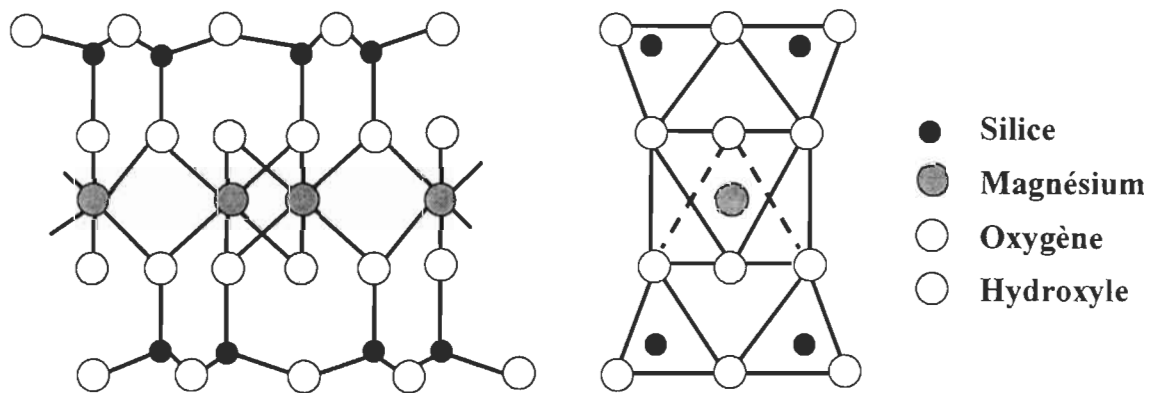


Figure 2.3 Structure des couches formant le talc

Le haut degré de rétention est dû à la nature spéciale de la particule de talc. La taille et la forme contribuent à augmenter la rétention parce que les particules sont des lamelles, aplaties et grossières. Pour comprendre le mécanisme de rétention du talc, on doit considérer deux actions : filtration mécanique et action chimique par l'interaction avec les agents d'aide à la rétention.

Le talc a longtemps été utilisé comme charge dans la fabrication de papier en milieu acide. Il est surtout utilisé en Europe à cause de la facilité d'approvisionnement. Des études ont été menées en Europe [38] et démontrent que le talc est très bien retenu sur les matelas fibreux lors de la fabrication du papier. On obtient des gains de rétention totale

(fine + talc) forts élevés en utilisant le talc en combinaison avec des systèmes de rétention conventionnels utilisés habituellement en usine. Les gains appréciables étaient de l'ordre de 7-8% pour la rétention totale et de 12-20% pour la rétention du talc. Les conditions expérimentales étaient :

Une pâte 40%-60% (bois mous/bois dur);

CSF : 350 mL,

pH : 7.5

Feuilles de 60 g/m² ;

25% de talc.

2.4.2 Carbonate de calcium précipité

L'utilisation du carbonate de calcium comme charge dans la fabrication du papier en milieu alcalin est largement répandue. La présence du CaCO₃ améliore les propriétés optiques du papier, la main, la formation et imprimabilité et la longévité de la feuille de papier. Le carbonate de calcium est produit à bon marché et il est souvent accessible près des usines [16-17].

Deux types de carbonate de calcium sont utilisés dans la fabrication du papier. À cause de son irrégularité dans sa structure et de sa petite surface spécifique, le carbonate de calcium moulu (GCC) a souvent une brillance, une opacité plus basses que le papier fait avec le carbonate de calcium précipité (PCC). Le PCC peut avoir différentes structures cristallines tout dépendant du mode de production. Les formes que l'on rencontre communément sont scalénoédriques et rhomboédriques.

Un désavantage du PCC et du GCC est sa nature alcaline et sa faible efficacité à être utilisé dans la fabrication du papier en milieu acide. Les premiers types de papiers fabriqués avec le PCC sont les papiers de bible et les papiers cigarettes.

Dans le cas de la fabrication du papier en milieu alcalin contenant du PCC, la surface de la particule joue un rôle majeur lors de la rétention dans la matrice de fibre. Le PCC

porte une charge à sa surface lorsqu'il est dispersé dans l'eau à moins que d'autres substances viennent s'adsorber à sa surface et convertissent son caractère positif en caractère négatif. Cette charge naturellement positive provient d'une couche d'ions calcium concentrée à la surface de la particule [18]. Cette charge positive permet au PCC d'adsorber les contaminants anioniques dans la partie humide de la machine à papier. Cependant, l'adsorption de ces contaminants anioniques change la charge électrostatique de positive à négative, rendant l'utilisation des aides à la rétention cationique plus efficace.

2.5 Coagulant et flocculant

Les termes coagulant et flocculant sont très importants dans la chimie du bout humide et il est important de bien faire la distinction. Un coagulant est un composé chimique qui a comme habilité fondamentale de neutraliser les charges négatives dans la préparation de pâte. Ils sont habituellement des produits hautement cationiques avec des poids moléculaires relativement bas. Bien que les coagulants aient une certaine influence sur la rétention et le drainage, ils ne sont pas les plus efficaces puisque les mécanismes de neutralisation de charges ne sont pas aussi forts que les mécanismes que nous décrirons plus loin. Les coagulants jouent plusieurs rôles mais leur fonction première est la neutralisation des charges.

Les flocculants sont généralement des polymères synthétiques solubles. L'utilité principale des flocculants dans la chimie du bout humide est d'agglomérer la suspension fibreuse en un arrangement homogène. Ils forment des agrégats avec les fines, les fibres, les charges et les matières colloïdales par formation de pont ou par adhérence en mosaïque dépendant du poids moléculaire et de la densité de charge. Selon les croyances générales, les polyélectrolytes avec un haut poids moléculaire et une faible densité de charges impliquent le mécanisme de floculation par pontage. Ceux avec un faible poids moléculaires et une grande densité de charges conduisent au mécanisme d'adhérence en mosaïque [42]. Nous étudierons ces mécanismes dans les sections suivantes.

2.6 Rétention

La rétention est bien connue dans l'industrie et est décrite par plusieurs auteurs dans la littérature [13, 19]. En général la rétention d'une substance est définie comme la quantité de cette substance qui reste sur le matelas fibreux à une étape du procédé par rapport à une étape précédente du même procédé.

Plusieurs types de rétention peuvent être définis dépendant de la substance retenue et de l'endroit où elle est calculée sur la machine. Donc, il faut toujours être vigilant lorsqu'on parle de rétention, le terme peut souvent porter à confusion. La rétention de première passe est la fraction d'une substance qui passe par la caisse d'arrivée et qui est retenue pendant l'étape de formation de la feuille. Elle est obtenue par un bilan de masse autour de la zone de formation du papier.

On doit s'assurer que le système sera à l'équilibre pour obtenir une mesure valable. Ken Britt et John E. Unbehend [20, 44-46] sont les précurseurs de la méthode de mesure de la rétention première passe en laboratoire. Le Britt jarre a été développé pour étudier l'influence sur la rétention des fines pendant la fabrication du papier de l'ajout de produits chimiques dans la partie humide. Vers la fin des années 60, l'utilisation des agents de rétention a considérablement augmenté.

L'unique méthode de mesure de l'efficacité des agents chimiques était d'utiliser la formette anglaise ou de procéder directement sur la machine. La formette anglaise ne reproduisait pas vraiment les conditions sur la machine, l'agitation étant trop faible. Les essais effectués sur les machines en production étaient beaucoup trop risqués (casse sur les machines, coûts élevés, contamination de l'eau blanche...). C'est pourquoi, ils ont développés une méthode dynamique pour mesurer le degré de rétention colloïdale entre les fibres et les fines dans la préparation de pâte, indépendamment de la formation du matelas fibreux. La figure 2.4 montre la jarre à drainage dynamique proposée par John E. Unbehend [20].

Jarre à drainage dynamique

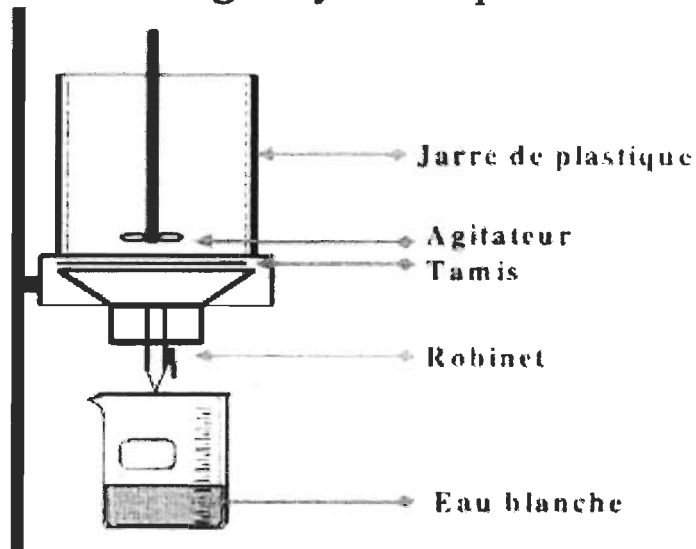


Figure 2.4 Jarre à drainage dynamique

Le Britt jarre est composé d'un contenant en plastique, qui contient la suspension fibreuse, d'un tamis, qui représente la toile de formation sur une machine à papier. Pour nos expérimentations nous avons utilisé un tamis de 200 mesh, soit $76 \mu\text{m}$ d'ouverture. Le Britt jarre est également composé d'un agitateur qui reproduit la forte turbulence dans la caisse d'arrivée. De plus le mouvement causé par l'agitation permet d'éviter la formation d'un matelas fibreux. On peut ajuster la vitesse d'agitation ce qui permet de mesurer l'efficacité des produits sous différent degré de turbulence. Finalement l'orifice permet de récupérer l'échantillon d'eau blanche à tester.

La méthode consiste à introduire 500 mL de suspension fibreuse de consistance connue dans une jarre à drainage. On ajuste l'agitateur à une vitesse prédéterminée. Lorsqu'il est en marche, on y introduit les agents d'aide à la rétention dans un ordre prédéterminé. On ouvre l'orifice et on recueille les 100 premiers mL.

2.7 Drainage

L'influence du matelas fibreux sur le drainage est fortement dépendant de la nature des floccs fibres-fines et fines-fines présents lors de la formation du matelas fibreux. S'il y a formation de floccs larges et poreux alors l'eau sera retenue plus longtemps retardant ainsi le drainage. Par contre, si on a une formation de petits floccs uniformes et bien dispersés on peut s'attendre à un drainage plus rapide.

Le procédé de séparation de la phase liquide dans la partie humide de la machine à papier est toujours étudié. C'est probablement dû au fait que la structure du papier et la vitesse à laquelle il est fabriqué est en étroite relation avec la vitesse à laquelle l'eau doit être séparée de la suspension fibreuse.

Le papier est fabriqué par la séparation d'une phase liquide de plusieurs composés tels des fibres, matières colloïdales, matières dissoutes, solides inorganiques etc. formant une suspension fibreuse dispersée. L'eau est séparée en plusieurs étapes sur une table de formation. On retrouve 4 zones sur les machines à papier où l'eau est séparée:

- 1- La zone 1 est la zone de formation du papier. C'est la zone où la pâte quitte la caisse d'arrivée pour se retrouver sur la table de formation.
- 2- La 2^{ème} zone est la zone des caisses aspirantes à vide. Ce sont des séries de boîtes de succion qui aspirent l'eau.
- 3- Ensuite on retrouve les presses. La feuille passe à travers des rouleaux presseurs pour éliminer l'eau de la feuille.
- 4- La dernière étape est la section des sécheurs. Le principe d'évaporation est impliqué.

Lors de la formation de la feuille, les floccs, les fines et les fibres sont déposés aléatoirement sur le matelas fibreux. Ils tendent à suivre le courant de liquide à travers ce matelas. Ce liquide tend à se faufiler où la résistance est la plus faible.

Lorsqu'on étudie la façon ou le mécanisme par lequel l'eau est séparée pendant la formation de la feuille de papier, il semble important de porter attention aux interactions entre l'eau et les fibres. Comme on a vu précédemment, il y a une forte affinité entre l'eau et

et les fibres due à la polarité de l'eau et aux groupements hydroxyles à la surface des fibres de cellulose. On peut classer 3 types d'eau à la table de formation: l'eau libre est l'eau qui est contenue dans la feuille dans les espaces et les capillaires entre les fibres. Cette eau peut couler relativement sans difficulté à travers la feuille créant par gravitation ou par pression hydraulique une force appliquée au réseau fibreux. Le deuxième type est l'eau absorbée ou l'eau imbibée. Elle est retenue près de la surface de la cellulose par de faibles liens hydrogènes. Le dernier type est l'eau qui fait partie intégrante de la structure cristalline de la fibre.

Un des facteurs les plus importants concernant la vitesse de drainage est la résistance spécifique de filtration due au matelas fibreux. Plusieurs facteurs influencent cette résistance dont la différence de pression à travers la feuille en formation et la flexibilité des fibres dans la suspension fibreuse. Voici une liste de sept facteurs qui affectent la résistance au drainage [21]:

- 1- Indice d'égouttage;
- 2- Température de la suspension fibreuse;
- 3- Tensio-actifs;
- 4- Air entraîné
- 5- Contenu en charges;
- 6- Quantité de fines;
- 7- La chimie de surface des fibres.

Plus les fibres sont raffinées plus le drainage est lent. Pour la température, on peut augmenter la température pour diminuer la viscosité de l'eau libre. Les tensio-actifs contribuent à favoriser le drainage mais, en contrepartie, il y a diminution des liens inter fibre et ils tendent à former de la mousse. De petites bulles d'air peuvent venir se fixer à la surface des fibres et prendre l'espace libre dans le matelas fibreux ce qui nuit au drainage. Les charges peuvent se loger dans les espaces libres ce qui nuit au drainage. Les fines interagissent fortement avec l'eau ce qui facilite le gonflement. Finalement la chimie de surface des fibres dépend des agents de rétention, des sels et des coagulants qu'on utilise. On a un drainage plus ou moins rapide selon le type de chimie qu'on utilise.

2.8 Chimie colloïdale et chimie des surfaces

La chimie du bout humide est très étroitement liée à la chimie colloïdale et à la chimie de surface. Un système colloïdal est un système constitué d'une phase continue contenant une ou plusieurs phases discontinues. Généralement, dans le domaine des pâtes et papiers, la phase continue est l'eau. Les propriétés de surface de la phase discontinue sont très importantes. En fait, pour être colloïdale, il est essentiel que la phase discontinue soit très petite proportionnellement à la phase continue et encore, que la propriété de surface de la phase discontinue soit très fortement chargée. La dimension des particules d'un système colloïdal est de l'ordre de 0,01 et 2 μm de diamètre. Dans l'industrie papetière, on retrouve plusieurs additifs chimiques non fibreux ajoutés à la caisse d'arrivée qui sont dans le domaine colloïdal. Si on se réfère aux sections précédentes, on peut conclure que les fibres ne font pas partie du domaine colloïdal tandis que les fines ainsi que la plupart des charges le sont. Les forces attractives et répulsives entre les particules sont caractéristiques du domaine colloïdal. Elles dépendent des propriétés de surface et des fréquences de collision des particules. Ces forces peuvent être les suivantes :

1. Forces hydrodynamiques
2. Forces électrostatiques
3. Forces de Van der Waals

La suspension fibreuse à la caisse d'arrivée est un système composé d'une multitude de produits chimiques et de matières premières diverses qui ont des interactions plutôt complexe les uns avec les autres. On retrouve habituellement des charges électriques à la surface des particules en suspension dans l'eau. Comme nous l'avons constaté, les charges anioniques à la surface de la cellulose proviennent de la dissociation de groupements ioniques tels que les acides carboxyliques, les acides sulfoniques, les groupements phénoliques ou hydroxyles. Sous des conditions normales de fabrication de papier, ce sont les groupements carboxyliques et acides sulfoniques qui contribuent majoritairement aux charges de surface de la pâte. Les charges (pigments) quant à elles sont chargées négativement, positivement ou neutre en solution dans l'eau. Dans notre étude, le PCC est

étude, le PCC est chargé positivement, la zéolite négativement et le talc est généralement neutre en suspension dans l'eau.

Quand une surface chargée est immergée dans une solution contenant des ions, une double couche électrique se forme. Cette double couche est une balance de charges qui s'établit entre les charges fixes à la surface d'une particule et les autres ions mobiles en solution. Il en résulte un gradient de potentiel entre la surface de la particule et la solution environnante. La figure 2.5 [14] présente le positionnement des ions par rapport à la surface chargée et le potentiel à différentes distances de la surface. Les ions de charges opposées ou contre-ions sont attirés à la surface par des attractions électrostatiques ou des forces de Van der Waals. En fait, l'attraction électrostatique dépend directement de la charge de surface alors que les forces de Van der Waals dépendent de la nature chimique de la surface.

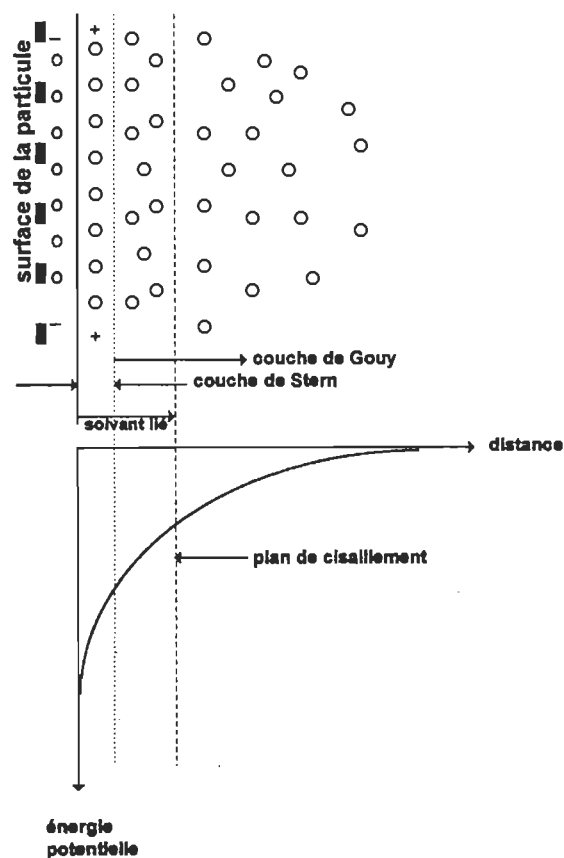


Figure 2.5 Représentation de la double couche

2.9 Interaction hydrodynamique

Des études portent sur les effets de l'agitation mécanique sur les mécanismes de floculation et de coagulation [35]. La théorie des interactions hydrodynamiques est relativement complexe et est basée sur des équations décrivant les fréquences de collision entre différentes particules. Nous n'entrerons pas en profondeur mais nous nous contenterons d'aborder le sujet. Cette théorie considère un facteur d'efficacité de collision et un autre qui est relatif aux dissociations des particules préalablement floculées.

Lorsque les forces colloïdales sont uniquement attractives (forces de Van der Waals entre autre), on doit s'attendre à une floculation ou une coagulation rapide [14]. Si on active l'agitation dans la caisse d'arrivée, les forces hydrodynamiques s'accroissent et le nombre de collisions efficaces passe par un maximum. C'est ce que nous avons expliqué plutôt lorsqu'on disait que l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'augmenter le nombre de collisions entre les particules et par conséquent, un trop grand cisaillement brisera les floccs préalablement formés [14].

Il faut s'assurer pour obtenir une efficacité de rétention maximale que l'agitation dans la caisse d'arrivée représente le maximum de collisions effectives charges-fibres. S'il y a répulsion électrostatique, il est bien entendu que le taux de collisions effectives diminue. Pour permettre à une collision d'être efficace, il suffit d'éliminer les forces de répulsions électrostatiques et de favoriser les forces attractives colloïdales et/ou diminuer la distance minimum d'approche en fixant des polymères à la surface des particules.

2.10 Mécanisme de rétention

Beaucoup de recherches ont été effectuées concernant les mécanismes fondamentaux d'agrégation de fines. Plusieurs modèles conceptuels ont été développés pour permettre aux papetiers de développer des stratégies d'optimisation dans le but d'améliorer la chimie humide.

2.10.1 Coagulation

Comme on a vu, c'est la neutralisation des charges qui mène à une diminution des forces de répulsion causant ainsi une forme d'agrégation.

2.10.1.1 Par neutralisation de charges

La coagulation par neutralisation de charges est un mécanisme assez simple en soit. Elle a comme but de diminuer la charge négative des particules par la compression de la double couche électronique. On ajoute un polyélectrolyte de bas poids moléculaire ce qui permet de diminuer la répulsion entre les particules et par conséquent, favorise les forces attractives de Van der Waals ce qui conduira à la coagulation. Pour obtenir une coagulation optimum on peut suivre le potentiel zêta de la solution jusqu'à ce qu'il atteigne 0.

Généralement, on obtiendra, lors de la fabrication du papier, des liaisons fibres-fibres peu solides. Les mécanismes de rétention et de drainage seront peu améliorés mais la formation de la feuille sera bonne. C'est le mécanisme impliqué lors de l'utilisation du sulfate d'aluminium (Alun) en milieu acide [14]. La figure 2.6 illustre ce mécanisme [14].

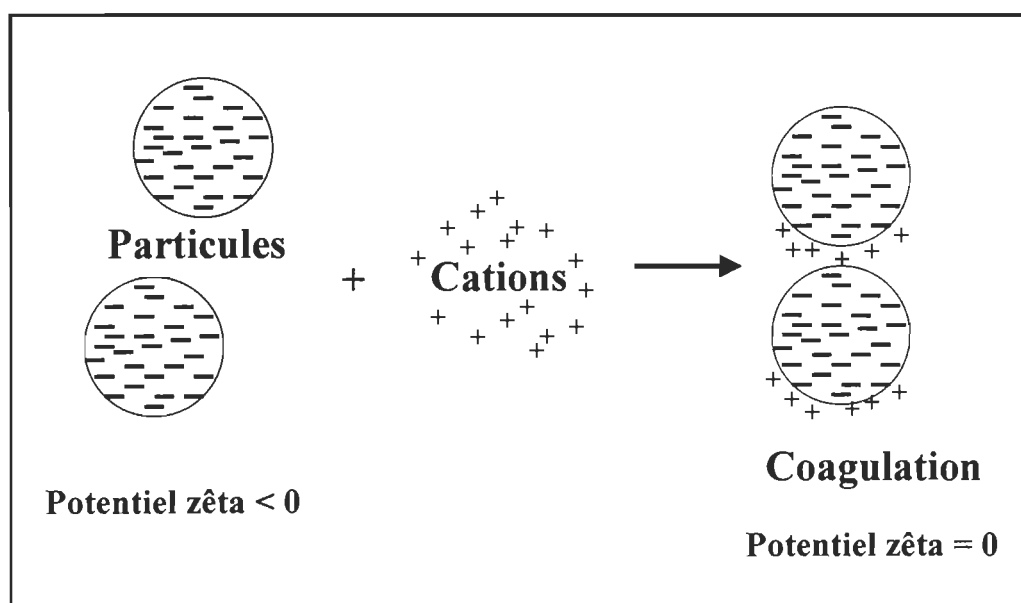


Figure 2.6 Coagulation par neutralisation de charge

2.10.1.2 Par adhérence en mosaïque

La coagulation par adhérence en mosaïque est illustrée à la figure 2.7 [14]. Ce mécanisme est la formation d'un site cationique à la surface de la fibre. Un polymère de haute densité de charge et de masse moléculaire moyenne s'adsorbe à la surface négative d'une fibre ce qui crée un changement de charge au site d'adsorption. Une agrégation se produit par attraction électrostatique entre les sites positifs et les sites négatifs des particules adjacentes. L'importance de l'attraction dépend de la densité de charge du polymère et de la quantité de surface couverte. Le maximum de coagulation est observé lorsque 50% de la surface est couverte par un polymère de poids moléculaire faible ou lorsque l'on observe un potentiel zêta égal à zéro.

Pour ce type de mécanisme le drainage et la formation sont assez satisfaisants. La rétention est assez faible. C'est le mécanisme qui est impliqué dans un système de rétention utilisant des polyamides-amines ou des polyéthylènes imines [14].

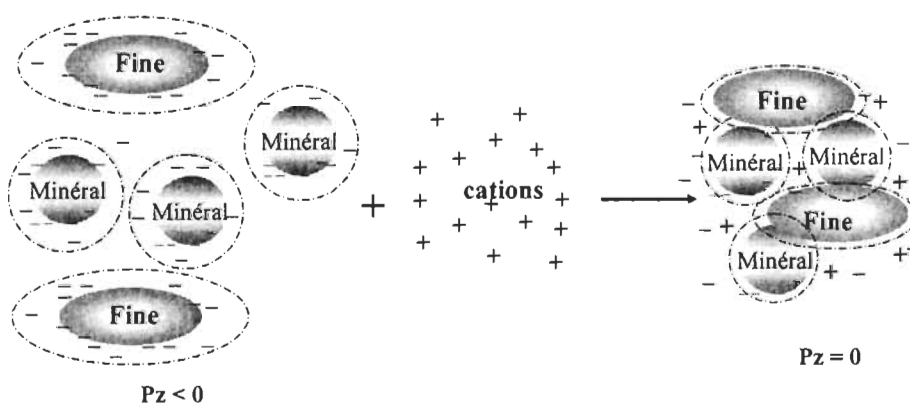


Figure 2.7 Coagulation par adhérence mosaïque

2.10.2 Flocculation

Nous avons vu jusqu'à présent les mécanismes de coagulation qui impliquaient l'utilisation de sels ou de polymères à faibles poids moléculaires avec une densité de charge élevée qui s'adsorbe à plat sur la surface des fibres. Nous allons maintenant nous

tourner vers les mécanismes impliquant des polymères de hauts poids moléculaires avec une faible densité de charge ou neutre.

2.10.2.1 Par pontage

Les polyélectrolytes comme le polyacrylamide à haut poids moléculaire (habituellement plus grand que 10^6) forment des floccs relativement forts. Ils s'adsorbent à la surface des particules laissant des boucles et des extrémités en-dehors de la double couche électronique permettant ainsi de former des ponts entre les particules à proximité. La distance minimale de floculation sera donc plus grande. La floculation par pontage est vraiment provoquée par les boucles et les extrémités qui créent des ponts entre les particules chargées. La force des floccs dépend du nombre de liens entre chaque particule. Cependant, lorsque l'agitation augmente, les forces de cisaillement deviennent trop grandes et les floccs se brisent.

Par conséquent le polymère se dégradera [21, 47] et la refloculation ne passera plus par un mécanisme de pontage mais par un mécanisme d'adhérence en mosaïque. De plus, une fois adsorbé à la surface de la particule, l'agent de rétention aura tendance à se restructurer et à s'aplanir à la surface de la particule; donc l'interaction par pontage diminue avec le temps et c'est pour cette raison qu'il faut l'ajouter au tout dernier instant, juste avant la caisse d'arrivée. La figure 2.8 nous présente le mécanisme [39].

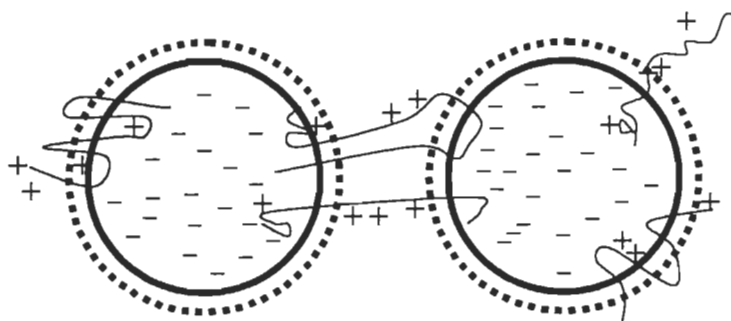


Figure 2.8 Floculation par pontage

La floculation par pontage permet d'obtenir une bonne rétention avec une formation et un drainage moyen [14].

2.10.2.2 Par système double

Un système double (figure 2.9) [14] est composé de deux polymères de charge opposée et de poids moléculaire moyen à élevé. Les polymères cationiques sont habituellement les polyéthylèneimines, les poly-DADMAC ou les amidons cationiques et les polymères anioniques utilisés sont les polyacrylamides anioniques. Habituellement, le polymère cationique est ajouté en premier et agglomère par floculation les fibres anioniques et les charges. Après une agitation rigoureuse, les floccs se brisent et se dispersent, l'ajout d'un polymère anionique permet de former de nouveaux ponts entre les fragments de floccs cationiques.

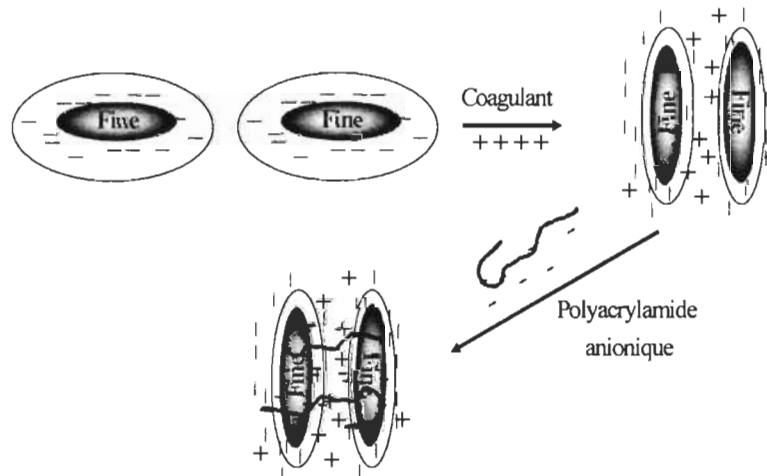


Figure 2.9 Floculation par système double

Ces systèmes permettent d'obtenir une très bonne rétention car les floccs formés sont plus résistants aux forces de cisaillement. Mais on obtient par contre une formation et un drainage moyen [14].

2.11 Microfloculation

Un système microparticulaire est habituellement composé d'un polymère cationique combiné à une particule anionique. Dans des applications normales, le polymère cationique est introduit en premier pour former, par pontage, des floccs avec les fibres et les charges. Ensuite on ajoute les microparticules pour refloculer les débris de floccs formés après une agitation vigoureuse.

La capacité de refloculation d'un système microparticulaire fut démontrée par Swerin [22] et par Lindstrom [23], ils concluent que les floccs produits seront petits, denses et forts à cause de la réversibilité de la floculation. La figure 2.10 présente ce mécanisme [24].

La rétention sera très élevée, le drainage très rapide et une formation uniforme avec un système de microparticules. Les premiers systèmes microparticulaires qu'on a vu apparaître sur le marché impliquaient l'utilisation de l'amidon cationique et de la silice colloïdale.

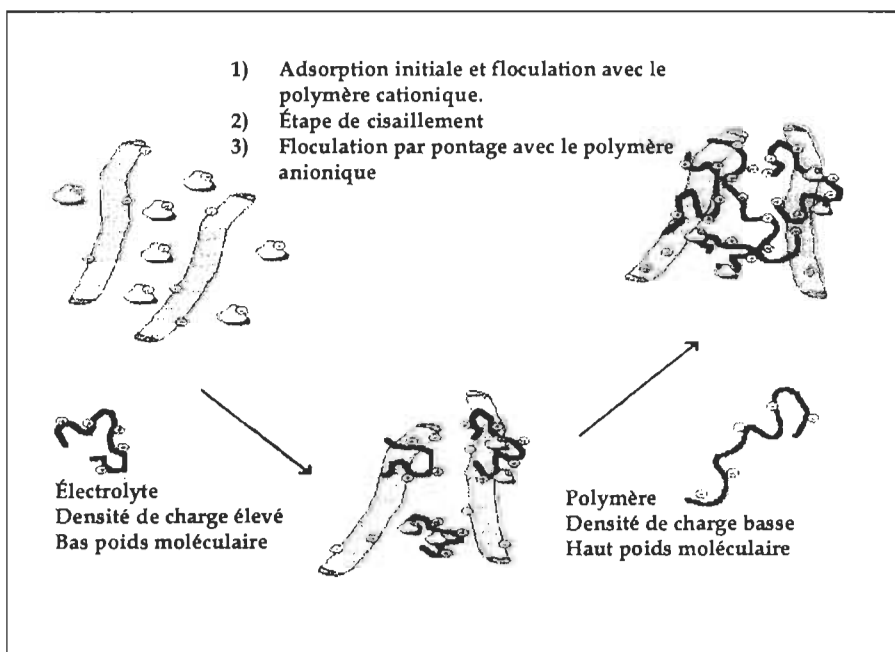


Figure 2.10 Mécanisme de la microfloculation

De nos jours, on peut utiliser une vaste gamme de silices colloïdales dont certaines peuvent être utilisées en combinaison avec un polyacrylamide cationique [2]. Le diamètre des particules de silice colloïdale est de l'ordre de 3-5 nanomètres et une surface spécifique de 500-900m²/g.

2.12 Zéolite

2.12.1 Histoire

Dans cette section nous étudierons la zéolite, sa structure, son importance et ses utilisations en industrie. L'histoire de la zéolite débuta en 1756 lorsqu'un minéralogiste suédois, le baron Axel Cronstedt, classifia la stilbite comme faisant partie d'une nouvelle classe de minéraux. Il remarqua qu'en faisant chauffer la stilbite, elle produisait de la vapeur. Il baptisa donc ce groupe les zéolites, qui est la concaténation de deux mots grecs : *zéo* et *lithos* qui signifient pierre qui bout [25]. Depuis ce temps beaucoup d'études ont été effectuées sur cette classe de matériaux.

Dans le milieu des années 1930 jusqu'aux années 1940, Barrer commença des travaux sur l'adsorption et la synthèse des zéolites. En 1948, il synthétisa les premières zéolites à partir de la mordenite. En 1954, Union Carbide utilisa la zéolite synthétique X comme catalyseur. La première application environnementale de la zéolite est survenue vers les années 1970. On utilisa la zéolite A dans les détergents en remplacement des phosphates. Au cours des années, on trouva plusieurs applications commerciales à la zéolites [26]:

- Dans l'industrie des détergents en remplacement des polyphosphates;
- Comme tamis moléculaire pour la séparation des hydrocarbures;
- Purificateur de gaz;
- Catalyseur;
- Agents de séchage;
- Contrôle du pH et de l'humidité des sols;
- Traitement des eaux usées.

2.12.2 La structure de la zéolite

Les zéolites sont des aluminosilicates poreux dont la formule générale est :



Où x et y sont des entiers et y/x est plus grand ou égal à 1, n est le nombre de valence du cation M et z est le nombre de molécule d'eau. L'unité de base de chaque zéolite est un tétraèdre formé de 4 oxygènes dont le centre est un atome soit de silicium $[SiO_4]^{4-}$ ou d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ (figure 2.11). Chaque tétraèdre silicium-oxygène est électriquement neutre lorsqu'il fait partie du réseau tridimensionnel car chaque O^{2-} est partagé entre deux tétraèdres. La substitution de $Si^{(4+)}$ par $Al^{(3+)}$ dans une telle structure crée un déséquilibre de charges. Pour maintenir la neutralité électrique, chaque tétraèdre $[AlO_4]$ nécessite d'être contrebalancé pour un ion métallique, le Na^+ dans le cas de la zéolite A.

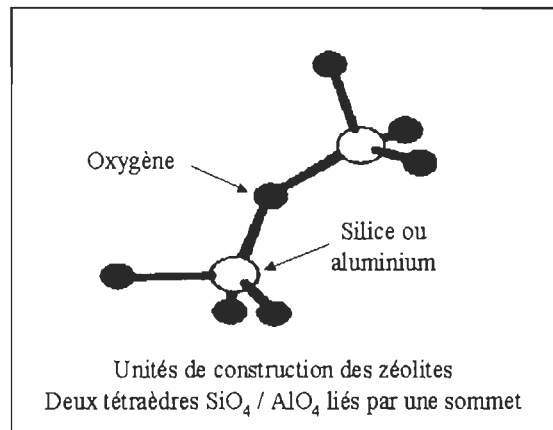
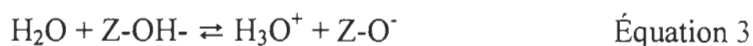


Figure 2.11 Unité TO_4 à gauche et à droite, deux TO_4 réunis par un atome d'oxygène.

La structure d'une zéolite consiste en un assemblage de plusieurs tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés ensemble par partage de sommets formant des ponts entre les atomes d'oxygène. La structure résultante forme un réseau tridimensionnel régulier contenant des pores de dimension moléculaire et dont seules les molécules de bonne dimension peuvent y pénétrer. Le rapport Si/Al influence les caractéristiques de la zéolite et permet ainsi de classi-

fier les différentes structures rencontrées. Un rapport Si/Al de 1 implique que les atomes de silice et d'aluminium alternent dans la structure. Le changement du rapport Si/Al dans une zéolite change la teneur en cation, donc moins il y a d'aluminium, moins il y a de possibilité d'échanger des cations. Les zéolites les plus riches en silicium sont hydrophobes et manifestent une certaine affinité pour les hydrocarbures. Dans le traitement de l'eau, le rapport doit être le plus petit possible afin d'obtenir des particules le moins hydrophobes possible.

Lorsque la zéolite est en suspension dans l'eau, la solution a un pH de 9-10. Dans ces conditions on remarque une réaction d'hydrolyse à la surface de la structure ce qui confère à la zéolite un caractère électronégatif :



2.12.3 Adsorption sur la zéolite

La surface externe de la zéolite est disponible pour l'adsorption de molécules de différentes formes. Les zéolites déshydratées ont des structures poreuses très ouvertes, donc une grande surface interne et elles peuvent adsorber de grandes quantités de substances autres que l'eau. L'adsorption sur la surface interne est possible seulement pour les molécules ayant une dimension assez petite pour passer par les pores. La surface externe représente à peu près 1% de la surface totale disponible [27]. Une zéolite a ainsi une capacité de tamisage très spécifique pouvant être exploitée pour la purification ou la séparation. Pour la zéolite A l'ouverture des pores est limitée par un cycle à 8 de diamètre 410 pm (beaucoup plus petit que le diamètre interne des cavités, 1140 pm) et elle peut admettre les molécule de méthane et elle exclut une molécule de benzène, plus grande. Les atomes sont caractérisés par leur rayon de van der Waals.

La déshydratation des zéolites utilisées comme tamis moléculaires n'entraîne pas de changement significatif de la structure, bien que les cations se déplacent vers des sites de coordination plus bas. Après déshydratation la zéolite A est remarquablement stable thermiquement, elle ne se décompose pas avant 700°C [28].

Une caractéristique intéressante de la zéolite est qu'on peut ajuster l'ouverture des pores pour permettre l'adsorption spécifique d'une molécule. Une méthode consiste à changer le cation. On peut ainsi modifier la zéolite A afin de séparer des alcanes à chaîne linéaire et des hydrocarbures cycliques et ramifiés. Si les ions Na^+ sont remplacés par des ions Ca^{2+} , l'ouverture effective s'agrandit. Le remplacement d'environ un tiers des ions Na^+ par des ions Ca^{2+} permet l'adsorption de beaucoup d'alcanes linéaires.

2.12.4 L'utilisation de la zéolite en pâtes et papier.

Depuis le début des années 1990, beaucoup de travaux portent sur l'utilisation de la zéolite dans les domaines du blanchiment, du désencrage et du traitement des effluents. Rodriguez et al. [29] ont utilisé la zéolite comme charge dans la fabrication de feuille de laboratoire (40 g/m^2) avec une haute teneur en pâte de bagasse (80% bagasse et 20% de kraft de conifère). Ils ont réussi à obtenir un bon niveau d'opacité avec une basse teneur en charges, ce qui réduit l'influence négative sur la résistance du papier par rapport à l'utilisation des charges traditionnelles (carbonate de calcium et kaolin). En effet ils ont atteint des gains d'opacité de l'ordre de 6 à 12 % plus élevés et sans trop affecter les propriétés mécaniques du papier. On remarque la même chose pour la rétention soit des gains de 6-12% par rapport aux charges conventionnelles.

On trouve aussi des applications pour la zéolite en blanchiment des pâtes. On tend à utiliser la zéolite comme agent séquestrant et agent stabilisant du peroxyde [30]. En désencrage, les propriétés abrasives [31] et d'adsorption de la zéolite sont mises à contribution [32].

Des gens ont utilisé la zéolite comme microparticule pour favoriser la floculation des matières en suspension et colloïdales lors du traitement d'une eau de désencrage par flottation à air dissous [34]. Les résultats obtenus ne semblent pas très concluants à première vue pour ce type de procédés. À la lumière des ouvrages consultés, nous croyons que la zéolite, par sa grande propriété d'adsorption, l'uniformité dans sa structure, sa blancheur

et sa grande maniabilité pourrait offrir une alternative intéressante pour la modification de la chimie humide et le traitement de l'eau blanche.

Chapitre 3 - Méthodes expérimentales

3.1 Matières premières

3.1.1 Pâte

Deux types de pâtes ont été utilisés pour étudier notre système. Premièrement une pâte de type PCTM blanchie de bois mou provenant de l'usine Donohue de Matane. Le tableau 3.1 illustre les caractéristiques de cette pâte.

Tableau 3.1 Caractéristiques de la pâte PCTM

Fines	33,2 %
Indice d'égouttage	82 mL
Opacité	89 %
Blancheur	72 % ISO

La pâte de type PTM provient de l'usine Abitibi-Consolidated de Beaupré. Elle est composée de 80% de bois mou et 20% bois dur.

Tableau 3.2 Caractéristique de la pâte PTM

Fines	22,6 %
Indice d'égouttage	114 mL
Blancheur	60% ISO

3.1.2 L'eau utilisée

Deux types d'eau ont été utilisés pour nos expérimentations soit de l'eau du robinet ou une eau de désencrage. L'eau de désencrage industrielle utilisée provenait de l'usine Cascades CMD de Cap-de-la-Madeleine. Cette usine produit une pâte désencrée et possède une unité de traitement Poséidon pour la recirculation des eaux. Avant l'entrée du système de traitement, une boucle acide et une boucle alcaline se rencontrent au point d'injection de l'air dissous. L'eau utilisée provient de la boucle acide car la boucle alcaline contenait déjà des flocculants.

3.1.3 Zéolite

Au cours du projet, nous avons fait l'étude de la zéolite de type A, provenant de la compagnie PQ Corporation. Le tableau 3.3 nous présente les principales caractéristiques de la zéolite.

Tableau 3.3 Propriétés de la zéolite de type A

Propriété	Caractéristique
Couleur	Blanche (95% ISO)
Composition	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$
Structure cristalline	Cubique
Surface spécifique	720 – 900 m ² /g
Suspension aqueuse	Alcaline (8-9)
Masse volumique	0,40 – 0,48 g/cm ³
Diamètre de la zéolite	3 – 5 µm
Diamètre de la supercage	4,2 Å

3.1.4 Polyacrylamide

Le polyacrylamide cationique que nous avons utilisé est un Percol 292 de la compagnie Allied Colloid dont le poids moléculaire se situe près de 3×10^6 . Le Percol 292 est un copolymère d'acrylate quaternaire et d'un acrylamide. La figure 3.1 présente le lien entre le polyacrylamide et la fibre.

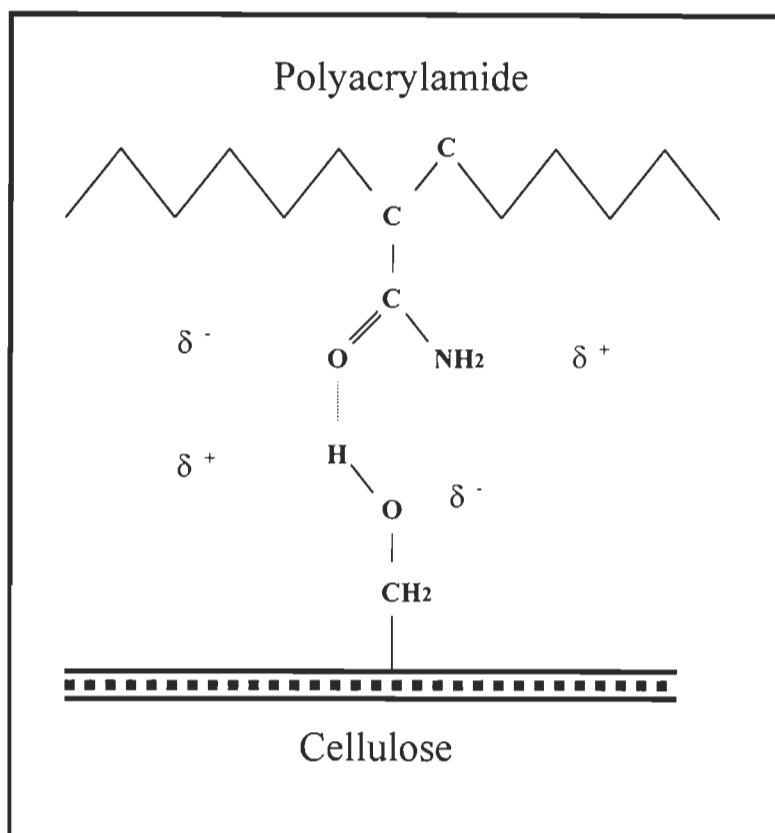


Figure 3.1 Interaction entre le polyacrylamide et la fibre

3.1.5 Pigments

Trois types de charges ont été utilisés dans notre projet. Nous avons fait une étude comparative sur l'efficacité, lors de la rétention, du talc, du carbonate de calcium précipité et de la zéolite. Le talc (hydrous magnesium silicate Mistrofil SR971125) provenait de la compagnie Luzenac America, tandis que le carbonate de calcium précipité est un Albarcar HO de la compagnie Specialty Minerals Inc.

3.1.6 Coagulants

Nous avons évalué l'efficacité de trois coagulants, l'un provenant de la compagnie LPM technologie (LPM 1065) et les deux autres de la compagnie BASF (SKA et le 971L). Le LPM 1065 est un coagulant organique de type polyamine à très haut poids moléculaire (haute viscosité) à une concentration de 50% en solide. Le SKA est un coagulant organique de type polyéthylène imine à une concentration de 20% en solide. Finalement, le 971L est une version modifiée d'un polyéthylèneimine.

3.1.7 Micro-particules

Le BMA-780 est un polysilicate de sodium anionique gracieuseté de la compagnie Eka chemicals.

3.2 Méthodologies

La figure 3.2 illustre le schéma de notre séquence expérimentale.

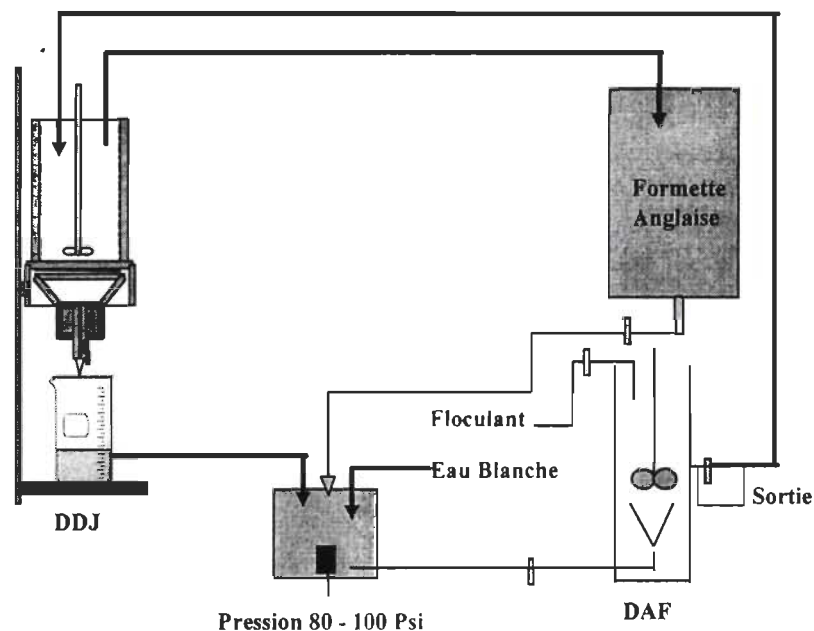
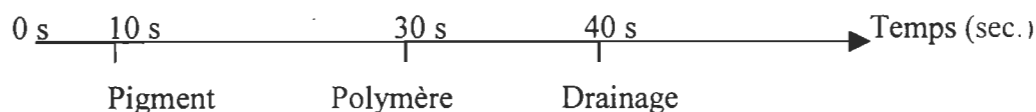


Figure 3.2 Schéma de la séquence expérimentale

3.2.1 Rétention par jarre à drainage dynamique

La quantité de fines présente dans la suspension de pâte se détermine par la différence entre la matière qui est retenue par le tamis et la matière totale dans l'échantillon de départ. Pour la mesure du pourcentage de fines, on dilue la pâte pour avoir une consistance de 0,1%, on prend 500 mL de cette pâte que l'on met dans la jarre. L'agitateur est ajusté à 750 rpm, après quelques secondes on ouvre l'orifice et le drainage sur un tamis de 200 mesh débute. Lorsqu'il n'y a plus de débit, on ferme l'orifice et on ajoute 500 mL de solution nettoyante. Cette solution contient un alkylalcool de polyoxyéthylène, un tensio-actif et du carbonate de sodium qui augmente le pH et crée ainsi un environnement avec un maximum de dispersion. Cette suspension est prête pour le drainage. On répète la procédure 3 autres fois ou jusqu'à ce que le filtrat soit clair. On récupère ensuite les fibres qui sont demeurées sur le tamis, on les lave et on les filtre sur un papier, on laisse sécher et on pèse. On peut alors déterminer la quantité de fines dans la pâte.

Le test de rétention dynamique est utile pour mesurer le degré de rétention colloïdale entre les fibres, les fines et les pigments dans un système indépendamment de la formation du matelas fibreux. Le degré de rétention à haute turbulence donne des indications sur la performance ou l'efficacité d'un additif dans le système. Il permet d'évaluer différents additifs seuls ou en combinaison, différents types de pâte avant de procéder aux essais sur les machines. La méthode à suivre pour mesurer la rétention est de prendre un échantillon de 500 mL de pâte à 0,5% de consistance et la mettre dans la jarre. Ensuite nous avons établi une séquence pour l'ajout de nos additifs. Dans la section résultats et discussion, je présenterai la séquence comme suit :



Donc dans l'exemple précédent, j'ouvre l'orifice après 40 secondes, et je conserve le premier 100 mL d'eau blanche pour mesurer la rétention des fines et de pigments. Voici

un exemple de calcul de rétention des fines et des pigments pour mes expérimentations [20]. Dans une jarre qui contient 500 mL de pâte d'une consistance de 0.55%. Le pourcentage de fines est de 37.2% . Donc :

$$T_s = 500g \times 0.55\%/100 = 2,75 \text{ g}$$

T_s = quantité de matière fibreuse dans le 500 mL de pâte.

On détermine la quantité de fines dans le 500 ml de pâte (T_f):

$$T_f = T_s \times 37.2\%/100 = 1.023 \text{ g}$$

Si on ajoute 40% de charges par rapport au poids sec de pâte : $40\% \times T_s$

$$T_c = (40\%/100) \times 2.75 = 1.1 \text{ g}$$

On détermine par la suite le poids de l'échantillon de 100 mL d'eau blanche (eau à la sortie de l'orifice.) : 107.2 g

La quantité de fines présente dans l'échantillon de 100 mL est déterminé par gravimétrie (filtré sur papier filtre puis sécher jusqu'à siccité) : 156 mg

Ce 156 mg de fines et de pigments est obtenu dans 107.2 g d'eau blanche (en tenant compte que 1 g d'eau = 1 mL d'eau) donc si on rapporte ce contenu pour 500 g de pâte du début:

$$T_1 = 156mg \times 500g/107.2 \text{ g} = 728 \text{ mg}$$

Le pourcentage de rétention de fines et de pigments est obtenu à partir de cette équation :

$$\% \text{ rétention} = (((T_f + T_c) - T_1)/(T_f + T_c)) \times 100$$

$$\% \text{ de rétention} = (((1.023g + 1.1g) - 0.728g)/(1.023g + 1.1g)) \times 100 = 65.7\%$$

Pour la détermination de mes résultats de rétention (de fines et de pigments) de premier cycle, je me suis basé sur cette méthode de calcul.

3.2.2 Flottation par air dissous

Un traitement physico-chimique a été effectué sur notre eau de désencrage. Nous avons utilisé la technique de flottation par air dissous pour séparer la phase en suspension et la phase liquide de notre eau industrielle. La méthode classique de flottation par air dissous est employée industriellement pour la clarification de l'eau blanche provenant du circuit secondaire de la machine à papier. On utilise cette méthode dans les procédés de désencrage [33]. Le système de flottation utilisé (figure 3.3) consiste en un montage comprenant une cellule dans laquelle on dissout l'air dans l'eau à une pression de 80 psi, un cylindre gradué de 2L qui sert d'unité de flottation et un tube en verre fritté pour la dispersion du gaz.

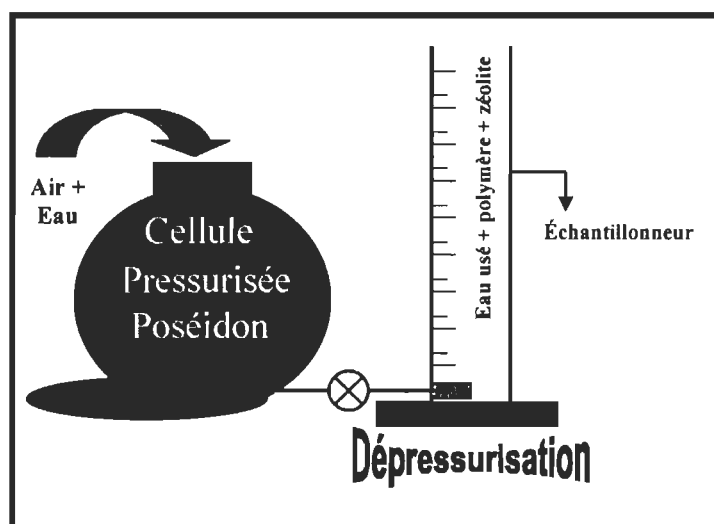


Figure 3.3 Le système flottation par air dissous

Le principe est que l'eau contient de l'air dissous à 80 psi, lorsque qu'on ouvre la valve entre la cellule sous pression et le cylindre gradué, l'eau passe à la pression atmosphérique ce qui a pour effet de produire des microbulles d'air (40-70 μm) qui vont, avec les floccs formés, augmenter la flottation. Je n'entrerai pas plus en profondeur dans la théorie de la flottation par air dissous, c'est une technique qui nous a permis d'obtenir une eau de désencrage clarifiée seulement.

L'essai consiste en un traitement en cuvée (batch) de 1500 mL d'eau industrielle. Nous prenons un volume de 1500 mL d'eau à traiter à laquelle on ajoute 3 mL (concentration 1%) de flocculant MX-40 de la compagnie Cytec Industries que nous mélangeons dans un récipient de 2 litres. Après 20 secondes d'agitation [34], on transfère l'échantillon dans l'unité de flottation. On ouvre la valve pour laisser entrer 3 x 100 mL d'eau sous pression. Lorsque le phénomène de flottation est terminé, on récupère l'eau clarifiée. L'eau peut être alors utilisée comme eau de dilution dans notre système de rétention. Le tableau 3.4 présente les caractéristiques de l'eau de désencrage avant et après le traitement avec la FAD.

Tableau 3.4 Caractéristiques de l'eau de désencrage

	Solides Dissous	Matières en Suspension	Demande Cationique
	mg/L	mg/L	µéq/L
Avant FAD	4942	1471	233
Après FAD	4106	55	166

3.2.3 Demande cationique

La détermination de la demande cationique a été effectuée avec un analyseur de charge électrocinétique de modèle ECA 2000P de la compagnie Chemtrac Systems inc. On prélève 25 mL d'eau blanche et on complète à 200 mL avec de l'eau déminéralisée. On mesure le potentiel de flux puis on titre avec un polymère cationique (Dadmac 0,05N) jusqu'à ce que le potentiel de flux soit égal à zéro. Pour le dosage, nous avons utilisé un doseur automatique Metrohom modèle 665-Dosimat. À partir du volume de polymère, nous avons calculé la demande cationique.

3.2.4 Tests environnementaux

Nous avons effectué certains tests environnementaux pour caractériser les eaux blanches avant et après traitement. Les tests les plus importants pour notre projet sont : la mesure des matières en suspension et les solides dissous. La méthode utilisée pour la détermination des matières en suspension et des solides dissous était la méthode H.1 de l'ATPPC.

3.2.5 Analyse d'image

Un analyseur d'image Ulimage/24 version 2.1.1 de Graftek sur une plateforme Macintosh couplé avec un microscope optique est utilisé pour estimer la taille des floccs formés dans la cellule à drainage dynamique. La résolution minimale du microscope se situe à environ un micron. La distribution de la taille des floccs a été effectuée sur 2 lamelles en prenant 15 champs de lecture sur chaque lamelle. Pour déterminer la distribution, nous avons soutiré de la jarre à drainage un échantillon lors de nos expérimentations. Les échantillons ont été préparés selon la méthode suivante :

- 1) Soutirer un échantillon à l'aide d'une micro-pipette avant d'ouvrir l'orifice de la jarre;
- 2) Déposer deux gouttes de la suspension sur la lamelle;
- 3) Sécher la suspension sur une plaque chauffante;
- 4) Mesurer la taille des floccs à l'aide de l'analyseur d'image.

Cette méthode ne nous permet pas de savoir comment se comporte les floccs lors de la phase séchage. Nous avons donc poser l'hypothèse que le séchage réduit la taille des floccs de la même façon pour tous nos échantillons. Nous sommes très conscient que cette méthode comporte des lacunes et qu'il existe des méthodes plus efficaces. Notre méthode mesure la taille des floccs de façon statique alors que d'autres méthodes le permettent de façon dynamique.

3.2.6 Propriétés physiques et mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur des feuilles de papier fabriquées conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de l'ATPPC. Les mesures de blancheur et d'opacité ont été effectuées selon les méthodes d'essais normalisées E.1 et E.2 de l'ATPPC.

Chapitre 4 - Résultats et discussions

La chimie du bout humide semble souvent un casse-tête pour les papetiers. C'est une chimie très complexe qui fait intervenir plusieurs phénomènes physiques et chimiques. La rétention des fines et des pigments sur le matelas fibreux a un impact important tant au niveau économique qu'au niveau environnemental. Mais une bonne rétention n'implique pas nécessairement un bon drainage ou une bonne formation du papier.

Bien comprendre les interactions physico-chimiques entre une eau traitée ou non et la suspension fibreuse pendant la dilution dans la partie humide de la machine est la clef pour stabiliser cette chimie. Les sections suivantes présentent les résultats de notre étude sur un système de rétention utilisant la zéolite comme pigment poreux.

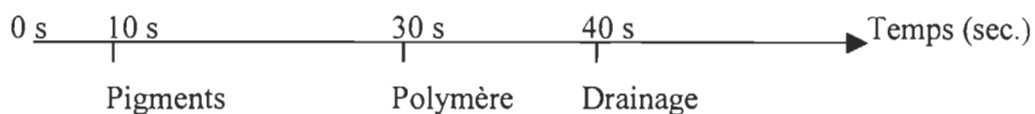
4.1 Étude des paramètres expérimentaux

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de la rétention. Le type de procédé de mise en pâte, le blanchiment, la turbulence ou l'agitation dans la caisse d'arrivée, l'utilisation de flocculants et/ou de coagulants et/ou de microparticules, le taux de recirculation de l'eau blanche, le pH, et la température sont quelques-uns des paramètres importants à maîtriser pour bien comprendre le comportement de la chimie du bout humide. Les résultats expérimentaux ont été obtenus à une température ambiante entre 20-22°C à un pH neutre (entre 6,5 et 7,5).

Notre expérimentation a porté sur deux types de pâtes, une pâte chimiothermomécanique (PCTM) et une pâte thermomécanique (PTM). Nous avons effectué les expérimentations sur trois types de pigments : le talc qui est un silicate de magnésium, le carbonate de calcium précipité (PCC) et la zéolite qui est un alumino silicate. Nous avons utilisé comme flocculant un polyacrylamide cationique à haut poids moléculaire avec une faible densité de charges. Ce type de flocculant est faiblement absorbé sur le PCC [35]. Des études [14, 35] ont montré que le duo Polyacrylamide (PAA) cationique et PCC en présence d'une grande quantité de substances dissoutes et colloïdales (SDC) pouvait être

colloïdales (SDC) pouvait être stable. Les pâtes que nous avons utilisées contiennent une grande quantité de SDC. Nous avons supposé que l'utilisation d'un flocculant ayant une forte densité de charge pouvait agir en priorité sur les SDC au détriment du mécanisme de floculation.

Pour l'étude des paramètres expérimentaux nous avons utilisé la séquence suivante :



4.1.1 La pâte chimicothermomécanique

La pâte chimicothermomécanique (PCTM) contient 33,2% de fines. La figure 4.1 présente les résultats pour une variation de la quantité de flocculant dans le système de rétention. À la section 3.2.1, on retrouve l'exemple de calcul de la rétention première passe que nous a servi pour présenter nos résultats.

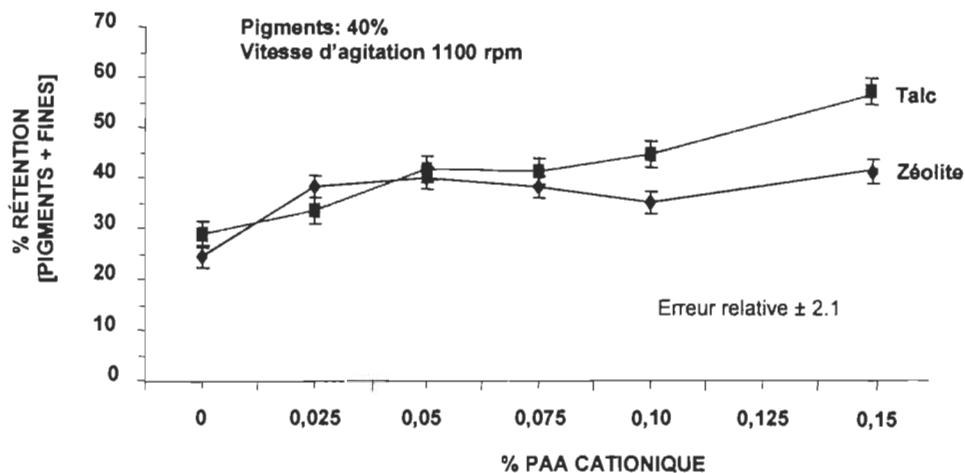


Figure 4.1 Influence du pourcentage de PAA sur la rétention pour la PCTM

Pour cette série d'expérimentation, la vitesse d'agitation a été fixée à 1100 rpm avec 40% de pigments. On remarque que la rétention croît avec la quantité de flocculant ajouté

au système pour le talc alors qu'on note sensiblement la même rétention pour la zéolite entre 0,02% et 0,15 % de PAA. Si on tient compte de l'erreur expérimentale, les deux systèmes se comportent similairement aux faibles concentrations de PAA. La figure 4.2 montre l'influence de la vitesse sur la rétention. L'expérimentation a été effectuée avec l'ajout de 0,15% de PAA cationique et 40% de pigments.

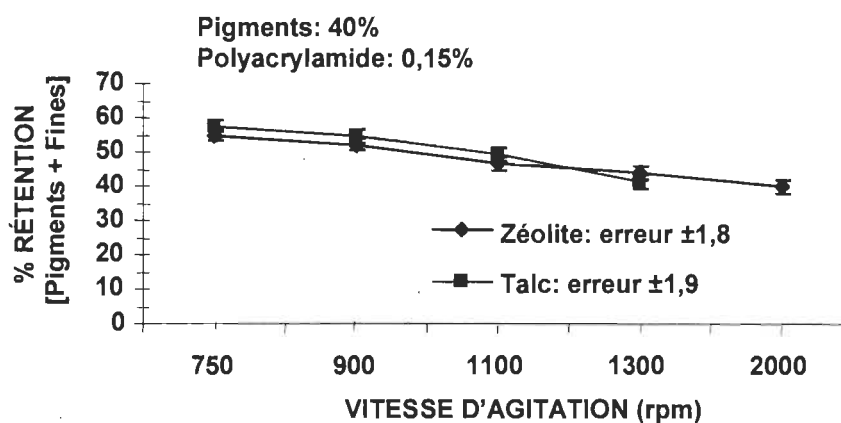


Figure 4.2 Rétention en fonction de la vitesse d'agitation pour la PCTM.

L'augmentation de la vitesse a un effet néfaste sur la rétention. En augmentant l'agitation, les forces de friction et de cisaillement causent la fragmentation des floccs et qui par conséquent passent plus facilement à travers la toile. Compte tenu du caractère inerte du talc [36], nous prévoyons que la zéolite obtiendrait une meilleure efficacité que le talc, ce qui n'est évidemment pas le cas. Pour accroître l'efficacité de la zéolite, nous avons modifié celle-ci en fixant à sa surface le chlorure de polyaluminium (PAC). Il sert à neutraliser les déchets anioniques afin de permettre une meilleure efficacité du floculant sur la rétention des fines et des charges.

La figure 4.3 présente les résultats pour l'utilisation de la zéolite modifiée dans le système. Nous avons utilisé 40% de pigments au total tout en faisant varier la quantité de zéolite modifiée. Voici à titre d'exemple deux systèmes que nous avons utilisé : 5% zéolite modifiée et 35% zéolite ou talc, 10% zéolite modifiée et 30% zéolite ou talc.

On remarque une augmentation de près de 15% de la rétention lorsqu'on utilise 20% de zéolite modifiée et 20% de zéolite non modifiée pour un total de 40% de pigments au total. Tandis que pour le talc, nous n'obtenons pas de gain majeur de rétention ce qui confirme notre hypothèse de départ, qui suppose que l'efficacité du coagulant fixé à la surface de la zéolite servira à neutraliser les déchets anioniques laissant le PAA libre de flocculer avec la zéolite et les fines.

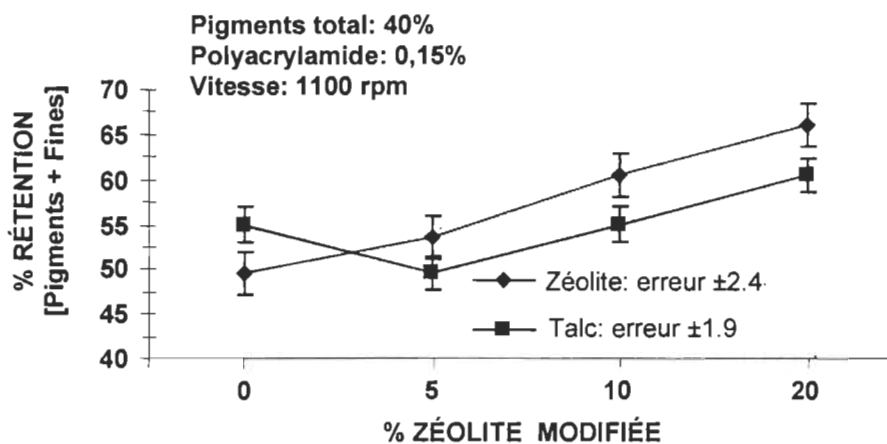


Figure 4.3 Rétention en fonction de la quantité de zéolite modifiée ajoutée

Pour le système de rétention utilisant le talc, on se retrouve avec une chimie à plusieurs composantes : fines, déchets anioniques, talc, zéolite, coagulant et flocculant, il est donc difficile d'expliquer sans approfondissement les mécanismes impliqués.

4.1.2 La pâte thermomécanique

La pâte thermomécanique utilisée contient 22,6% de fines. La figure 4.4 présente les résultats obtenus pour la rétention des fines et des pigments en fonction de la quantité de flocculant ajoutée. Les essais de rétention ont été effectués pour 40% de pigments à une vitesse de 1100 rpm.

On remarque un gain de rétention (fines + pigments) de 30% pour la zéolite lorsqu'on ajoute 0,15% de PAA comparativement à 0,05%. L'efficacité de la zéolite sur la rétention est 30% supérieur sur une PTM que sur une PCTM pour 0,15% de PAA, 40% de

de pigments et 1100 rpm. On remarque, que dans les mêmes conditions, que le talc perd de son efficacité sur une pâte thermomécanique, la perte de rétention est plus de 30%. La différence majeure entre les deux types de pâtes est que la PTM contient moins de fines et beaucoup plus de groupements carboxyliques que la PCTM. On retrouve aussi sur la PCTM des groupements sulfonates provenant du traitement chimique de mise en pâte. Les travaux futurs devraient porter sur l'affinité de la zéolite envers les différents groupes fonctionnels à la surface des fibres.

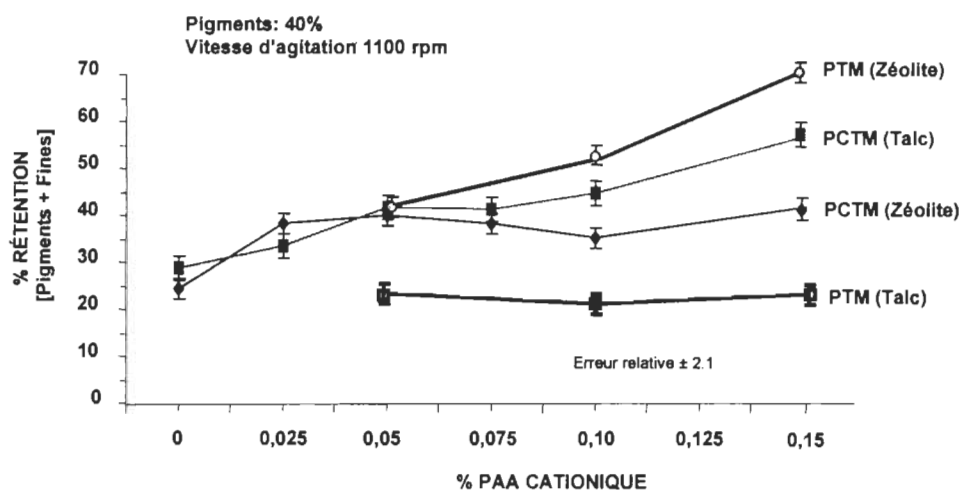


Figure 4.4 Effet du pourcentage de PAA sur la rétention pour la PTM

La figure 4.5 montre l'efficacité de la zéolite modifiée sur la pâte thermomécanique.

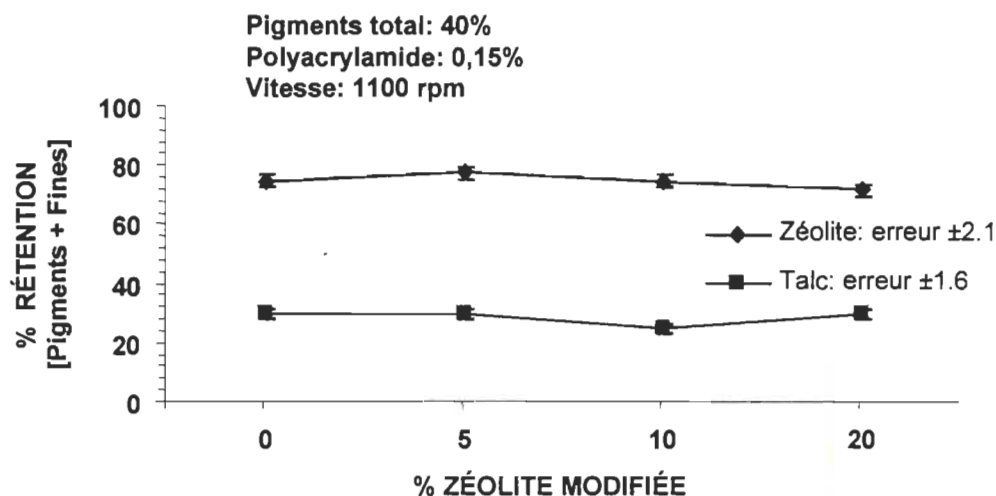


Figure 4.5 Influence de la zéolite modifiée sur la rétention pour une PTM

Comme pour la pâte chimiothermomécanique nous avons utilisé une quantité totale de 40% de pigments, c'est à dire 5% de zéolite modifiée et 35% de zéolite non modifiée. La concentration de PAA fut maintenue à 0,15%. On remarque que pour la pâte thermomécanique il n'y a aucun gain de rétention pour les deux systèmes.

La figure 4.6 présente l'influence de la vitesse sur la rétention des fines et des pigments pour la pâte thermomécanique.

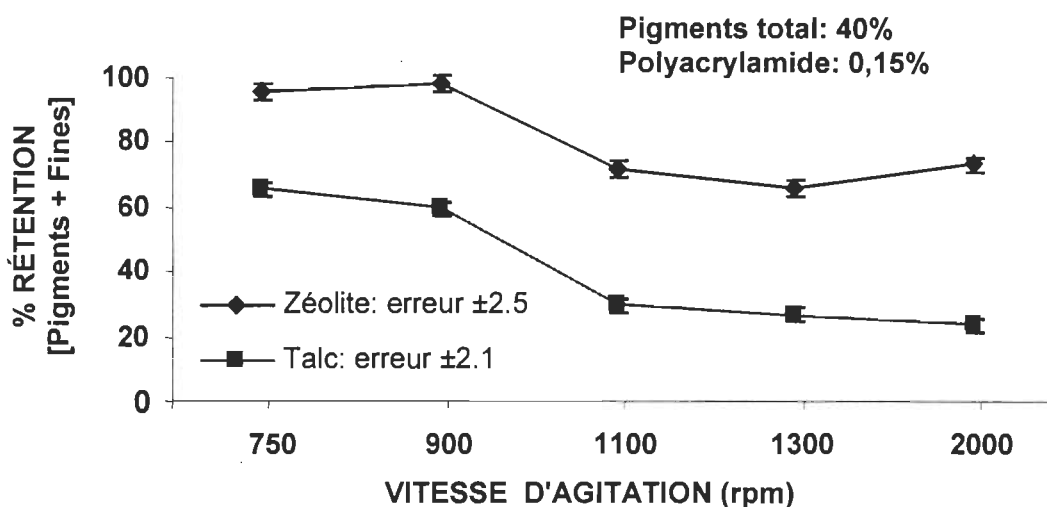


Figure 4.6 Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention pour une PTM

Avec les résultats obtenus, nous pouvons constater une chute importante de la rétention entre 25% et 30% pour les deux systèmes de rétention après 900 rpm.

En conclusion, on constate que l'efficacité de rétention de la zéolite est supérieure pour un pâte thermomécanique comparativement à une PCTM, soit près de 30%. De plus l'utilisation de la zéolite modifiée permet d'obtenir un gain de rétention de l'ordre de 15% pour la pâte thermomécanique. L'augmentation de la quantité de PAA a un effet bénéfique sur la rétention de la zéolite pour une PTM. Par contre, on observe une diminution de la rétention avec l'augmentation de la vitesse, la rétention chute de 25% entre 900 rpm et 1100 rpm.

4.2 Fermeture des circuits

La figure 4.7 présente l'efficacité de rétention après un deuxième cycle (recirculation). Nous avons déterminé la rétention (cycle 1) des fines et des pigments sur une pâte thermomécanique diluée avec de l'eau fraîche, par la suite, nous avons récupéré l'eau blanche pour diluer la pâte qui sert à déterminer la rétention après un 2^{ème} cycle.

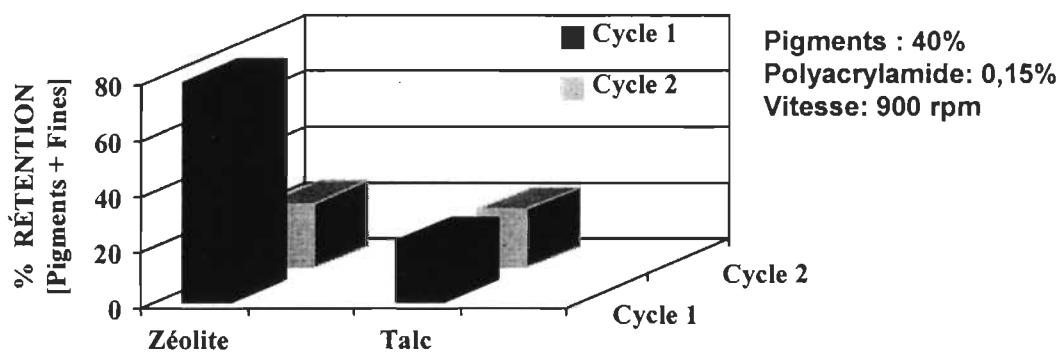


Figure 4.7 Efficacité de la rétention après un 2^{ème} cycle

On remarque une chute marquée (55%) de la rétention pour le système utilisant la zéolite. C'est un phénomène auquel on s'attendait car la pâte utilisée pour le deuxième cycle est fabriquée à partir de l'eau blanche du premier cycle. L'eau blanche du premier cycle contenant déjà des fines et des pigments, la quantité de substances colloïdales dans la suspension fibreuse de deuxième cycle est par conséquent supérieure au premier cycle. Suite à ces résultats, nous avons évalué l'effet de la recirculation de l'eau blanche sur la rétention des fines et des charges. Contrairement à l'expérimentation précédente, nous avons utilisé une plus grande quantité de PAA dans le système car nous supposons qu'une bonne quantité de flocculant est consommée par les déchets anioniques lors de la recirculation de l'eau.

C'est bien connu que des matières dissoutes, des substances colloïdales et des résidus anioniques sont libérés du bois ou générés lors de la mise en pâte et du blanchiment. Ces diverses matières s'accumulent dans le circuit d'eau blanche de l'usine [37, 38]. La réduction de la consommation d'eau fraîche dans les usines de pâtes mécaniques au cours

des dernières années a pour effet d'accroître la concentration en matières colloïdales et dissoutes de l'eau de procédé.

Pour évaluer les effets de la recirculation de l'eau blanche sur notre système de rétention des fines et des pigments (zéolite et PCC), nous avons remplacé le talc par du PCC car il possède une blancheur plus élevée et une structure plus petite. Cette substitution nous permet d'avoir un pigment de dimension et de blancheur équivalente à celle de la zéolite.

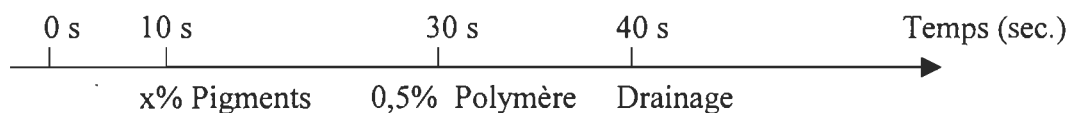
Les essais de recirculation ont été effectués sur la pâte thermomécanique à une vitesse d'agitation dans la jarre de 900 rpm, à un pH de 7,5 et à une température ambiante de 22°C.

Les études de Gibbs et al. [43] ont démontrées que la température entre 22°C et 50°C n'avait que peu d'influence sur la rétention (pH = 7,5, 15% SBK, 85% PTMB, consistance 0,5%, 20% PCC et 0,2% PAA). Ils observèrent une diminution d'environ 4% de la rétention lorsque la température passe de 22°C à 50°C en milieu alcalin. L'efficacité de notre système a été évaluée sur deux types d'eau de dilution : une eau fraîche et une eau de désencrage clarifiée.

4.2.1 Recirculation

4.2.1.1 Avec eau fraîche comme eau de dilution

La figure 4.8 présente les résultats sur l'effet de la quantité de zéolite sur la recirculation de l'eau blanche. La quantité de pigment ajouté industriellement dans la suspension fibreuse se situe entre 5% et 40%. Nous avons donc évalué la rétention pour l'utilisation de 10%, 20% et 40% de zéolite.



Le premier cycle représente la mesure de la rétention sur une pâte qui a été diluée avec de l'eau fraîche. Une quantité d'eau blanche récupérée sert à déterminer le pourcentage

de rétention et l'eau résiduelle sert comme eau de dilution pour déterminer le pourcentage de rétention de deuxième cycle et ainsi de suite. La quantité de pigment ajouté lors de la première recirculation n'a pas vraiment d'influence sur la rétention. On observe une rétention au-dessus de 90% en utilisant la zéolite dans le premier cycle. Si on compare avec l'utilisation du flocculant seulement, on augmente la rétention de 26% avec l'ajout de 20% de zéolite. Pour le 2^{ème} cycle, on observe toujours un bon niveau de rétention surtout pour l'ajout de 20% de zéolite. Le niveau de rétention (86%) obtenu représente un gain de 15% par rapport au système PAA-pâte seulement. L'utilisation de la zéolite permet d'obtenir une rétention supérieure de 11% par rapport à un système flocculant et pâte après le 3^{ème} cycle de recirculation.

La figure 4.9 représente la performance de la zéolite avec un système utilisant un pigment employé industriellement le PCC. Les deux pigments se comportent différemment en solution dans la suspension fibreuse. La zéolite, par sa taille, sa blancheur et sa surface chargée négativement, se comporte à la fois comme un pigment et une microparticule alors que le PCC est chargé positivement sous sa forme pur, et plusieurs substances anioniques solubles ont tendance à s'adsorber dessus dans une suspension fibreuse [43].

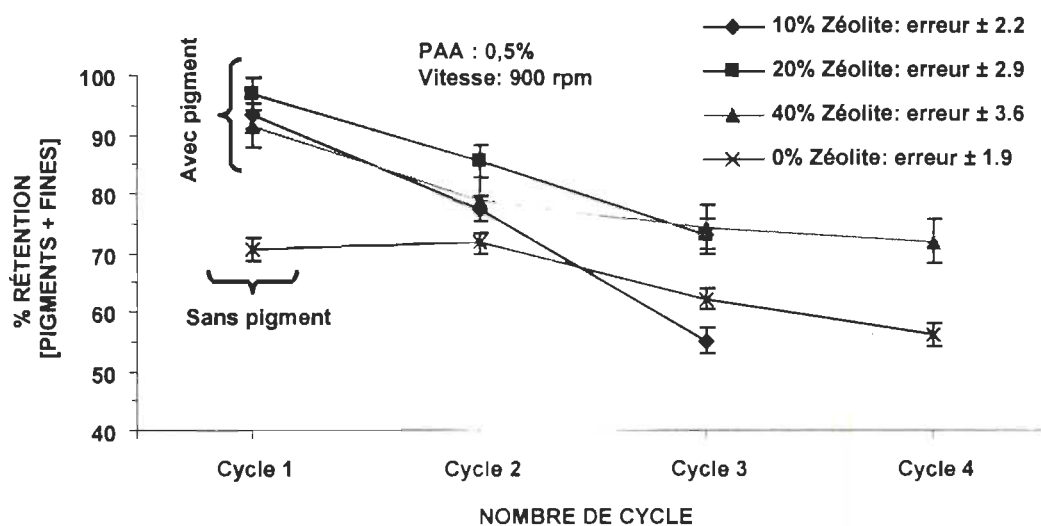


Figure 4.8 Rétention en fonction du nombre de cycles et de la quantité de zéolite

La présence de cette charge positive sur le PCC s'explique difficilement, la présence d'ions calcium adsorbés dans la double couche, à la surface des particules en suspension dans l'eau, serait responsable de cette propriété.

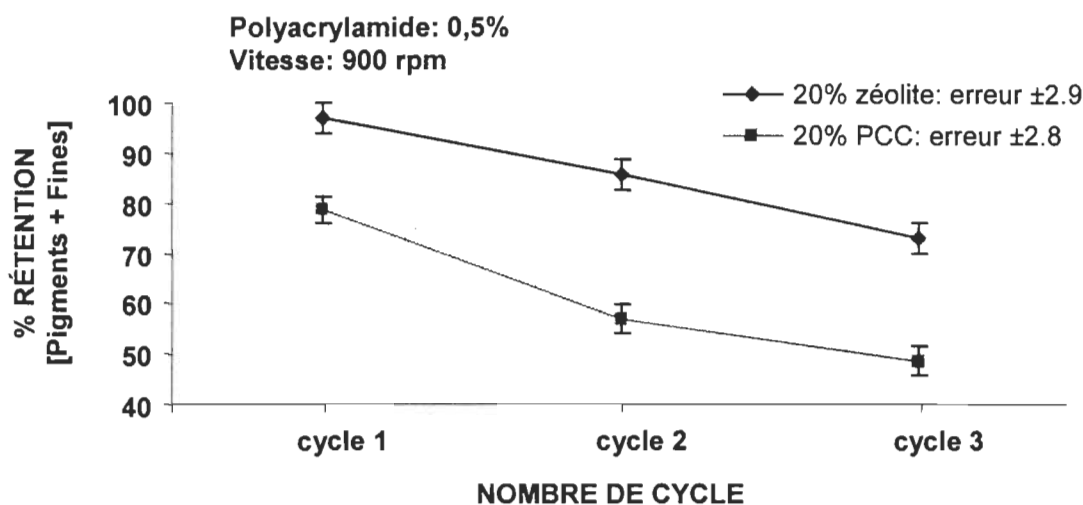


Figure 4.9 Comparaison entre la zéolite et le PCC dans une eau fraîche

Les résultats, nous montrent au premier cycle une rétention près de 20% supérieure pour la zéolite comparativement au PCC. Par la suite, on obtient un gain de 25% à 30% pour le 2^{ième} et 3^{ième} cycles.

4.2.1.2 Eau de désencrage comme eau de dilution

Dans cette série d'expérimentation, nous avons utilisé une eau de désencrage industrielle comme eau de dilution pour étudier le comportement de nos systèmes en présence d'eau contenant une grande quantité de matières indésirables ou déchets anioniques. Après un traitement de flottation par air dissous, les caractéristiques de l'eau de désencrage étaient de 4106 mg/L pour les solides dissous et de 166 $\mu\text{éq/L}$ pour la demande cationique. Ces résultats reflètent mieux la réalité industrielle actuelle dans la chimie de la section humide des machines à papier.

La figure 4.10 présente les résultats de la recirculation de l'eau blanche pour une pâte fabriquée avec une eau désencrage traitée.

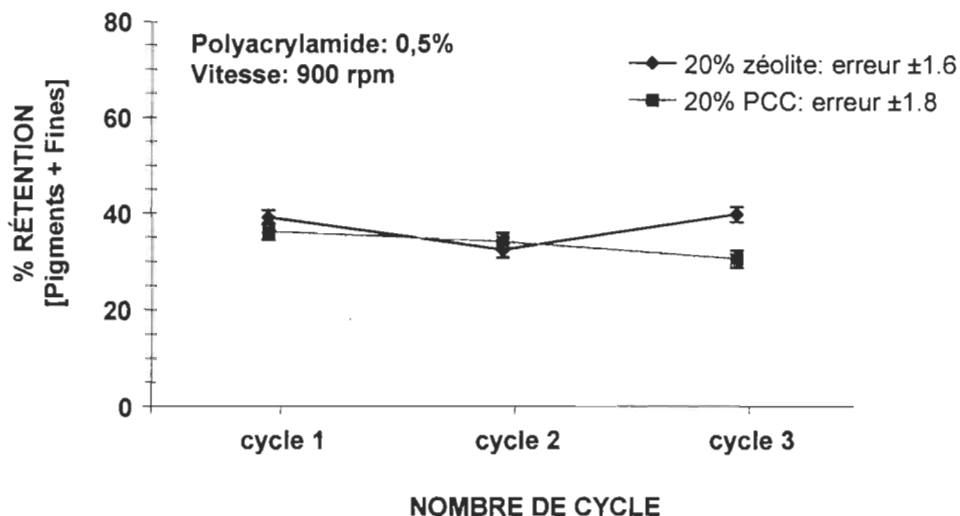


Figure 4.10 Comparaison zéolite/PCC dans eau désencrage traitée

On observe une chute marquée de la rétention pour les deux systèmes si l'on utilise une eau de désencrage comparativement à une eau de robinet (figure 4.9). Le niveau de rétention se situe à 40 % pour nos deux systèmes. L'eau de désencrage clarifiée possède une demande cationique élevée (166 $\mu\text{eq/L}$). Les fines, les charges et les déchets anioniques présents dans cette eau consomment également du polyacrylamide cationique, il devient donc moins efficace pour exercer sa fonction d'agent flocculant.

4.2.2 Effets sur les paramètres environnementaux

Les paramètres environnementaux que nous avons déterminés tout au long des cycles de recirculation sont les matières en suspension et les solides dissous, la demande cationique a également été déterminée. Nous avons retenu ces trois paramètres car ceux-ci peuvent nous permettre d'envisager des problèmes de dépôts, de corrosion et d'encrassement de la machine si leur teneur est trop élevée.

4.2.2.1 Influence de la quantité de zéolite sur la qualité de l'eau blanche

Le tableau 4.1 montre l'effet de la recirculation d'une eau blanche sur les MES, les SD et la demande cationique avec un système zéolite-PAA.

Tous les paramètres étudiés de l'eau blanche augmentent avec la quantité de pigments ajoutés au système. Étant donné que la rétention est de moins en moins efficace plus on recircule l'eau, il est normal que les matières en suspension augmentent avec le taux de recirculation. De plus, l'eau de dilution des cycles 2 et 3 contient déjà des fines ce qui produit un fourni dont le pourcentage de fines est plus élevé qu'au premier cycle. La zéolite n'est pas totalement retenue sur la toile, en passant dans l'eau blanche, elle contribue à augmenter la demande cationique dû à son caractère anionique.

Tableau 4.1 Caractéristiques de l'eau de recirculation.

	Cycle	10% Zéolite	20% Zéolite	40% Zéolite	0% Zéolite
M.E.S. mg/L	Cycle 1	287 ±4	555 ±6	957 ±4	265 ±10
	Cycle 2	1026 ±26	1174 ±36	1992 ±43	997 ±7
	Cycle 3	1582 ±26	2153 ±5	2408 ±26	1268 ±23
S.D. mg/L	Cycle 1	76 ±8	91 ±11	120 ±20	48 ±8
	Cycle 2	82 ±8	103 ±7	230 ±26	70 ±8
	Cycle 3	106 ±9	132 ±9	293 ±6	110 ±21
D.C. μéq/L	Cycle 1	14 ±1	23 ±1	55 ±5	13 ±2
	Cycle 2	35 ±1	47 ±1	110 ±5	
	Cycle 3	47 ±1	97 ±16	205 ±6	

4.2.2.2 Comparaison entre la zéolite et le PCC sur la qualité de l'eau blanche.

4.2.2.2.1 Solides dissous

Cette partie de l'étude porte sur la rétention (fines + pigments) sous une agitation de 900 rpm avec un ajout de 0,5% de PAA dans les deux types d'eau de dilution. La variation de la teneur en solides dissous dans les eaux blanches est illustrée sur les figures 4.11 et 4.12. Les solides dissous comprennent entre autres des hydrates de carbone, des résidus de lignine, des résines et des acides gras provenant du bois ou du procédé de blanchiment.

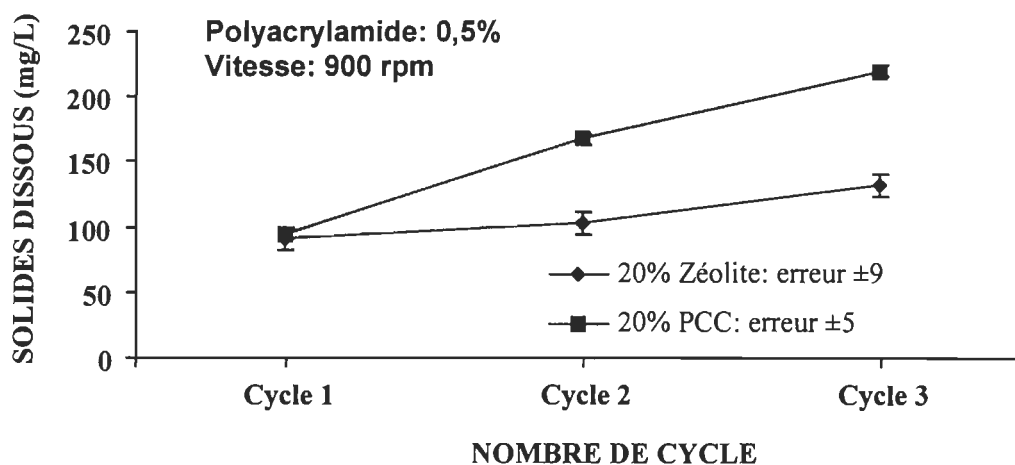


Figure 4.11 Teneur en solides dissous pour le système eau fraîche.

L'utilisation de la zéolite permet de diminuer légèrement la quantité de solides dissous dans l'eau blanche par rapport au système utilisant le PCC. Au premier cycle, on obtient sensiblement la même efficacité mais plus on recircule l'eau, plus la zéolite se démarque par rapport au PCC. On remarque une augmentation de 30% de la teneur en solide dissous pour le système avec zéolite après 3 cycles comparativement à 51% pour celui utilisant le PCC. Pour les solides dissous, on peut conclure qu'il est difficile de mesurer l'efficacité après 3 cycles seulement, il faudrait poursuivre l'étude sur une période plus longue pour vraiment comprendre quelle est l'influence de la zéolite sur la quantité de solides dissous.

La figure 4.12 présente les résultats pour un système de recirculation avec l'eau de désencrage comme eau de dilution. Ce système représente mieux ce qui se produit en industrie car la teneur en solides dissous de l'eau de désencrage traitée est de 4106 mg/L. Dans l'industrie, la teneur en solides dissous de l'eau blanche se situe entre 3000 mg/L et 6000 mg/L pour les rejets des usines de pâte mécanique et peut atteindre jusqu'à 12000 mg/L pour une usine de carton en circuit fermée [39]. Plusieurs usines visent l'utilisation de l'eau blanche clarifiée, provenant des diverses étapes du procédé pour produire du papier en circuit fermé.

La figure 4.12 représente les résultats obtenus après avoir clarifié l'eau de désencrage avec un système FAD.

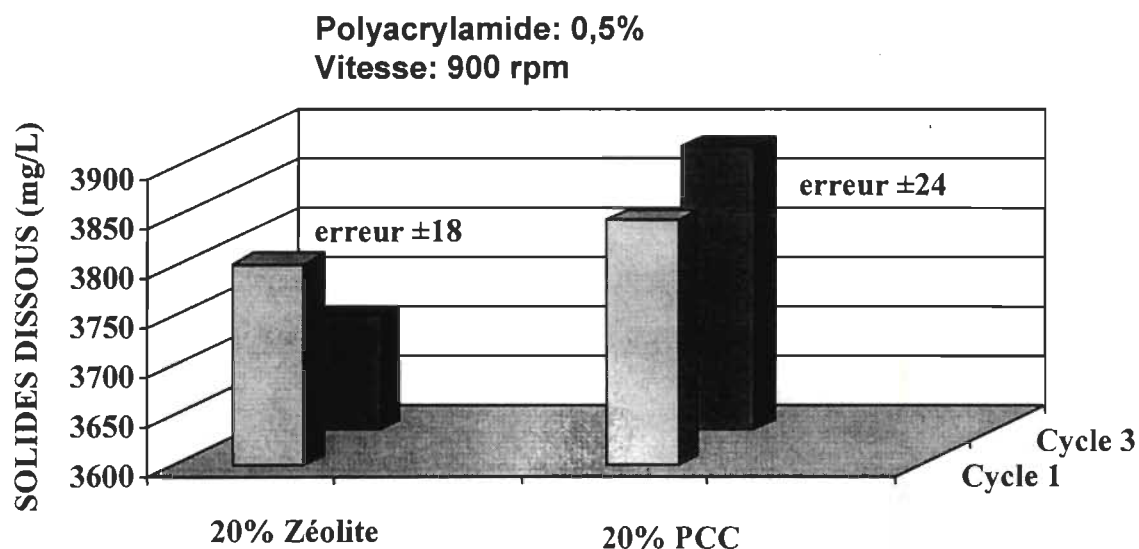


Figure 4.12 Teneur en solides dissous pour le système eau de désencrage

La concentration en solides dissous de l'eau de désencrage après son passage dans la cellule FAD est de 4106 mg/L. Après un troisième cycle de recirculation, on observe une diminution entre 5% et 10% par rapport à l'eau initiale après un traitement avec la zéolite ou le PCC. Nous n'avons pas vérifié l'interaction (adsorption, coagulation etc.) entre la zéolite ou le PCC et les solides dissous.

4.2.2.2 Matières en suspensions

La teneur en matières en suspension dans les eaux blanches du système utilisant l'eau fraîche est illustrée à la figure 4.13.

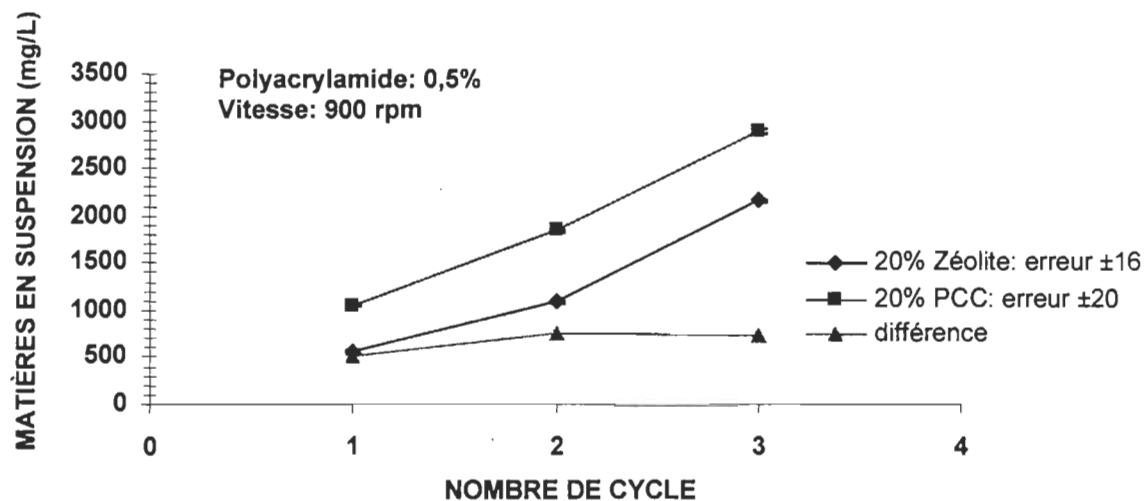


Figure 4.13 Teneur en MES pour le système d'eau fraîche

Si on se réfère à la figure 4.10 qui présente les résultats de la rétention pour la zéolite et pour le PCC, nous obtenons une rétention de 40%, on remarque que pour une meilleure rétention (courbe zéolite) on observe sur la figure 4.13 moins de MES. Donc pour le système utilisant le PCC comme pigment, on observe une rétention inférieure de 20 % après un cycle de recirculation et une augmentation de 47% en MES comparativement au système utilisant la zéolite. Après deux cycles, on a une rétention 30% moins efficace et une teneur en MES 46 % plus élevée. Donc logiquement pour une meilleure rétention on retrouve moins de matières en suspensions dans l'eau de recirculation.

Pour le système utilisant l'eau de désencrage comme eau de dilution (figure 4.14), il est difficile de tirer des conclusions. Une étude sur une plus longue période serait nécessaire pour bien comprendre l'implication ou l'efficacité de la zéolite dans la recirculation de l'eau blanche pour un système utilisant l'eau de désencrage comme eau de dilution.

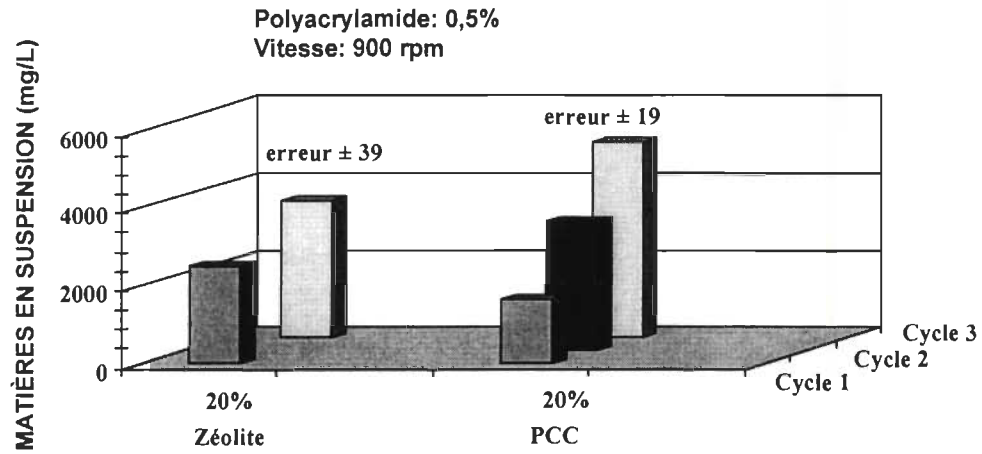


Figure 4.14 MES pour le système eau de désencrage

4.2.2.2.3 Demande cationique

La quantité de matières cationiques nécessaire pour neutraliser les charges négatives présentes dans la suspension fibreuse doit être contrôlée pour que les fibres, les fines et les additifs chimiques dans la partie humide soient efficacement retenus. Sur la figure 4.15, on observe que pour le système de rétention avec la zéolite la demande cationique augmente de 51% après deux cycles et de 76% après trois cycles comparativement à 18% et 42% pour le PCC.

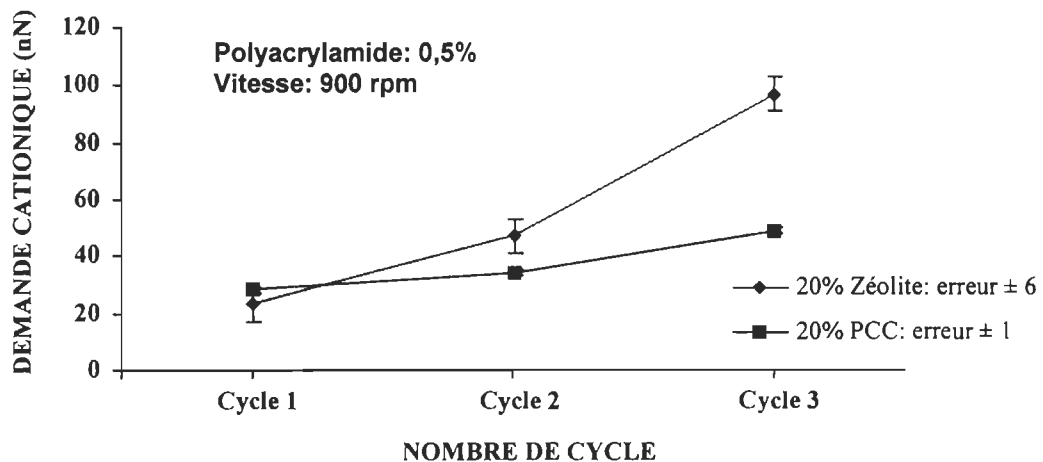


Figure 4.15 Demande cationique pour le système d'eau fraîche

Après un cycle de recirculation, on obtient sensiblement la même demande cationique mais pour la zéolite, plus on recircule l'eau plus la quantité de substances anioniques dans le système augmente. La zéolite est une particule chargée négativement et comme elle n'est pas totalement retenue sur le matelas fibreux, elle contribue à augmenter la demande cationique. On se doit donc d'optimiser sa rétention sur la feuille pour en tirer le maximum de performance. Le PCC en solution dans l'eau est positivement chargé [35,43], en solution dans la suspension fibreuse le PCC adsorbe les composés anioniques et contribue à diminuer la demande cationique.

On observe sensiblement le même phénomène pour le système avec eau de désencrage (figure 4.16), ce qui avantage le PCC.

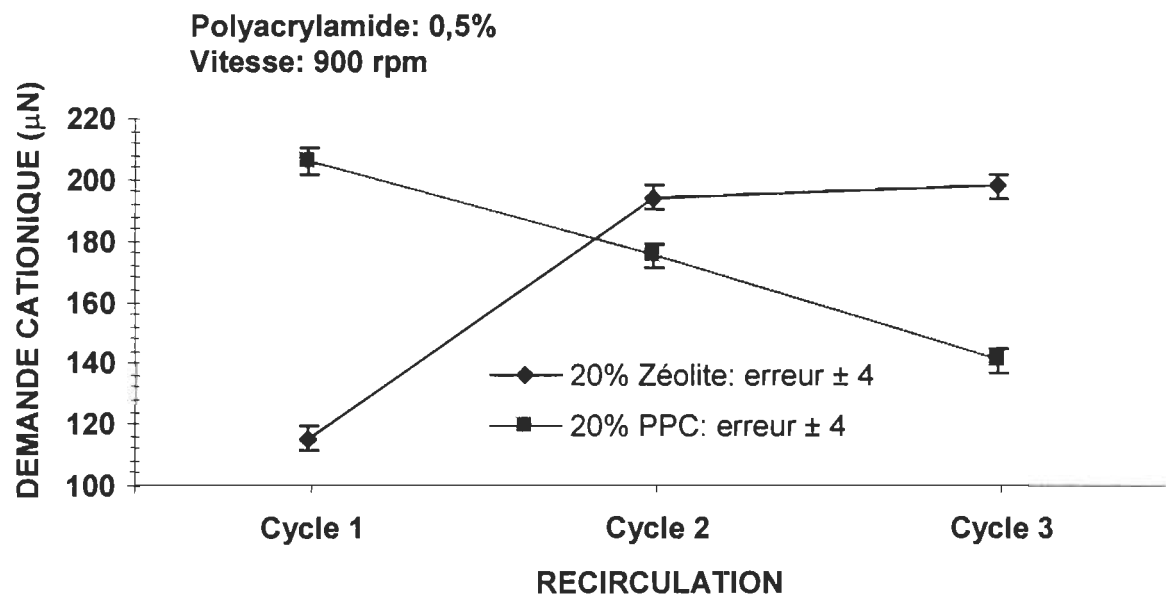


Figure 4.16 Variation de la demande cationique (eau industrielle)

En conclusion pour la recirculation de l'eau blanche, on obtient une meilleure rétention de la zéolite et des fines sur la toile comparativement au PCC pour une eau de dilution fraîche. On observe une rétention 20% supérieure pour la zéolite après un cycle de recirculation et entre 25% et 30% pour les cycles suivants. On se doit de maintenir le maximum de zéolite dans le matelas fibreux car comme on peut le constater lorsqu'elle passe dans l'eau blanche, elle contribue à augmenter la demande cationique.

Pour l'utilisation de l'eau de désencrage traitée comme eau de dilution, la rétention demeure constante entre le premier cycle et le 3^{ième} cycle.

4.3 Étude du système avec microparticule

Les fabricants de papier cherchent toujours à maximiser leur retour sur l'investissement. En plus des besoins primaires comme le coût, l'impact environnemental, la qualité d'impression, l'approvisionnement en fibres, les besoins changeants du marché et la globalisation, la production demeure la préoccupation principale des dirigeants des papetières. Une façon évidente d'augmenter la productivité est d'augmenter la vitesse de machines à papier [1]. Mais augmenter la vitesse des machines implique d'augmenter l'agitation dans la caisse d'arrivée. Pour maintenir les fines et les pigments sur la feuille on a recours à des agents d'aide à la rétention comme le PAA dans le cas de notre étude.

L'augmentation de l'agitation dans la caisse d'arrivée a pour effet de briser les liens formés entre le floculant et les fines, pigments et fibres [3]. Des études indiquent que cette rupture des liens avec le polymère est partiellement irréversible [40]. Les microparticules ont pour rôle de refloculer et de renforcer l'intensité des liaisons dans les floes et entre les floes et les fibres. Sa petite taille lui permettrait de se faufiler dans la structure du floe et de le densifier par constriction. Nous étudierons plus en détail le mécanisme dans la section suivante.

Jusqu'à présent nous avons mesuré la rétention des pigments et des fines dans la jarre à une agitation de 900 rpm. Mais pour en arriver à une augmentation de la vitesse des machines, la suspension fibreuse est soumise à une agitation plus rigoureuse et à des forces de cisaillement plus intenses donc 900 rpm ne représente pas vraiment la réalité industrielle d'aujourd'hui et de demain.

Des études effectuées tendent à démontrer qu'une agitation de 1500-2000 rpm reflète bien l'agitation près des caisses d'arrivées pour une machine opérant à 760 m/minute [3]. On a vu dans les sections précédentes que l'augmentation de la vitesse faisait diminuer la rétention. Nous avons évalué l'efficacité des microparticules dans notre système.

La figure 4.17 présente les résultats de la rétention pour l'ajout de 0,1% de BMA-780 au 3^{ème} cycle à 900 rpm pour le système 20% zéolite, 0,5% PAA, à un pH entre 7 et 8 et à la température ambiante:

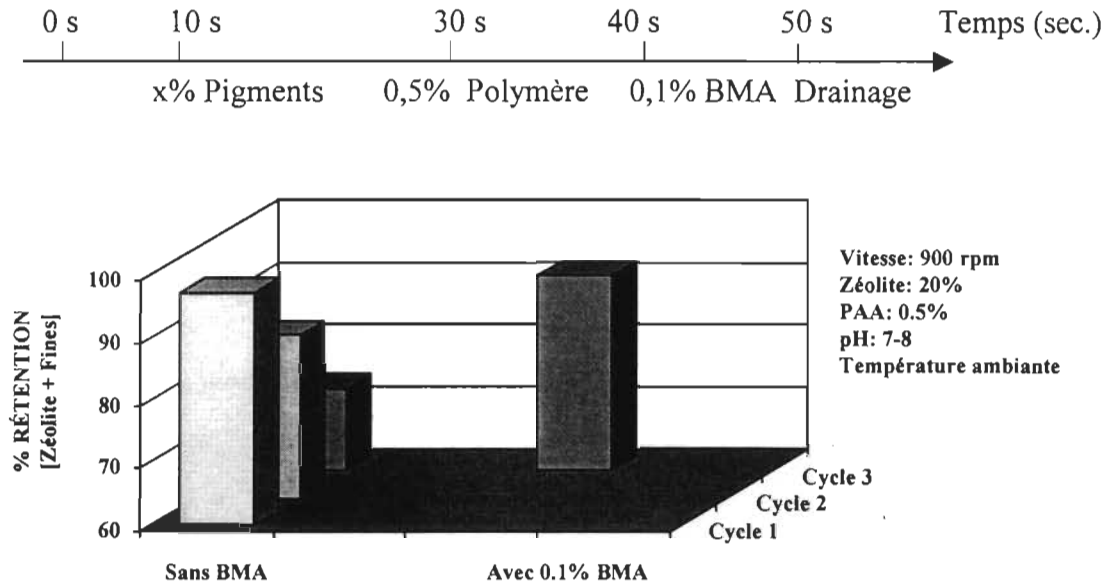


Figure 4.17 Efficacité du BMA-780 sur la rétention après trois cycles

On remarque que l'utilisation du BMA-780 après trois cycles de recirculation permet d'augmenter la rétention de près de 20%. En augmentant la vitesse d'agitation à 1200 rpm (figure 4.18), on observe une augmentation de 38 % de la rétention après l'ajout du BMA-780 au deuxième cycle de recirculation.

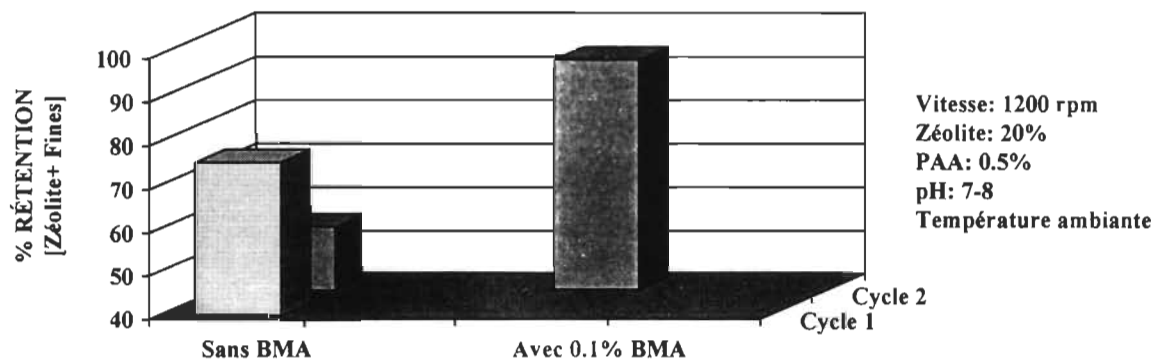


Figure 4.18 Efficacité du BMA-780 sur la rétention après deux cycles

Nous avons également évalué l'efficacité du BMA-780 pour notre système utilisant l'eau industrielle comme eau de dilution. Si on se réfère à la figure 4.19, on observe qu'en augmentant la vitesse d'agitation le BMA permet de maintenir la rétention constante. À une vitesse de 900 rpm sans BMA, on obtient 39% de rétention comparativement à 34% avec utilisation de BMA à 1200 rpm. Le BMA permet donc de maintenir un bon niveau de rétention pour une augmentation de la vitesse d'agitation.

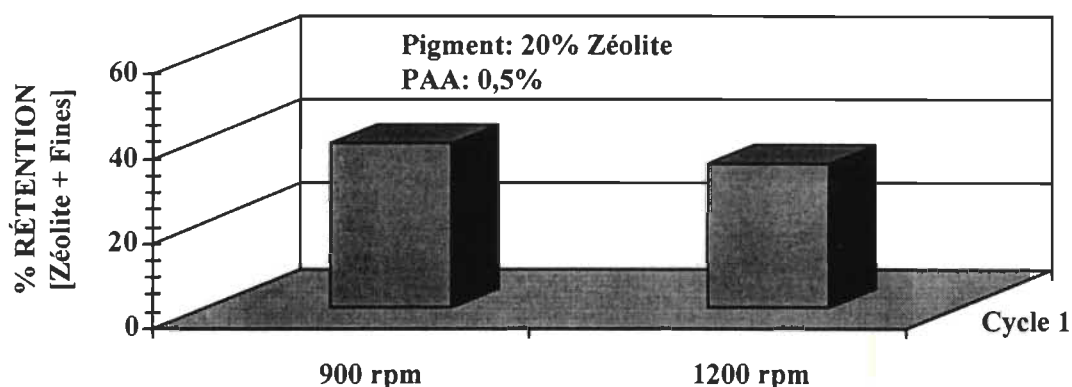


Figure 4.19 Utilisation du BMA pour l'eau de désencrage

L'eau de désencrage contient une demande cationique et une teneur en solides dissous très élevées. Nous avons utilisé un coagulant pour neutraliser l'eau industrielle avant de l'utiliser comme eau de dilution de la pâte. Voici la séquence expérimentale que nous avons utilisé :



Nous avons utilisé trois types de coagulants pour tenter de neutraliser notre eau industrielle. Pour les trois types de coagulants, les résultats sont sensiblement les mêmes soit environ 10% de rétention. On pouvait s'attendre à voir augmenter la rétention par une meilleure efficacité du PAA dans un milieu où la demande cationique est passée de 166 $\mu\text{éq/L}$ à près de 0 $\mu\text{éq/L}$. On estime que la demande cationique n'est pas le seul paramètre à contrôler dans la chimie humide. La concentration en solides dissous dans l'eau de

désencrage clarifiée est de 4106 mg/L. Ces solides dissous sont de minuscules molécules organiques possédant des fonctions diverses (acides carboxyliques, liaisons éthyléniques, alcools polymériques, acétates) [41]. Toutes ces molécules sont présentes dans la pâte lors de l'action du flocculant, ces groupements parasites peuvent interagir avec le PAA et nuire au mécanisme de flocculation.

Une solution envisagée est d'éliminer ces solides dissous par des traitements biologiques secondaires (action enzymatique) ou par des traitements d'osmose inverse. Dans un système de rétention qui utilise un coagulant, celui-ci comme le flocculant possède des groupements à fortes charges positives, le coagulant en théorie forme des liaisons électrostatiques avec les charges parasites présentes dans l'eau tandis que le flocculant, forme des floccs uniquement avec les fines et les pigments. Les liaisons que forme le polymère sont de même nature que celles du coagulant.

Cependant dans la jarre sous forte agitation le coagulant, le flocculant, la zéolite, les fines et les charges parasites de l'eau sont mélangées. Dans ce système, nous supposons que le coagulant se fixe à la zéolite et aux fines particules de pâte (figure 4.20). Les charges parasites de l'eau se fixent sur le polymère.

On peut conclure que le système microparticulaire est très efficace pour augmenter la rétention des fines et des pigments après plusieurs recirculations de l'eau blanche. Mais en utilisant de l'eau de désencrage les résultats sont décevants. Nous supposons qu'en neutralisant toutes les substances anioniques, on obtiendrait une bonne rétention ce qui n'est évidemment pas le cas.

4.4 Morphologie et propriété du papier

Comme nous avons vu précédemment, les pigments minérales sont utilisées dans la fabrication du papier impression pour améliorer l'opacité, la blancheur, les propriétés de surface, etc. On peut les utiliser dans le but de remplacer les fibres à meilleur coût. L'effet de l'utilisation des pigments sur les propriétés mécaniques, physiques sera étudiée. La propriété de surface est un paramètre important à respecter lors de la fabrication

du papier. Pour obtenir une bonne formation du matelas fibreux, on doit réussir à former des microflocs forts pour résister à la turbulence et dont la grosseur est la plus uniforme possible. Nous allons étudier dans les sections suivantes l'efficacité de l'utilisation de la zéolite comme charge et microparticule dans un système de recirculation de l'eau blanche sur la machine à papier.

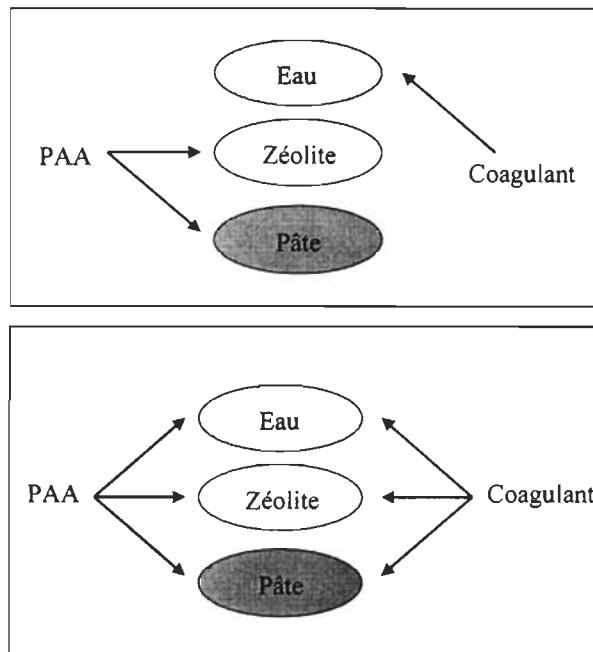


Figure 4.20 Avec ou sans coagulant

4.4.1 Morphologie

4.4.1.1 Analyse d'image

L'analyse morphologique de la formation des floccs pour la pâte thermomécanique montre que la dimension des floccs formés par la zéolite est plus petite que celle formée par le silicate de magnésium. La figure 4.21 montre l'effet de l'utilisation de l'eau fraîche et de l'eau recyclée sur la formation des floccs. Les figures a et b montrent les images obtenues pour la zéolite et le silicate de magnésium respectivement avec l'utilisation d'eau fraîche. Les figures c et d représentent la structure des floccs après quatre cycles de recircula-

tion. Les images ont été prises sur la pâte contenant 40% de pigments, 0,15% de flocculant et l'agitation dans la jarre était fixée à 1100 rpm.

On remarque que la zéolite forme des floccs de plus petites tailles, soit en bas de 10 microns, alors que le silicate de magnésium forme des floccs entre 10-40 microns. La distribution des floccs est plus uniforme dans le cas de la zéolite. Le nombre de recirculations n'a pas d'effet sur la structure des floccs, on observe toujours la même grosseur de floccs et la même distribution pour la zéolite. Par contre, on remarque pour le silicate de magnésium que les petits floccs disparaissent après plusieurs cycles de recirculation.

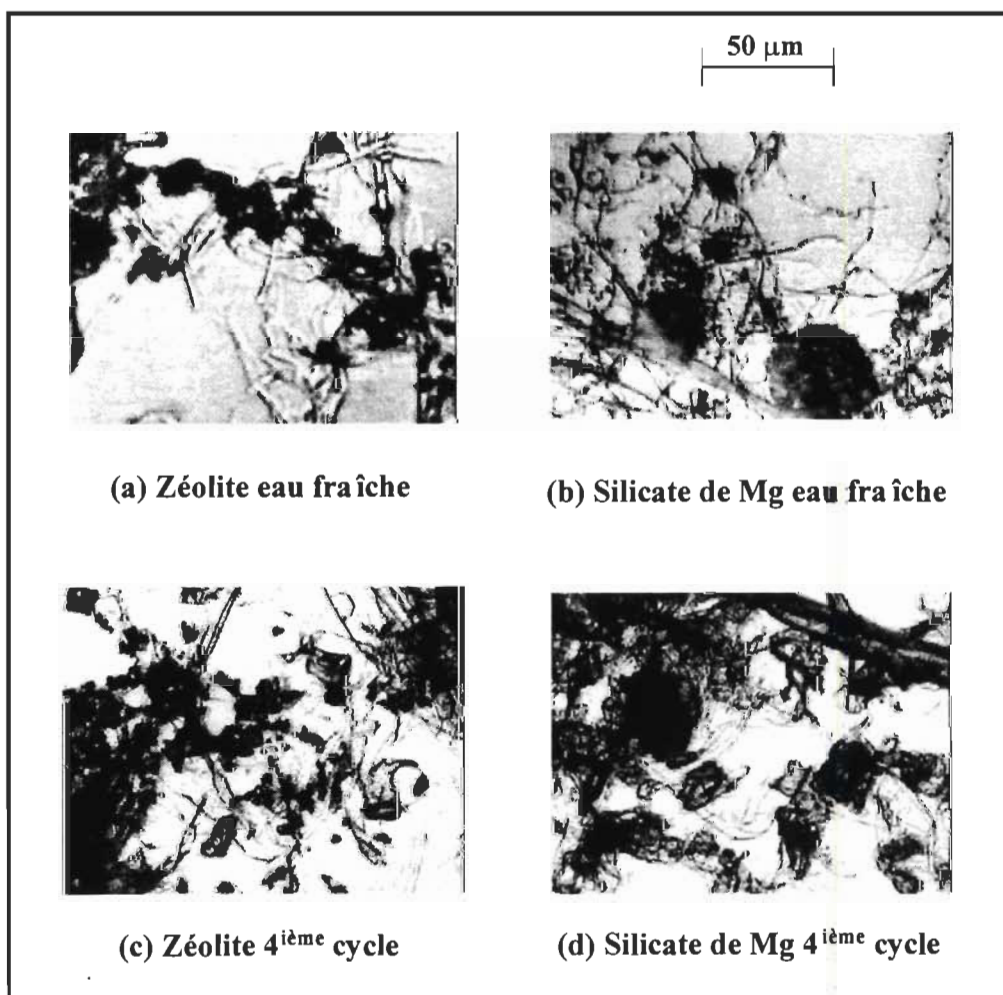


Figure 4.21 Structure des floccs (microscope (200x))

4.4.1.2 Distribution des floccs

Nous avons déterminé la dimension de 400 floccs dans la suspension fibreuse pour en tirer une courbe de distribution de la grosseur des floccs. La figure 4.22 présente les courbes de distribution pour les systèmes impliquant la zéolite et le PCC. Les échantillons de pâtes ont été pris dans la jarre à drainage juste avant l'ouverture de l'orifice. La suspension fibreuse contenait 20% de pigments et 0,5% de flocculant pour une vitesse d'agitation de 900 rpm.

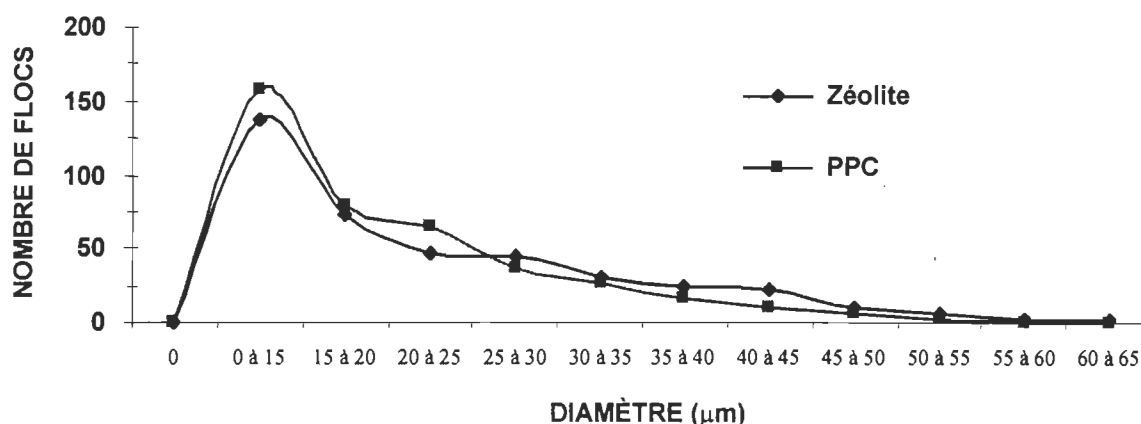


Figure 4.22 Courbes de distribution pour la grosseur des floccs

On remarque que les deux courbes suivent la même tendance, on constate beaucoup plus de floccs entre 0 et 20 microns, 59% des floccs formés avec le PCC et 53% pour ceux formés avec la zéolite se retrouvent dans cette région. Cette distribution permet une certaine homogénéité dans la forme des floccs et est très bénéfique pour la formation et les propriétés physiques du papier.

Les résultats obtenus avec notre montage nécessitent par contre une étude plus poussée avec un montage qui nous permettrait de mesurer en continu la formation et la structure des floccs. Car, nous sommes un peu limités par la méthode que nous avons utilisée. La résolution de l'appareil ne nous permettait pas d'étudier en profondeur la structure des floccs plus petits que 5 microns. De plus l'appareil nous permettait de mesurer de façon

statique la structure de floccs, ce qui peut altérer la forme et la structure des floccs lors de l'échantillonnage et lors du séchage.

L'équipe de John-Ho Shin [42] a apporté une modification au Britt jar conventionnel. Ils l'ont muni d'un système de recirculation de la pâte dans la jarre. Cette boucle est munie d'une pompe et d'une cellule analyseur de dimension des particules. La figure 4.23 montre un schéma du montage.

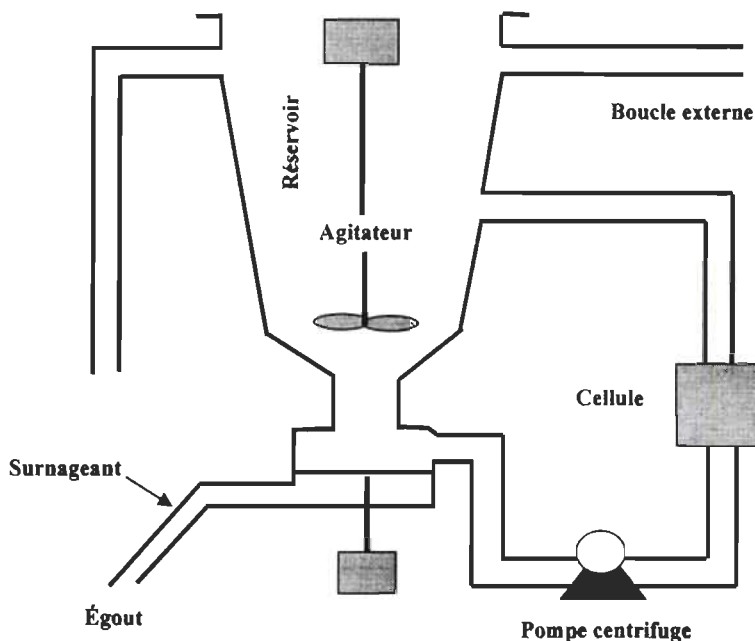


Figure 4.23 Schéma du montage pour l'analyse des particules

On peut varier la vitesse de la pompe pour produire une force de cisaillement plus grande ou contrôler cette force à partir de l'agitateur dans la jarre. La cellule d'analyse de particule permet de mesurer la structure des particules et des floccs entre 0,1 microns et 100 microns et de mesurer de façon dynamique la structure des floccs dans un contexte de haute turbulence. Cette méthode semble efficace et permet de suivre plusieurs paramètres qui peuvent avoir une influence sur la rétention des charges. Il serait envisageable et préférable de poursuivre l'étude avec ce type d'appareil car la formation des floccs plus petits que 10 microns a une importance capitale sur les propriétés de surface du papier.

En terme de conclusion avec la méthode qu'on a utilisée, on obtient sensiblement la même distribution de la forme des floccs pour la PCC et la zéolite. Cette constatation est sans doute attribuable à la limitation de la méthode utilisés.

4.4.2 Propriétés mécaniques, optiques et physiques du papier

L'homogénéité dans la grosseur des floccs était plus que respectable pour le système de recirculation impliquant la zéolite et le PCC. Le tableau 4.2 montre les résultats des tests effectués sur des feuilles de 55 g/m².

Tableau 4.2 Propriétés physiques, mécaniques et optiques du papier

	20% Zéolite	20% PCC	Sans pigment
Longueur de rupture (km)	3,04 ±0,27	3,16 ±0,18	4,80 ±0,15
Allongement (%)	1,40 ±0,20	1,59 ±0,11	2,40 ±0,15
Énergie de rupture (cm*gf)	225 ±60	288 ±37	651 ±60
Ind. d'éclatement (kPa*m ² /g)	1,46 ±0,24	1,61 ±0,11	2,76 ±0,18
Ind. de déchirure (mN*m ² /g)	8,98 ±0,75	9,10 ±0,33	9.43 ±0,51
Blancheur % ISO	65,1 ±0,2	65,8 ±0,2	59,9 ±0,2
Opacité	98,6 ±0,2	99,4 ±0,2	95,2 ±0,2
Rugosité (µm)	6,1 ±0,3	5,7 ±0,3	6,9 ±0,3
Porosité (mL/min)	399 ±55	270 ±57	200 ±13
Drainage (s)	8,4 ±0,5	16,6 ±1	-----

En comparant les résultats obtenus pour les propriétés optiques, mécaniques et physiques, on peut conclure que l'utilisation de la zéolite comme pigment n'a pas d'effet positif ou négatif sur ces propriétés comparativement au PCC. Si on compare avec les résultats obtenus pour les feuilles sans pigment, on remarque de façon générale que les pro-

priétés mécaniques et physiques diminuent légèrement ce qui est normal. Pour la fabrication du papier, l'utilisation des pigments se fait au détriment de certaines propriétés du papier. L'addition de pigments a un effet néfaste sur les propriétés physiques car elle interfère directement entre les liaisons inter-fibres. En général plus les particules sont petites, plus l'effet négatif sera grand sur la force du papier.

L'utilisation des pigments dans la fabrication du papier est habituellement justifiée par son effet bénéfique sur les propriétés optiques du papier. En effet on obtient un gain de blancheur d'environ 5 à 6 % ISO pour l'utilisation du PCC et de la zéolite. Logiquement en ajoutant 20% d'un pigment dont la blancheur est 95% pour la zéolite et 98 % pour le PCC à la suspension fibreuse, on devrait s'attendre à obtenir une feuille plus blanche. C'est bien sûr relatif à l'efficacité de rétention du pigment sur la toile lors de la formation de la feuille. Nous avons calculé par exemple le pourcentage de zéolite dans l'eau blanche par la méthode des cendres après un cycle de recirculation. Nous obtenons 47% de zéolites dans l'eau blanche par rapport aux quantités de fines et de pigments. Donc pour 500 mL de pâte à une consistance de 0,5 % contenant 22,6% de fines et 20 % de zéolite, nous retrouvons 0,565 g de fines et en ajoutant 0,500 g de zéolite, nous obtenons un total de 1,065 g de matières à flocculer. Pour le système utilisant la zéolite, nous obtenons une rétention de 97% en fines et en pigments et on obtient 0,032 g de matières fines dans l'eau blanche. Donc on a 0,015 g ou 3% de zéolite qui passe dans l'eau blanche lors du calcul de la rétention de première passe. Finalement notre feuille contient 19,5% de zéolites, on peut ainsi expliquer l'augmentation de blancheur.

Paradoxalement, le PCC et la zéolite semblent avoir le même effet sur les propriétés du papier. En utilisant la zéolite comme pigment poreux, on améliore grandement le drainage et la porosité du papier, l'amélioration de la porosité n'est pas nécessairement bon car elle occasionne aussi une plus grande absorption d'encre. Le drainage est un paramètre très important à contrôler pour le bon fonctionnement de la machine à papier. C'est un facteur limitatif pour l'augmentation de la vitesse des machines. Ce qui caractérise vraiment la zéolite et qui nous a incité à l'utiliser, c'est son caractère poreux. Car un bon drainage nécessite une bonne homogénéité dans la grosseur des floccs et une bonne

distribution de ces flocs sur la feuille en formation. On a déjà discuté de ces phénomènes aux sections 4.4.1 et 4.4.2 et on remarquait que la zéolite et la PCC ont sensiblement la même courbe de distribution. Donc pour une même grosseur de flocc, ceux formés avec la zéolite laissent mieux passer l'eau que ceux formés par le PCC.

La surface spécifique interne de la zéolite (750 g/cm^2 à 900 g/cm^2) est près de 100 fois plus grande que celle du PCC (6 g/cm^2 à 10 g/cm^2). On obtient 8,4 secondes pour la zéolite contre 16,6 pour le PCC. Donc le temps de drainage mesuré est beaucoup plus rapide pour la zéolite comparativement au PCC. Pour les résultats ci-haut le pH se situait entre 7.3 et 7.8.

On observe la même tendance pour la porosité du papier. La porosité du papier est le volume d'air qui peut passer à travers la feuille par minute. On mesure 399 mL/min pour les feuilles utilisant la zéolite contre 270 mL/min pour le PCC et 200 mL/min pour les feuilles sans pigment. L'utilisation des pigments diminue les propriétés physiques et mécaniques du papier quelle que soit le pigment utilisé. Par contre, les propriétés optiques sont influencées positivement par l'ajout des pigments. On observe un gain de 3% et 4% pour l'opacité et de 5% à 6% pour la blancheur et ce pour les deux pigments. L'avantage pour l'utilisation de la zéolite c'est au niveau du drainage.

4.4.3 Mécanisme

4.4.3.1 Mécanisme impliquant la zéolite

Dans cette section de notre étude, nous émettons des hypothèses qui peuvent décrire le phénomène de rétention de la zéolite sur les fibres. Le polyacrylamide cationique que nous avons utilisé est un Percol 292 de la compagnie Allied Colloid dont le poids moléculaire se situe à 3×10^6 , c'est un copolymère d'acrylate quaternaire et d'acrylamide. Il possède une faible densité de charge cationique et le polyacrylamide cationique agit via un mécanisme de formation de pont [35]. La figure 4.24 illustre seulement les trois composantes de notre système qui forment un flocc par pontage.

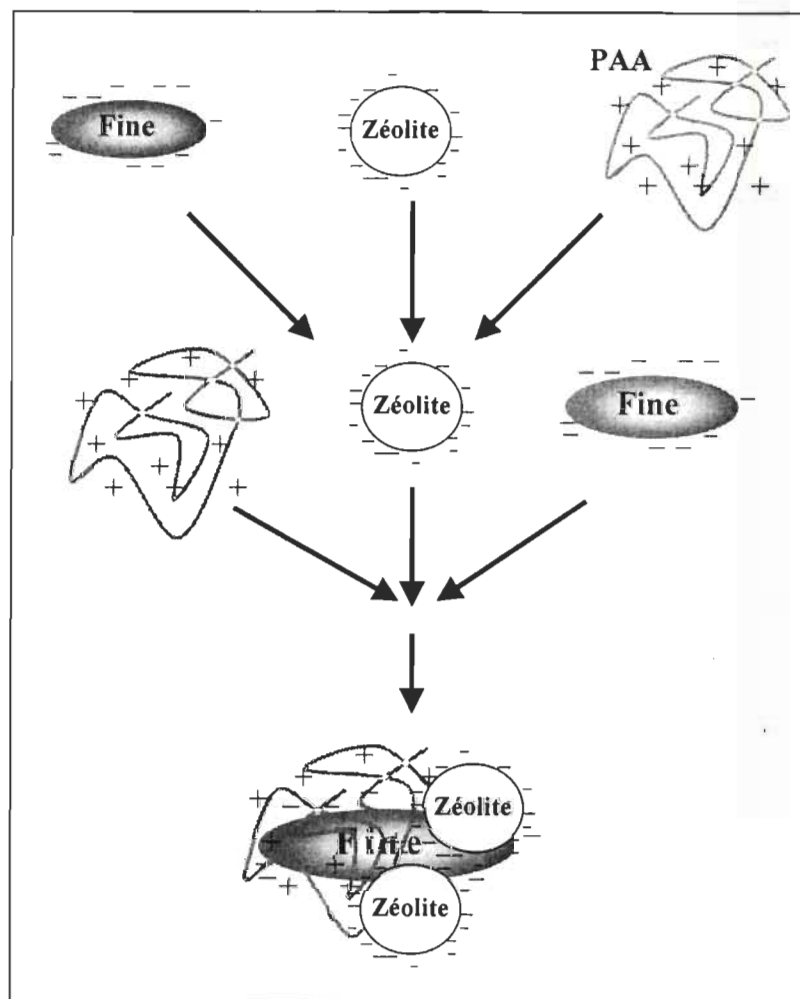


Figure 4.24 Formation de floes

Le mécanisme suggéré fait suite à notre première analyse microscopique qui nous montrait des floes de petites tailles. En augmentant la turbulence, nous avons remarqué, une diminution de la rétention ce qui indique que la chimie impliquant la zéolite, les fines et le PAA cationique présente quelques lacunes lorsqu'elle est soumise à des forces de friction et de cisaillement beaucoup plus intenses.

Cette constatation, nous a conduit à envisager plutôt un mécanisme qui fait appel aux microparticules, ce mécanisme tient compte de la fragmentation des floes suite à une agitation plus vigoureuse (figure 4.25).

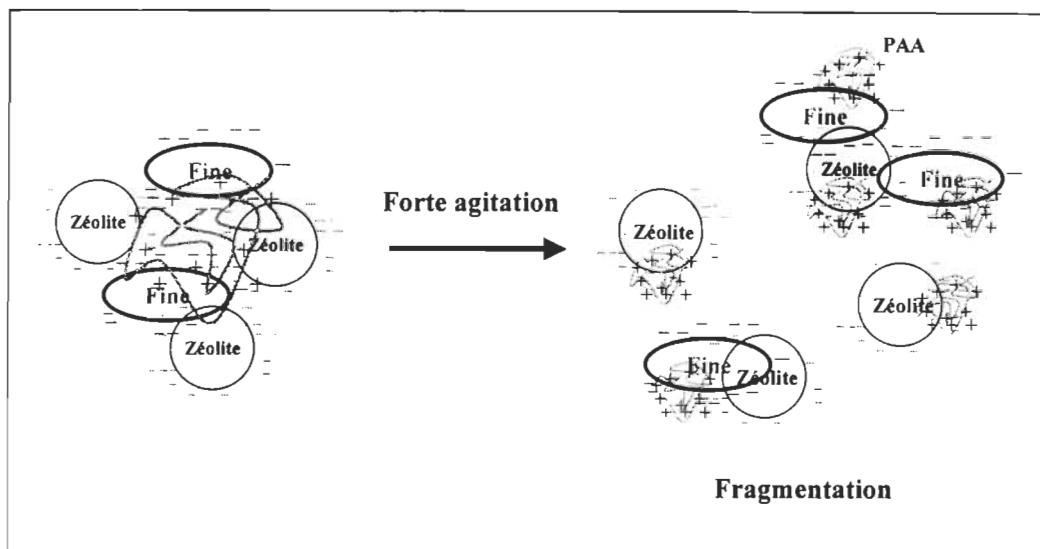


Figure 4.25 Fragmentation des floes sous forte agitation

Dans notre étude, nous avons utilisé la silice colloïdale BMA 780. La figure 4.26 montre le mécanisme proposé pour l'utilisation de notre silice. La microparticule vient consolider les fragmentations de floes en formant une super agglomération résistant mieux aux forces engendrées par une plus forte agitation dans la caisse d'arrivée.

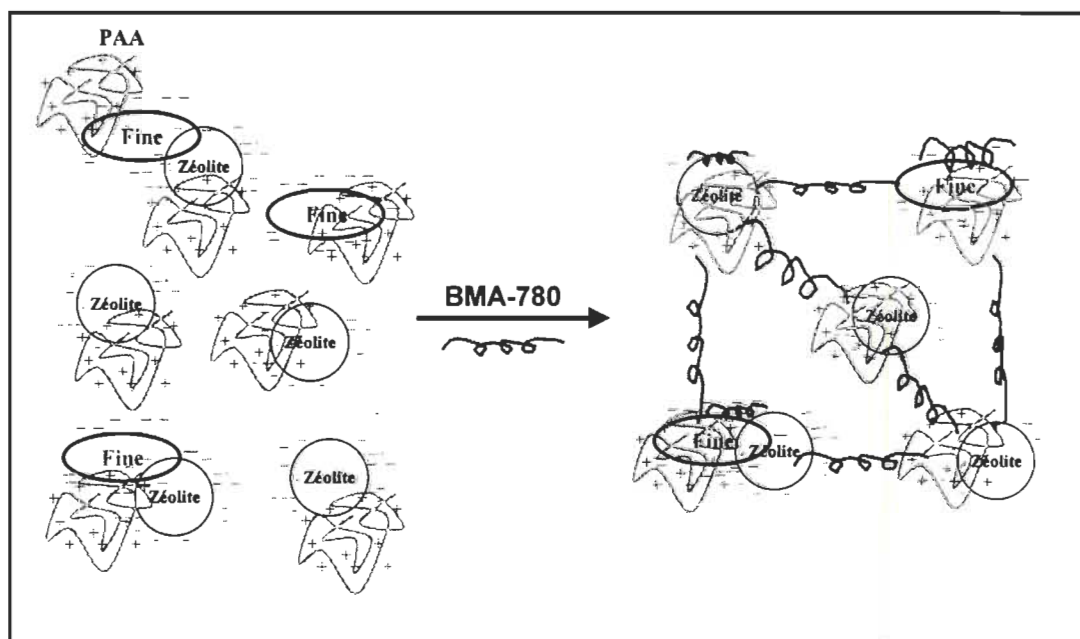


Figure 4.26 Phénomène de super agglomération

Dans le cadre de cette partie d'étude, nous avons constaté que pour une rétention de 97% des fines et de la zéolite, on doit utiliser 0,5% de PAA cationique. Cette proportion est plus élevée que la quantité utilisée en industrie, dans les travaux futurs, on se devra de diminuer la consommation de PAA pour la recirculation de l'eau blanche.

4.4.3.2 Mécanisme impliquant le PCC

Le PCC possède une surface positive lorsqu'il est en suspension dans l'eau. La densité de charges positives dépend entre autres de la pureté de l'eau. La charge n'est cependant pas assez forte pour produire suffisamment de répulsion entre les particules pour stabiliser le système et par conséquent, lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau, les particules forment des agrégats. La surface positive conduit à la déposition de la particule de PCC sur la fibre. Lorsque le PCC est utilisé dans la fabrication du papier, il est ajouté à l'eau de procédé qui contient des substances anioniques. Sa charge de surface va rapidement passer de positive à négative [19]. En présence de polyacrylamide cationique, le PCC flocule selon un mécanisme de formation de ponts [19].

4.4.3.3 Comparaison du mécanisme de la zéolite et du PCC

Comme on a constaté, le PCC adsorbe certaines parties des déchets anioniques. Nous supposons qu'il y a aussi un phénomène d'adsorption à la surface de la zéolite en présence de matières anioniques interférentes. Mais comme la surface spécifique externe de la zéolite, est près de 10 fois plus grande celle du PCC, il y a une possibilité d'adsorption plus grande des substances colloïdales en faveur de notre charge poreuse.

Pour l'utilisation du PCC dans notre système de recirculation, nous avons supposé que les fines, le pigment et les déchets anioniques entraînent en compétition avec notre floculant cationique. Les substances anioniques sont souvent beaucoup plus petites en dimension que les particules de PCC donc possèdent une meilleure mobilité dans la solution et pourrait plus rapidement et efficacement consommer le PAA cationique.

La rétention du PCC et des fines est moins élevée que la zéolite et les fines, ce qui implique une plus grande quantité de fines, de matières dissoutes et de pigments dans l'eau de recirculation. Le PAA cationique devient de moins en moins efficace plus on recircule l'eau.

Nous supposons que la zéolite adsorbe une plus grande partie de matières colloïdales à cause de sa structure très poreuse, ce qui nous restera à prouver dans les travaux futurs. Dans notre système, une plus grande portion du PAA est donc disponible à la floculation des fines et de la zéolite, par conséquent une meilleure rétention des fines et de la zéolite sur le matelas fibreux. Toutes ces hypothèses restent à vérifier et à prouver, elles ne sont que des suppositions basées sur le meilleur de mes connaissances. Il est difficile de bien comprendre la chimie humide des pâtes et papiers à cause de sa complexité.

Chapitre 5 - Conclusions

Nous avons constaté dans la cadre de notre étude, que l'efficacité de la rétention pour la zéolite est 30% supérieure pour une pâte thermomécanique comparativement à une pâte chimicothermomécanique. Nous avons également étudié la possibilité d'utiliser une zéolite modifiée, la modification, nous a permis d'obtenir un gain supplémentaire de rétention de l'ordre de 15% pour la pâte thermomécanique.

L'augmentation de la quantité de polyacrylamide cationique a un effet bénéfique sur la rétention de la zéolite et des fines pour une pâte thermomécanique. Par contre, si on augmente la vitesse de l'agitation, la rétention chute de 25% pour des vitesses entre 900 rpm et 1100 rpm.

Lorsque nous avons recirculé l'eau blanche de notre système, nous avons obtenu une meilleure rétention de la zéolite et des fines sur la toile comparativement au PCC. Nous avons constaté une rétention supérieure de 20% pour la zéolite après un cycle de recirculation. Cependant on se doit de maintenir au maximum la zéolite sur le matelas fibreux car lorsqu'elle passe dans l'eau blanche, elle contribue à augmenter la demande cationique.

Pour l'utilisation de l'eau de désencrage traitée avec une cellule à flottation à air dissoute, nous avons constaté que la rétention demeure constante entre le premier cycle et le 3^{ème} cycle. Dans les travaux futurs, l'emphase de ceux-ci devra porter sur l'interaction entre la zéolite et les débris anioniques présents dans les eaux qui ont une teneur élevée en solides dissous et une grande demande cationique.

Le système microparticulaire est très efficace pour augmenter la rétention des fines et des pigments après plusieurs recirculations de l'eau blanche. On observe aussi un effet bénéfique sur la rétention lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation dans le Britt Jar. Mais pour le système utilisant l'eau de désencrage on obtient des résultats pas très concluants. Les essais effectués sur l'eau de désencrage dans le but de neutraliser toutes les substances anioniques ne se sont pas avérés positifs.

Les expérimentations pour déterminer la grosseur des floccs formés sous forte agitation, nous ont permis de tirer des conclusions intéressantes sur la formation des floccs. Selon la méthode utilisée on obtient sensiblement la même distribution dans la forme des floccs pour le PCC et la zéolite. Étant donné que la rétention de première passe pour zéolite est de 97%, on peut poser comme hypothèse que les floccs formés par la zéolite résistent mieux à la turbulence et aux fortes forces de cisaillements.

Nous avons également observé que l'utilisation des pigments diminue les propriétés physiques et mécaniques du papier. Nous avons obtenu sensiblement les mêmes résultats pour l'ajout de 20% de zéolite ou de 20% de PCC. L'utilisation des pigments a permis d'accroître les propriétés optiques. On observe un gain entre 3% et 4% pour l'opacité et de 5% à 6% ISO pour le niveau de blancheur et ce pour les deux types de pigments.

L'utilisation de la zéolite comparativement au PCC a augmenté de façon significative le niveau de drainage. On peut donc supposer que le caractère poreux de la zéolite accroît l'infiltration de l'eau dans les floccs.

Les résultats de notre étude ne nous permettent pas de se prononcer sur l'aspect économique de ce nouveau système. Présentement le prix est environ deux fois plus élevé, mais il faudra tenir compte des répercussions qu'aura la zéolite sur le procédé de fabrication du papier (augmentation de la vitesse des machines (meilleur drainage), eau blanche moins chargée (meilleur rétention)). Nous croyons par contre, aux possibilités de pouvoir un jour utiliser la zéolite dans la partie humide pour la fabrication du papier.

Chapitre 6 - Bibliographie

- 1 Swistra, G., Royce, R., Carney, J., Mangat, M. et Monagle, D., «Role of Paper Chemicals in Increasing Machines Speeds», *Tappi J.* 81(7): 55-57 (1998).
- 2 Andersson, K., Lindgren, E., «Important Properties of Colloidal Silica in Microparticulate System», *Nord. Pulp Paper Res. J.* 11(1): 15-21 (1996).
- 3 Tam Doo, P.A., Kerekes, R.J., Pelton, R.H., «Estimates of Maximum Hydrodynamic Shear Stresses on Fiber Surfaces in Papermaking», *J. Pulp Paper Sci.* 10 (4): 80-88 (1984).
- 4 Richardson, D. E., Parsons, T., Jenkins, S., Harden, P., «The Use of Chemicals to Remove Pitch in Newsprint Mill», *Proc. 51st Appita Conference*; 1A (42): 51-57 (1997).
- 5 Allen, L. H., «Pitch in Wood Pulps: The Activities of Pulp and Paper Research Institute of Canada», 26 (1976/77).
- 6 Sain, M., Bourassa, C., Daneault, C., «Deinking Mill Waste Water Clarification by DAF Influence of Operating Variables on Clarification Efficiency», *Prog. in Paper Recycl.* 9 (4): 37-1 (2000).
- 7 Bristow, J. A., Kolseth, P., «Paper Structure and Properties», *International fiber science and technology series* (1986).
- 8 Gullichsen, J., Paulapuro, H. «Forest Products Chemistry», *Papermaking Science and Technology. Vol. 3, Chapitres 1-2*, (2000).
- 9 Sjostrom, E., «The Origin of Charge on Cellulosic Fibers», *Nord. Pulp Paper Res. J.* 4 (2); 90-93 (1989).
- 10 Marton, J., Marton, T., «Wet End Starch : Adsorption of Starch on Cellulosic Fibers», *Tappi J.* 63 (4): 87-90 (1980).

- 11 Neimo, L., «Papermaking Chemistry», Papermaking Science and Technology, Fapet Oy, Helsinki, Finlande, Vol. 4, pp 204-220 (2000).
- 12 Alexander, S. D., Dobbins, R. J., «Buildup of Dissolved Electrolytes in a Closed Paper Mill Systems», Tappi J. 60 (12): 117-120 (1977).
- 13 Scott, W. E., «Principles of Wet End Chemistry», Tappi Press, Chapitres 3.10 et 3.15 (1996).
- 14 Beaudoin, R. «Introduction à la chimie de la section humide et additifs qui influencent les réactions chimiques de la section humide des machines à papier», Tech'97, ATPPC, Hôtel Le Radisson Gouverneurs Québec (Québec), 15 au 20 juin, (1997).
- 15 Gess, J. M., «Retention of Fines and Fillers During Papermaking», Tappi Press, Chapter 16, pp. 328-329 (1998).
- 16 Fairchild, G.H., «Increased Filler Levels in Alkaline Paper Using PCC Technology», Proc. TAPPI 1992 Papermakers Conference, TAPPI Press, Atlanta, Book 2, pp. 521-526 (1992).
- 17 Brown, A.J., «Ground Calcium Carbonate Fillers for High-ash Content, High Strength Papers», Proc. TAPPI 1996 Papermakers Conference, TAPPI Press, Atlanta, pp. 137-148 (1996).
- 18 Fairchild, G.H., «Increasing the Filler Content of PCC-filled Alkaline Papers», Tappi J. 75 (5): 85-90 (1992).
- 19 Frankle, W. E., Sheridan, J. L., «The Value of One-Pass Retention», Tappi J. 59 (2): 84-88 (1976).
- 20 Unbehend, J. E., «The Dynamic Retention/drainage. Increasing the Credibility of Retention Measurement», Tappi J., 60 (7); 110-113 (1977).

- 21 Tanaka, H., Swerin, A., Ödberg, L., «Transfer of Cationic Retention Aid From Fibers to Fine Particles and Cleavage of Polymer Chains Under Wet-End Papermaking», *Tappi J.* 76 (5): 157-163 (1993).
- 22 Swerin, A., Sjordin, U., Ödberg, L., «Flocculation of Cellulosic Fiber Suspensions by Model Microparticulate Retention-Aid Systems», *Nord. Pulp Paper Res. J.* 8 (4): 389-398 (1993).
- 23 Lindstrom, T., Hallgren, H., Hedborg, F., «Aluminum-based Microparticulate Retention Aid Systems», *Nord. Pulp Paper Res. J.* 4 (2); 99-103 (1989).
- 24 Neimo, L., «Papermaking Chemistry», *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Helsinki, Finlande, pp. 42-76 (2000)
- 25 Flanigen, E. M., «Zeolites and Molecular Sieves : An Historical Perspective, in *Introduction to Zeolite Science and Practice*», Eds. H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, Elsevier, 58, 13 (1991).
- 26 Dyer, A., «An Introduction to Zeolite Molecular Sieves», John Wiley and sons, New York (1984).
- 27 Brochure de Union Carbide Corporation.
- 28 Smart, L., Moore, L., «Solid State Chemistry, An Introduction», Chapman and Hall (1995).
- 29 Abril, P. A., Suarez, R., Rodriguez, M., «Empleo de Zeolitas Sintéticas Como Cargas en Papeles de Bajo Gramaje», *Inv. Téc. Papel* 115 : 9-19 (1993).
- 30 Rivard, J., «Utilisation des zéolites dans le blanchiment des pâtes mécaniques», M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2000).
- 31 Rao, R., Kuys, K., Abbot, J., «The Role of Coated Paper and Fillers in Flotation deinking of newsprint», *Prog. Paper Recycl.*, 5 (2) :103-111 (1996).

- 32 Grondin, G., «Recyclage du vieux papier journal avec les zéolites», M. Sc. Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1998).
- 33 Carré, B., «Dissolved Air Flotation of Process Water in Flotation Deinking», The 3rd Advanced training course on deinking technology, pp. 1-4 (1997).
- 34 Bourassa, C., «Étude de l'influence de la technologies des microparticules avec les zéolites sur le traitement d'une eau usée de désencrage», M. Sc. de l'environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2000).
- 35 Vanerek, A., Alince, B., Van de ven, T. G. M., «Colloidal Behaviour of Ground and Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Effects of Cationic Polyelectrolytes and Water Quality», J. Pulp Paper Sci. 26 (4): 135-139 (2000).
- 36 Gess, J. M., «Retention of Fines and Fillers During Papermaking», Tappi Press, Chapitre 16: "Talc and Retention", pp. 326-328 (1998).
- 37 Allen, L.H., «Pitch in Wood Pulp», Pulp Paper Can. 76 (5): T139-146 (1975).
- 38 Jarvinen, R., Vahtila, M., Mannstrom, B, Sundholm, J. S., «Reduce Environmental Load in TMP», Pulp Paper Can. 81 (3): 39-43 (1980).
- 39 Rousseau, S., Doiron, B., «Zero Process Effluent Discharge Attained at St-Laurent paperboard inc., Matane, Québec», Pulp Paper Can. 97 (9):57-59 (1996).
- 40 Pelton, R.H., «Model for Flocculation in Turbulent Flow», Colloids Surfaces 2(3), 277-285 (1981).
- 41 Alince, B., «Colloidal Particle Deposition on Pulp Fibers», Colloids Surfaces 39(1/3): 39-51 (1989).
- 42 Shin, J. H., Han, S. H., Sohn, C., Ow, S. K., Mah, S., «Highly Branched cationic polyelectrolytes: Filler Flocculation», Tappi J. 80 (11): 179-185 (1997).

- 43 Gibbs, A., Xia, H., Deng, Y., Pelton, R., «Flocculants for Precipitated Calcium Carbonate in Newsprint Pulps», Tappi J. 80 (4): 163-170 (1997).
- 44 Britt, K. W., «Retention of Additives During Sheet Formation», Tappi J., 56 (3): 83-86 (1973).
- 45 Britt, K. W., «Mechanism of Retention During Paper Formation», Tappi J., 56 (10): 46-50 (1973).
- 46 Britt, K. W., Unbehend, J. L., «New Methods for Monitoring Retention», Tappi J. 59 (2): 67-70 (1976).