

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

RÉTENTION ET DRAINAGE
DANS LA FABRICATION DES PAPIERS D'IMPRESSIONS
À BASE DE PÂTE MÉCANIQUE

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

PAR
JASON BARIL

FÉVRIER 2003

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.

Avant-propos

L'industrie des pâtes et papiers occupe une part très importante de l'économie canadienne. En l'an 2000, elle fournissait 257,500 emplois directs et 772,500 indirects et générait pour 47,4 milliards de dollars d'exportation soit, 12,3 % du total des exportations canadiennes. Cette industrie fait partie de notre histoire et a profondément influencé notre société notamment en contribuant à l'essor et à la prospérité économique du pays. Cette importante industrie évolue cependant dans un monde très concurrentiel et se doit d'évoluer et de s'adapter constamment pour préserver sa productivité.

Les programmes de rétention ont un impact majeur sur l'opération de la machine à papier moderne et la qualité du papier produit. Il n'est donc pas étonnant que le développement de nouveaux adjuvants chimiques et l'élaboration de nouveaux programmes de rétention soient au cœur des préoccupations actuelles des papetières. Celles-ci évoluent dans un contexte économique demandant sans cesse des papiers de meilleure qualité et à moindre coût. Cette préoccupation pour l'élaboration de nouveaux programmes de rétention est particulièrement vraie dans la perspective du développement de nouveaux grades de papier d'impression à base de pâte mécanique. Ceux-ci comportent une certaine proportion de matières dissoutes et colloïdales provenant du bois qui tendent à réduire l'efficacité des programmes de rétention traditionnels. De plus, l'utilisation de nouveaux adjuvants minéraux, tel le carbonate de calcium, est également importante dans l'élaboration de ces nouveaux grades de papier d'impression.

La mise en place d'un système de rétention approprié amène de nombreux avantages dont une utilisation plus efficace de la matière première et une réduction significative de la charge polluante à l'effluent.

C'est dans un tel contexte de développement que s'inscrit ce projet portant sur la rétention et le drainage dans la fabrication des papiers d'impression à base de pâte mécanique.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur, M. Bruno Chabot, et mon codirecteur, M. Claude Daneault, pour m'avoir guidé et dirigé au cours de ce projet, ainsi que pour toutes les opportunités d'apprentissage et de développement professionnel dont ils m'ont permis de profiter.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du personnel du Centre de recherche en pâtes et papiers de même que mes professeurs de l'UQTR.

Je termine en remerciant mes parents pour le soutien qu'ils m'ont apporté et le goût d'apprendre qu'ils ont su me transmettre.

Février 2003

Résumé

Les pâtes mécaniques de meule ne sont plus utilisées que dans la fabrication de rares grades de papier où elles survivent grâce aux bonnes propriétés optiques et d'imprimabilité qu'elles confèrent à la feuille. C'est le cas notamment pour certains types de papiers d'impression, où ces propriétés sont très recherchées, comme pour la fabrication d'encarts publicitaires et de catalogues de grands magasins.

Même si elles sont moins problématiques que les pâtes thermomécaniques blanchies, les pâtes mécaniques de meule apportent quand même dans la pâte une grande quantité de matières dissoutes ou colloïdales anioniques provenant du bois. Ces matières peuvent avoir un impact négatif sur les performances des polymères de rétention cationiques conventionnels, d'où la nécessité de développer de nouveaux systèmes de rétention.

De plus, un second défi attend également les producteurs de papiers d'impression s'ils veulent profiter des avantages économiques que procure l'utilisation du carbonate de calcium. Ce pigment permet d'améliorer à moindre coût les propriétés optiques et d'imprimabilité du papier. Cependant, comme le carbonate de calcium est soluble en milieu acide, les machines opérant traditionnellement en milieu acide doivent être converties au milieu neutre.

Dans l'objectif premier d'améliorer la rétention des fibres et des charges minérales, nous avons comparé plusieurs programmes de rétention conventionnels et non conventionnels appliqués à la fabrication des papiers d'impression à base de pâte mécanique en milieu acide et en milieu neutre. Les expériences en milieu neutre ont été effectuées en présence de carbonate de calcium.

Un objectif secondaire consistait à vérifier le potentiel du chitosane, un polymère naturel, comme agent de rétention potentiel dans les programmes traditionnels. Le chitosane est produit à partir de la chitine, un produit très abondant puisque c'est l'un des principaux constituants de la carapace des insectes et d'organismes marins tels les crustacés et les mollusques (crabes, crevettes, etc). La structure du chitosane est très

similaire à celle de la cellulose et de l'amidon. Ce polymère a déjà démontré de l'efficacité dans l'amélioration de la force humide du papier. De plus, ses groupements amines chargés laissent entrevoir un certain potentiel comme agent de rétention. Nos résultats montrent que le chitosane peut améliorer substantiellement la rétention première passe totale et des cendres, mais que son efficacité varie selon le type de programme de rétention dans lequel il est mis à contribution.

La rétention, le drainage et la formation constituent les principales caractéristiques affectant l'efficacité de l'opération de fabrication du papier et la qualité du papier produit. Dans le but d'évaluer l'effet sur le drainage des différents adjuvants chimiques étudiés au cours de cette étude, nous avons mis en place un dispositif expérimental de drainage. Cet appareil nous a permis de constater que le chitosane peut augmenter le taux de drainage et que l'utilisation d'un système à deux composantes (coagulant-floculant) peut améliorer le drainage comparativement à un système simple.

Mots clés

Rétention, drainage, formation, chitosane, carbonate de calcium, pâtes mécaniques, déchets anioniques, particules colloïdales, papier d'impression.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Table des Matières	vi
Liste des Figures	ix
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Les agents de rétentions les plus rencontrés	1
1.1.1 Le polyacrylamide (PAM).....	2
1.1.2 L'oxyde de polyéthylène (PEO).....	2
1.1.3 Le polyéthylène imine (PEI).....	3
1.1.4 L'amidon.....	4
1.1.5 Autres polymères	5
1.2 Le chitosane, un produit prometteur	6
1.2.1 Utilisation du chitosane en sciences et en pâtes et papiers.....	10
1.3 Coagulation et floculation.....	11
1.3.1 La coagulation par neutralisation uniforme de la charge.....	14
1.3.2 La coagulation par adhérence en mosaïque	14
1.3.3 Floculation par pontage	15
1.3.4 Floculation par formation de réseau	15
1.3.5 La floculation par système à deux composantes.....	15
1.3.6 Les systèmes à microparticules	16
1.4 Contaminants anioniques et demande de charge	16

1.5	Les pigments et les charges	20
1.5.1	Le carbonate de calcium	22
1.6	But et objectifs	24
Chapitre 2 - Méthodologie		25
2.1	Essais en milieu acide	25
2.1.1	La pâte et les produits chimiques utilisés	25
2.1.2	Évaluation de la rétention première passe totale et de cendres	26
2.2	Essais en milieu neutre	29
2.2.1	La pâte et les produits chimiques utilisés	29
2.2.2	Rétention du carbonate de calcium	30
2.3	Charge et viscosité des chitosanes	30
2.4	Mesure de la charge cationique des chitosanes.....	31
2.5	Courbes de drainage.....	33
2.5.1	Protocole expérimental pour la détermination des courbes de drainage.....	36
Chapitre 3 - Résultats		38
3.1	Programmes de rétention conventionnels et non conventionnels en milieu acide.....	38
3.1.1	Système à microparticules vs programme à deux composantes.....	38
3.1.2	Système d'oxyde de polyéthylène non ionique vs programme à deux composantes.....	40
3.2	Programmes de rétention non conventionnels avec le chitosane.....	42
3.2.1	Système à deux composantes avec le chitosane	42
3.2.2	Système à microparticules avec le chitosane.....	44
3.2.3	Combinaisons du chitosane et d'un amidon cationique	45
3.2.4	Combinaisons du chitosane et de polyacrylamides	47
3.3	Essais en milieu neutre	49
3.3.1	Effet du degré de polymérisation du chitosane sur la rétention en milieu neutre	49
3.3.2	Le chitosane utilisé comme agent coagulant	52
3.3.3	Le chitosane utilisé comme agent flocculant.....	54

3.4	Courbes de drainage.....	55
3.4.1	Effet du dosage de chitosane sur la courbe de drainage	55
3.4.2	Effet de la structure du polymère sur la courbe de drainage	57
3.4.3	Effet des combinaisons de polymères sur le drainage	57
Chapitre 4 - Conclusions.....		60
Chapitre 5 - Références bibliographiques.....		62
Annexe 1		66

Liste des Figures

Figure 1.1	Structure chimique du polyacrylamide cationique (PAM-C)	2
Figure 1.2	Structures de l'oxyde de polyéthylène (gauche) et d'une résine phénolformaldéhyde (droite).....	3
Figure 1.3	Structure d'une molécule de polyéthylène imine (PEI)	4
Figure 1.4	Principaux constituants de l'amidon : L'amylose (en haut) et l'amylopectine (en bas)	5
Figure 1.5	Structure du polyamine	5
Figure 1.6	Structure du poly-DADMAC.....	6
Figure 1.7	Molécules de chitine, de chitosane et de cellulose	7
Figure 1.8	Mécanisme de production du chitosane	7
Figure 1.9	Types de liaisons possibles entre le chitosane et la fibre.....	9
Figure 1.10	Représentation schématique de la double-couche électronique.....	11
Figure 1.11	Variation du potentiel en fonction de la distance de séparation de la surface	12
Figure 2.1	Appareil de mesure de la rétention (Réservoir de drainage dynamique DDJ)	28
Figure 2.2	Courbe de drainage typique pour un système à deux composantes (poly-DADMAC et polyacrylamide cationique)	34
Figure 3.1	Rétention première passe totale. Comparaison d'un système à microparticules et d'un système à deux composantes.....	39
Figure 3.2	Rétention première passe de glaise. Comparaison d'un système à microparticules et d'un système à deux composante	40
Figure 3.3	Rétention première passe totale. Comparaison d'un système PEO/Résine et d'un système à deux composantes.....	41
Figure 3.4	Rétention première passe de glaise. Comparaison d'un système PEO/Résine et d'un système à deux composantes.....	42
Figure 3.5	Rétention première passe totale. Programme à deux composantes avec différents chitosanes	43
Figure 3.6	Rétention première passe de glaise. Programme à deux composantes avec différents chitosanes.....	43
Figure 3.7	Rétention première passe totale. Système à microparticules avec le chitosane.....	44
Figure 3.8	Rétention première passe de glaise. Système à microparticules avec le chitosane	45

Figure 3.9	Rétention première passe totale. Combinaisons de chitosane et d'amidon cationique.....	46
Figure 3.10	Rétention première passe de glaise. Combinaisons de chitosane et d'amidon cationique.....	46
Figure 3.11	Rétention première passe totale. Combinaisons de chitosane et de divers polyacrylamides.....	48
Figure 3.12	Rétention première passe de glaise. Combinaisons de chitosane et de divers polyacrylamides.....	48
Figure 3.13	Effet de la viscosité du chitosane sur la rétention première passe totale.....	50
Figure 3.14	Effet de la viscosité du chitosane sur la rétention du carbonate de calcium	51
Figure 3.15	Impact du chitosane D comme coagulant en milieu neutre dans un système à deux composantes sur la rétention totale.....	52
Figure 3.16	Impact du chitosane D comme coagulant en milieu neutre dans un système à deux composantes sur la rétention de PCC	53
Figure 3.17	Comparaison de la performance du chitosane CN-294 et du polyamine comme agent coagulant.....	54
Figure 3.18	Impact du chitosane comme agent flocculant dans un système à deux composantes sur la rétention totale	55
Figure 3.19	Effet du dosage de chitosane CNI2-10 sur le drainage des suspensions fibreuses	56
Figure 3.20	Influence du poids moléculaire du chitosane sur le drainage	57
Figure 3.21	Effet des chitosanes comme coagulant dans un système à deux composantes sur le drainage.....	58
Figure 3.22	Effet des chitosanes comme flocculant dans un système à deux composantes sur le drainage.....	58

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Caractéristiques de la pâte #1 (milieu acide)	25
Tableau 2.2	Séquence d'addition des adjuvants chimiques.....	29
Tableau 2.3	Caractéristiques de la pâte #2 (milieu neutre).....	29
Tableau 2.4	Viscosité des chitosanes.....	31
Tableau 2.5	Charge cationique des chitosanes	32
Tableau 2.6	Conditions expérimentales optimales pour le drainage	36
Tableau 2.7	Séquence d'injection des adjuvants chimiques pour les essais de drainage	37

Liste des Équations

$$RPP_{Tot}(\%) = \frac{C_{ca} - C_{eb}}{C_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.1 26}$$

$$RPP_{Cendres}(\%) = \frac{C_{ca} \times A_{ca} - C_{eb} \times A_{eb}}{C_{ca} \times A_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.2 27}$$

$$RPP_{PCC} = \frac{PCC_{ca} - PCC_{eb}}{PCC_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.3 30}$$

$$CC = \frac{\text{Vol.}_{PVS\text{K}} \times \text{Conc.}_{PVS\text{K}}}{\text{Conc.}_{\text{Chitosane}} \times \text{Vol.}_{\text{Chitosane}}} \quad \text{Équation 2.4 32}$$

Liste des Abréviations

AT	Acid tolerant, (Tolérant à l'acide)
ATC	Anionic trash catcher, (Fixatif de contaminants anioniques)
C	Cendres
C.A	Caisse d'arrivée
CC	Charge cationique
Cons.	Consistance
cp	Centipoise
DBO	Demande biologique en oxygène, (Biological oxygen demand (BOD))
DC	Demande cationique
DCO	Demande chimique en oxygène, (Chemical oxygen demand (COD))
DDA	Dynamic drainage analyzer, (Analyseur de drainage dynamique)
DDJ	Dynamic drainage jar, (Appareil de drainage dynamique)
E.B	Eau blanche
EDTA	Ethylenediamine tetraacetic acid, (Acide tétraacétique d'éthylènediamine)
GCC	Ground calcium carbonate, (Carbonate de calcium broyé)
LWC	Light weight coated, (Papier léger couché)
PAC	Polyaluminum chloride, (Chlorure de polyaluminium)
PAM	Polyacrylamide

PCC	Precipitated calcium carbonate, (Carbonate de calcium précipité)
PDD	Appareil de drainage à pulsations
PEI	Polyéthylène imine
PEO	Polyethylene oxide, (Oxyde de polyéthylène)
PVSK	Potassium Polyvinylsulphonate, (Polyvinylsulphonate de potassium)
RPP	Rétention première passe
SC	Papier supercalandré
SDC	Substances dissoutes et colloïdales
SGW	Pâte de meule

Chapitre 1 - Introduction

Bien qu'initialement des produits simples comme l'alun étaient utilisés afin d'améliorer la rétention et le drainage à la section humide des machines à papier, des combinaisons de plus en plus complexes de polymères naturels modifiés ou de polymères synthétiques sont maintenant employées. L'utilisation de ces polymères est désormais indispensable en raison de nombreux développements survenus dans l'industrie au cours des dernières décennies, notamment l'accélération des machines à papier, la fermeture des circuits d'eau blanche, ainsi que l'incorporation dans la feuille d'une part de plus en plus importante de charges minérales ou de pigments. Les charges minérales et les pigments sont difficiles à retenir dans la feuille en raison de leur petite taille. C'est pourquoi une augmentation de leur utilisation aura des répercussions sur la rétention. La fermeture des circuits d'eau blanche a pour conséquence d'augmenter la concentration dans l'eau blanche de procédé des contaminants affectant négativement les performances des agents de rétention traditionnels.

Les concepts de base de la chimie de la fabrication du papier font appels à la chimie colloïdale et des surfaces. Ces concepts sont très importants afin de bien comprendre les mécanismes d'action des polymères de rétention et les différents éléments ayant une influence sur leur efficacité. Regardons de plus près ces concepts de base de la chimie de la partie humide de la machine à papier, les principaux pigments, ainsi que les principaux polymères de rétention actuels ou prometteurs avec leurs mécanismes d'action.

1.1 Les agents de rétentions les plus rencontrés

Il existe plusieurs types de polymères naturels ou synthétiques utilisés pour améliorer la rétention et atteindre un égouttage optimal dans l'industrie des pâtes et papiers. Voici les principaux agents utilisés au cours de ce projet [1].

1.1.1 Le polyacrylamide (PAM)

C'est ce polymère très efficace à base d'acrylamide qui est le plus utilisé à travers le monde comme agent de rétention. Ces produits sont disponibles sous forme solide, dispersés dans l'huile ou en émulsion inverse à base d'eau. La figure 1.1 présente la structure chimique d'un polyacrylamide cationique [2]. Le groupement amine (CONH_2) permet la formation de liens hydrogènes. Ces liens seraient responsables de l'amélioration de la rétention des fines et des charges minérales dans le papier. Les polyacrylamides purs sont non ioniques. Cependant, il est aussi possible d'y introduire des groupements chargés, soit en modifiant les polyacrylamides non ioniques ou en préparant des copolymères dérivés. Leurs poids moléculaires varient de 500,000 à 3,000,000. Il est également possible de fabriquer des polyacrylamides à densité de charge et poids moléculaires variables. Une cinquantaine de produits génériques différents permet de satisfaire les besoins des applications de l'industrie papetière.

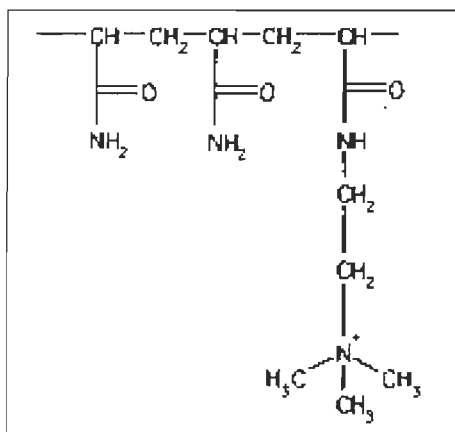


Figure 1.1 Structure chimique du polyacrylamide cationique (PAM-C)

1.1.2 L'oxyde de polyéthylène (PEO)

L'oxyde de polyéthylène est un polymère non ionique et est formé de monomères d'éthylène oxyde. Son poids moléculaire varie de 2,000,000 à 7,000,000 environ. Sa chaîne est essentiellement linéaire. Il est utilisé surtout en combinaison avec une résine de type phénol formaldéhyde dans les systèmes de floculation par réseaux. La figure 1.2

montre une section de l'oxyde de polyéthylène ainsi que la molécule de résine phénolformaldéhyde.

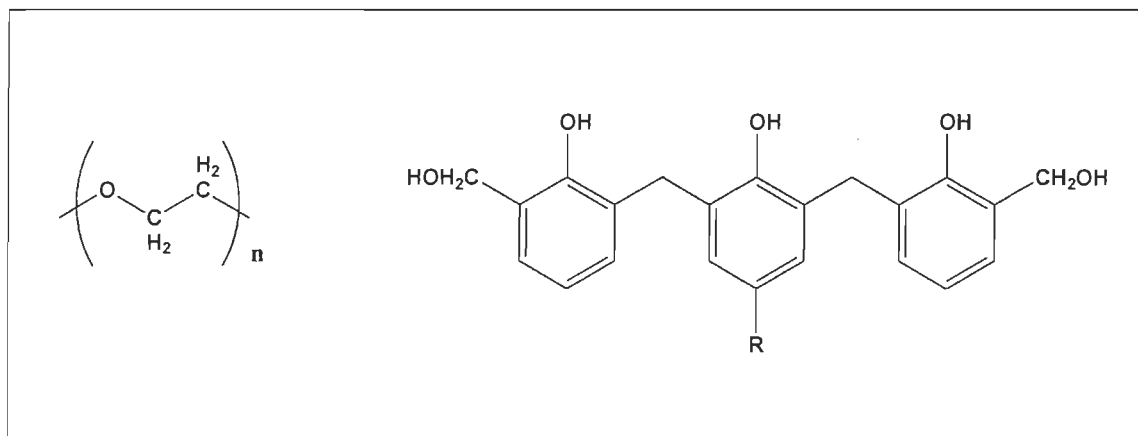


Figure 1.2 Structures de l'oxyde de polyéthylène (gauche) et d'une résine phénolformaldéhyde (droite)

1.1.3 Le polyéthylène imine (PEI)

Le polyéthylène imine est un coagulant polymérique produit par croisement avec une certaine quantité du monomère épichlorohydrine. Sa densité de charge est très élevée. Son poids moléculaire se situe à environ 12,000 à 1,200,000. Le degré de structure et le poids moléculaire dépendent de la quantité d'agent de croisement (épichlorohydrine) ajouté lors de la fabrication du produit. C'est un polymère ramifié qui contient des amines primaires, secondaires et tertiaires responsables des liens ioniques. Ce produit est efficace comme coagulant dans une pâte en milieu acide (pH entre 4,5 et 6,5). En milieu alcalin, il perd progressivement sa force de neutralisation. La figure 1.3 montre le groupement de base du polyéthylèneimine.

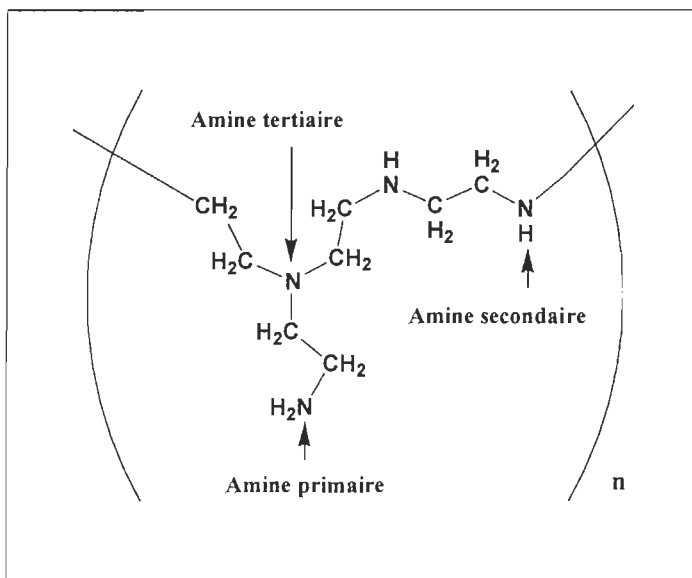


Figure 1.3 Structure d'une molécule de polyéthylène imine (PEI)

1.1.4 L'amidon

L'amidon est un polymère naturel extrait de la pomme de terre ou du maïs et ayant une structure très similaire à celle de la cellulose. L'amidon est constituée principalement d'amylose et d'amylopectine telle que présentée à la figure 1.4. Il est possible de modifier mécaniquement ou chimiquement l'amidon. L'industrie des pâtes et papiers utilise les différents dérivés de l'amidon dans un nombre incroyable d'applications. Il peut être utilisé comme agents de force ou d'encollage. La disponibilité des groupements hydroxyles entre les glucoses serait responsable de l'augmentation des liens interfibres. De plus, il est possible par l'adjonction de groupements amines tertiaires ou quaternaires de rendre l'amidon cationique, rendant ainsi son utilisation possible comme agent de rétention. L'amidon cationique est produit par réaction de l'amidon avec le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthyl d'ammonium. Cet amidon possède des groupements d'amine quaternaire qui lui permet de garder ses propriétés cationiques à tous les pH normaux de fabrication de papier. Son poids moléculaire varie de 400,000 à 3,500,000. La figure 1.4 présente les principaux constituants de l'amidon [2].

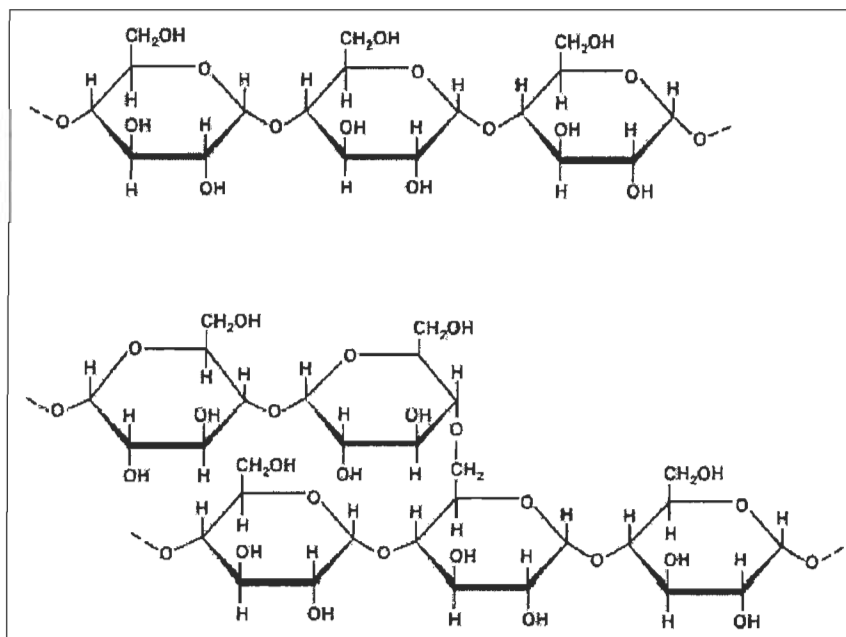


Figure 1.4 Principaux constituants de l'amidon : L'amylose (en haut) et l'amylopectine (en bas)

1.1.5 Autres polymères

D'autres polymères ont montré certains effets sur la rétention. Les polyamines (figure 1.5) et le chlorure de poly di-allyl-di-méthyl d'ammonium (poly-DADMAC) (figure 1.6) sont surtout utilisés comme agent coagulant ou pour fixer d'autres polymères ioniques dans des systèmes à deux composantes. Le poids moléculaire des polyamines varie de 10,000 à 30,000 alors que celui du poly-DADMAC varie de 125,000 à 2,000,000 approximativement. Différents polyamines et polyamidoamines sont également utilisés.

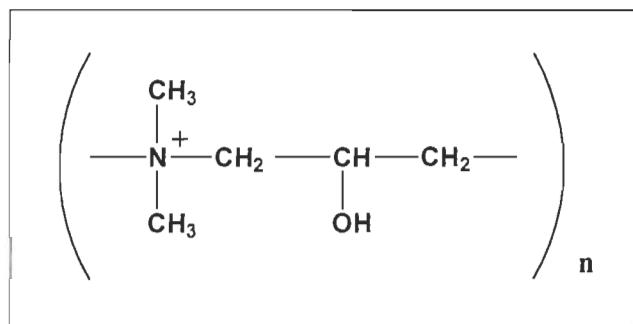


Figure 1.5 Structure du polyamine

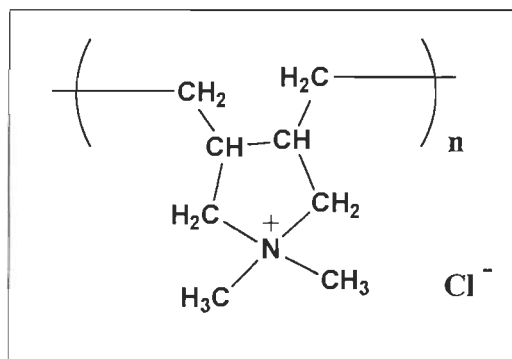


Figure 1.6 Structure du poly-DADMAC

1.2 Le chitosane, un produit prometteur

Le chitosane est un polysaccharide linéaire naturel hautement cationique composé d'unités β -1,4-lié 2 amino-2 déoxy-glucose. Il est obtenu de la déacétylation de la chitine, un constituant de l'exosquelette rigide des arthropodes comme les insectes, les crustacés et les mollusques. La chitine est un poly-N-acétyl-D-glucosamine composé d'unités $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ de masse moléculaire 203 (voir la figure 1.7).

La chitine est insoluble dans l'eau, les alcalis, les acides dilués et les solvants organiques. [3]. C'est le chimiste français, Claude Rouget, qui a obtenu, le premier en 1859, le chitosane, un résidu soluble dans les acides dilués, en traitant la chitine par de la potasse concentrée et chaude [4] mais sa structure précise n'a été élucidée que tout récemment. Le chitosane s'obtient par l'attaque de la chitine à la soude concentrée (30 à 45 %), à une température de 100 °C à 120 °C pendant une à trois heures. Ce traitement produit un chitosane d'un degré de déacétylation de 70%. Une déacétylation complète peut être obtenue en répétant ces étapes une seconde fois. Comme la concentration en chitine des carapaces des crabes et des crevettes ne se situe qu'entre 8 % et 33 %, on élimine d'abord les composants organiques et minéraux (carbonate de calcium et protéines) qui accompagnent la molécule. On dissout la partie minérale à l'aide d'acide chlorhydrique, puis on attaque le produit à la soude afin d'éliminer les protéines. La figure 1.8 résume le mécanisme de production du chitosane [5].

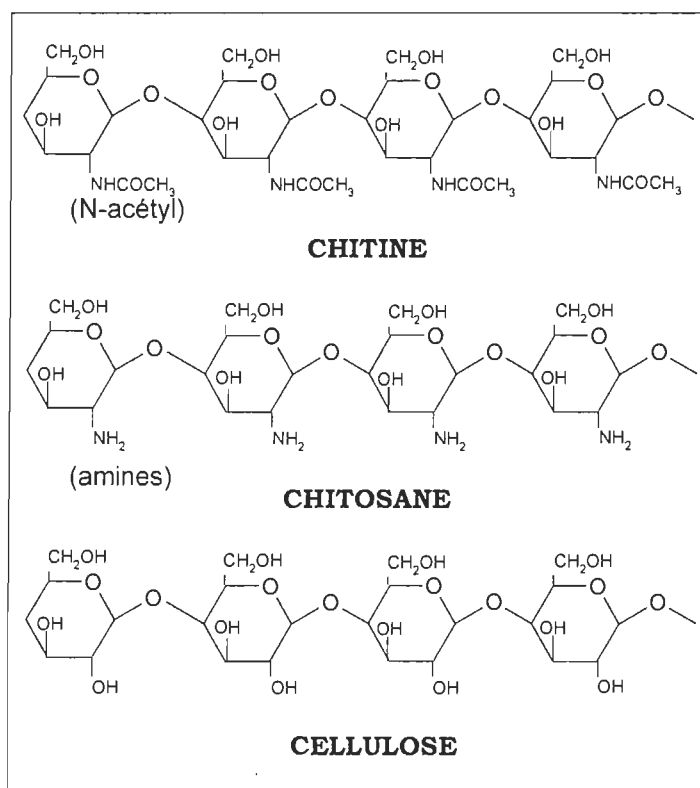


Figure 1.7 Molécules de chitine, de chitosane et de cellulose

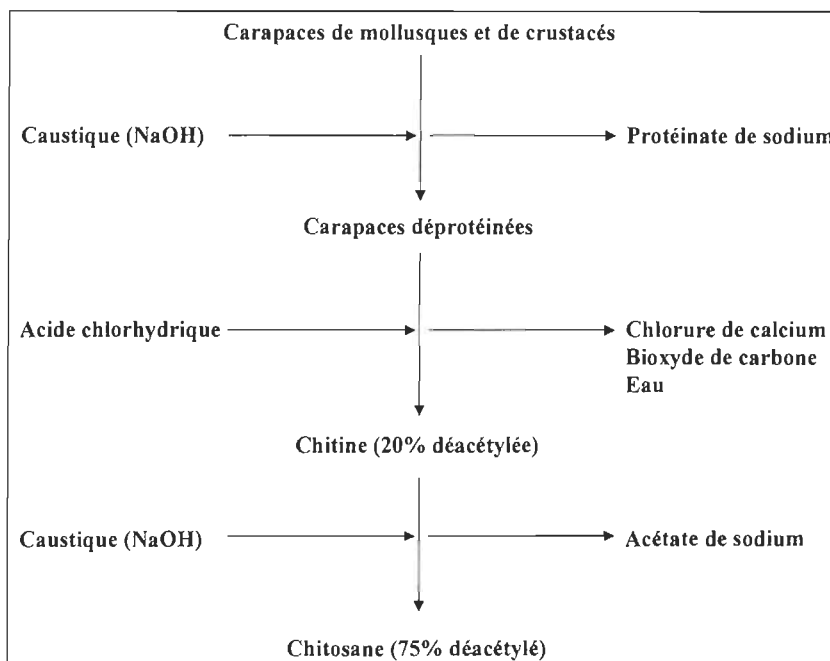


Figure 1.8 Mécanisme de production du chitosane

Bien que la chitine soit largement distribuée dans le monde, on estime, par exemple, que les copépodes, de petits crustacés qui abondent dans le plancton marin, produisent annuellement 10^9 tonnes métriques de chitine [6]. Cependant, trouver des sources d'approvisionnement commercialement fiables est encore un obstacle dans le développement de ce polymère. En pratique, la production du chitosane est étroitement associée avec les industries de la pêche et des conserveries se concentrant surtout aux États-Unis dans les états de l'Oregon, de Washington et de la Virginie, ainsi qu'au Japon. La production du chitosane basée sur la récupération des déchets des conserveries de crabes et de crevettes peut être économiquement rentable, spécialement si elle est associée à la récupération de l'astaxanthine. Cette dernière est une protéine utilisée comme supplément alimentaire en aquaculture principalement destinée aux saumons. Pour produire 1 kg de chitosane avec un degré de déacétylation de 70 % à partir de carapaces de crevette, 6,3 kg de HCl 30 % et 1.8 kg de NaOH sont requis ainsi que de l'azote et 1,4 tonnes d'eau pour le procédé et le refroidissement. En 1984, le prix du chitosane était de 10 \$ canadien par kg. [6].

Le chitosane a une structure chimique analogue à celle de la cellulose et de l'amidon et réagira avec ces deux molécules (voir la figure 1.7). Ces trois produits sont des polymères naturels du D-glucose. La différence majeure provient des groupements latéraux. De plus, contrairement à l'amidon, les unités glucoses de la cellulose et du chitosane sont liées via des liaisons β plutôt que α -1,4-glucose ce qui provoque des divergences au niveau de l'arrangement stérique. Comme la cellulose, le chitosane aura une molécule droite et linéaire, la principale différence provenant de la présence d'un groupement amine primaire possible sur chaque unité de glucose. Une molécule plus droite et linéaire, tel le chitosane, devrait permettre une plus grande accessibilité de ces groupements réactifs.

Lors de la production du chitosane, une certaine quantité des groupements latéraux acétylamide (NHC(O)CH_3) de la chitine sont remplacés par des groupements amines (NH_2): on dit qu'ils sont déacétylés. Ce sont ces groupements qui conféreront à la molécule de chitosane sa charge cationique en faisant un agent de rétention potentiellement intéressant pour les applications envisagées en pâtes et papiers. En

milieu acide, le groupement (NH_2) sera protoné par un ion hydrogène (H^+) rendant ainsi le groupement amine chargé positivement. Selon le degré de déacétylation, on pourra obtenir plusieurs chitosanes de charges cationiques différentes, le degré de substitution du chitosane étant contrôlé lors de la conversion de la chitine en chitosane. Il est possible d'obtenir avec le chitosane un groupement amine par unité glucose (degré de substitution de 1). Le chitosane aura donc un caractère cationique beaucoup plus fort que l'amidon cationique utilisable en pâtes et papiers. Ce dernier n'a habituellement pas plus de un groupement amine pour 10 unités glucoses (degré de substitution de 0,1). Combiné à la grande similarité de sa structure à celle de la cellulose, cette charge cationique supérieure du chitosane rend son utilisation particulièrement intéressante pour le genre d'application envisagé où le milieu est fortement contaminé en particules anioniques dissoutes et colloïdales. Plus il y a d'amines attachées à la molécule, plus forte sera sa charge cationique. En jouant sur le degré de polymérisation et sur la charge cationique, on pourra préparer des chitosanes agissants selon leur arrangement soit comme un flocculant, soit comme un coagulant dans différents programmes de rétention.

Les groupes chimiques liés au squelette du chitosane peuvent établir des liaisons hydrogènes, covalentes ou ioniques avec d'autres polymères naturels comme la cellulose et l'amidon ainsi qu'avec les différents groupements de surface des fibres de bois. Par exemple, des liens covalents peuvent se créer entre les groupements aldéhydes de la pâte et les amines primaires du chitosane. L'anion carboxyle peut former un lien ionique avec le cation ammonium. La figure 1.9 présente les différents types de liaisons possibles entre la fibre et le chitosane.

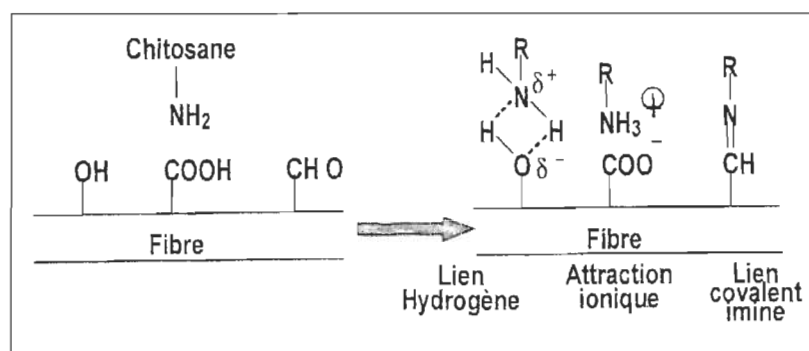


Figure 1.9 Types de liaisons possibles entre le chitosane et la fibre

1.2.1 Utilisation du chitosane en sciences et en pâtes et papiers

L'industrie et la science s'intéressent depuis peu au chitosane qui laisse entrevoir de nombreuses applications. Le chitosane pourrait être utilisé, par exemple, pour le traitement et la purification de l'eau contaminée aux métaux lourds ou aux isotopes radioactifs [7]. La forme amine libre ($-NH_2$) du chitosane permet une liaison de la molécule à de nombreux métaux. Le chitosane peut également servir de vaccin pour les plantes. En effet, le chitosane déclenche des activités biologiques variées quand on l'injecte en très faible quantité à une plante [8]. De nombreuses recherches visant l'utilisation de la chitine et du chitosane pour la confection de gels utiles en médecine sont également en cours et semblent donner des résultats intéressants [4]. De plus, les propriétés d'adhésion du chitosane sur les tissus permettent d'envisager plusieurs applications dans le domaine du textile notamment pour imperméabiliser et protéger le tissus des champignons et des bactéries, la chitine inhibant le développement de certains micro-organismes [4].

Dans les pâtes et papiers, le chitosane a démontré un certain potentiel comme agent de force sèche et humide [9-12]. Il semble aussi être le seul additif polymérique connu à ce jour pouvant améliorer du même coup les forces sèches et humides de même que la force des matelas fibreux humides jamais séchés de pâte chimique [13], ainsi que de la pâte mécanique de meule [14]. Cette augmentation de la force à la section humide de la machine à papier pourrait résulter en une augmentation de la productivité de la machine en réduisant la fréquence des casses. Des liaisons covalentes entre les fibres et le chitosane seraient responsables de cette augmentation de la force des matelas humides.

Laleg et Pikulik relèvent dans leur article dès 1991, l'effet de floculation du chitosane sur les fibres [13,14]. Des essais en laboratoire et sur des machines pilotes ont démontré que le chitosane pouvait augmenter substantiellement la rétention première passe, la rétention de charge et le drainage sans effets négatifs sur l'opération de la machine ni sur la qualité du papier produit [5]. De plus, le chitosane permet d'augmenter la rétention de charges minérales dans la feuille sans affecter la force de cette dernière, ce qui permet une augmentation d'opacité [5].

1.3 Coagulation et floculation

Les différents constituants de la suspension fibreuse développent dans l'eau une surface généralement chargée négativement. Cette charge négative provient de la dissociation des groupements carboxyles et sulfonates présents naturellement ou introduits par le processus de mise en pâte sur la cellulose, les hémicelluloses ou la lignine des fibres. Les substances dissoutes ou colloïdales libérées du bois pendant les procédés de mise en pâte et de blanchiment ainsi que les pigments et les charges minérales, sont aussi généralement chargés négativement [1].

Une charge électrique se développe à l'interface eau/solide des particules dispersées dans l'eau (colloïde). Un équilibre des charges s'établit entre les charges fixes à la surface d'une particule et les autres ions mobiles en solution, tel que décrit par Helmholtz, Gouy, Chapman et Stern dans leur théorie de la double couche électrique (Voir la figure 1.10) [15].

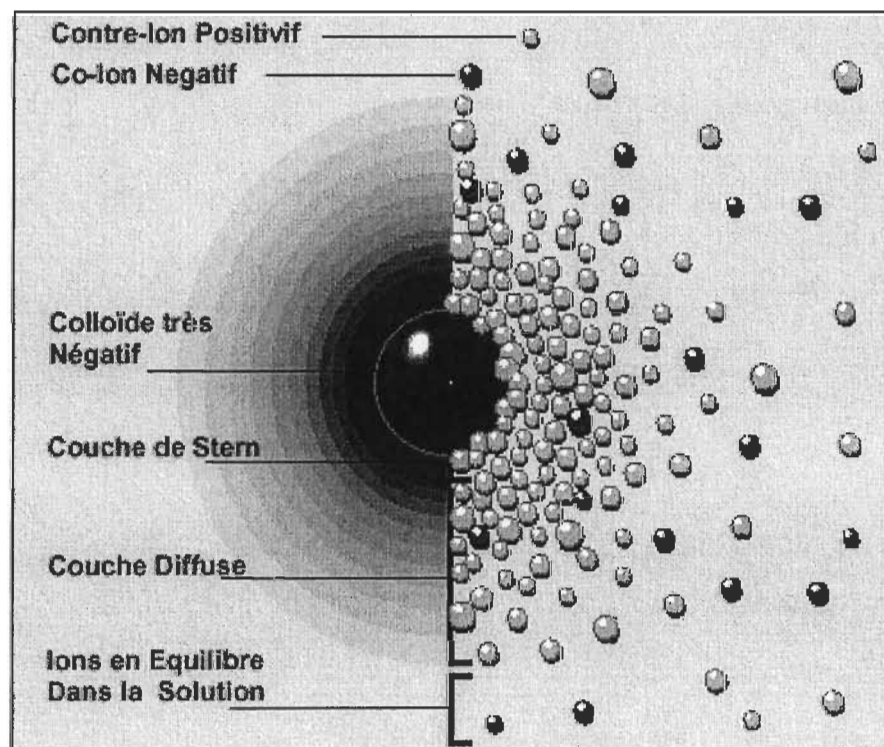


Figure 1.10 Représentation schématique de la double-couche électronique

La charge anionique (négative) à la surface du colloïde est partiellement neutralisée par l'attraction de cations (positifs) présents dans l'eau environnante. Cette attraction de cations forme une couche fermement liée autour de la particule chargée appelée couche de Stern, causant une réduction partielle du potentiel énergétique du système dans cette région. D'autres ions positifs sont également attirés par le colloïde négatif. Par contre, ces ions sont maintenant repoussés par la couche de Stern et par les autres ions positifs qui tentent de se rapprocher du colloïde. Il en résulte un équilibre sous forme d'une couche diffuse de contre-ions. On retrouve une forte concentration d'ions près de la surface de la couche de Stern alors que la concentration diminue à mesure qu'on s'éloigne du colloïde jusqu'à l'obtention d'un équilibre dans la solution environnante. Cette double couche est donc constituée d'une couche fixe et d'une couche mobile d'ions. L'interface entre ces deux couches constitue un plan de glissement où le potentiel électrique est appelé le potentiel zéta (voir la figure 1.11) [2].

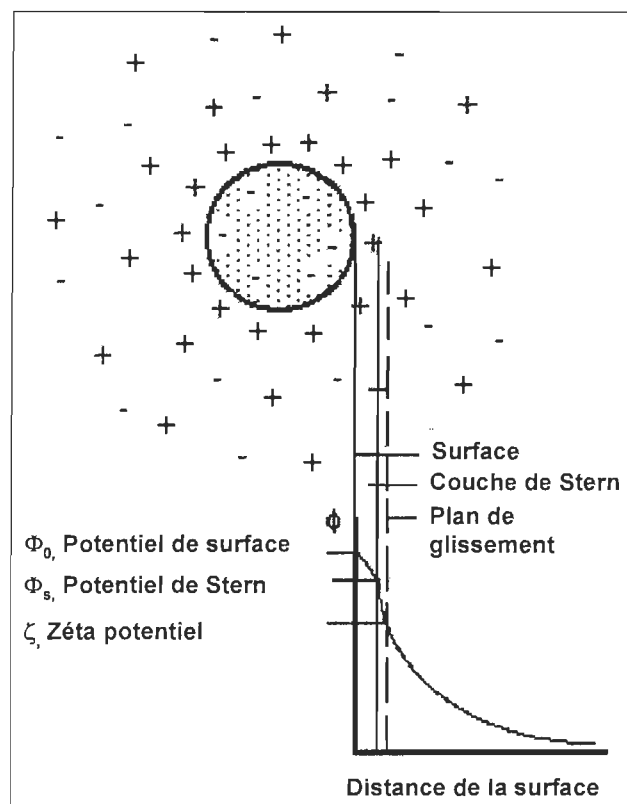


Figure 1.11 Variation du potentiel en fonction de la distance de séparation de la surface

L'habileté d'un système à la coagulation dépend de forces internes soit de la somme des forces électrostatiques de répulsion et des forces d'attraction de Van der Waals. Lorsque deux particules s'approchent, elles s'attirent fortement jusqu'à ce que les interactions entre les nuages électroniques des molécules deviennent significatives (répulsion).

Les agents de rétention agissent en favorisant le rapprochement des différents composants de la pâte, ayant naturellement tendance à se repousser, pour former des agrégats. Cette modification permet alors une séparation beaucoup mieux contrôlée de l'eau et des ingrédients solides sur la toile de formation de la machine à papier, ce qui améliore la rétention des éléments fins de la suspension tout en favorisant le drainage de l'eau à travers le matelas fibreux en formation sur la toile de la machine à papier. Plusieurs types de sels inorganiques et de polymères sont utilisés dans l'industrie des pâtes et papiers pour améliorer la rétention et le drainage. Selon leur mécanisme d'action, ces produits agiront soit comme coagulant, soit comme floculant.

Un coagulant agit en neutralisant les charges en présence, ainsi les forces de répulsion diminuent, entraînant la formation d'agglomérats. Deux mécanismes de coagulation existent: la neutralisation uniforme de la charge et la coagulation par adhérence en mosaïque. Les coagulants sont soit des sels inorganiques chargés ou des polymères hautement cationiques avec un poids moléculaire relativement bas. Un floculant est plutôt un polymère de haute masse moléculaire et de faible densité de charge. La formation d'agglomérats se produit par des réactions de pontage entre le floculant et les composantes de la pâte.

Il n'est pas rare qu'un coagulant et un floculant soient utilisés simultanément dans un même programme de rétention. On procède alors à une pré-addition du coagulant afin d'abaisser la demande cationique des systèmes fortement contaminés en déchets anioniques.

La section suivante présente en détails le principe des différents mécanismes d'action des agents de rétention [1,16].

1.3.1 La coagulation par neutralisation uniforme de la charge

La coagulation par neutralisation uniforme de la charge a lieu lorsque les répulsions électrostatiques entre les particules sont neutralisées par des électrolytes chargés positivement. La coagulation survient au moyen des forces attractives de Van der Waals entre particules non chargées.

Dans un système avec un potentiel zeta élevé, une force de répulsion importante résiste à la tendance de deux particules à se rapprocher. L'addition d'un coagulant neutralise alors la charge et réduit le potentiel zeta. Les particules peuvent alors se rapprocher jusqu'à ce que les forces de Van der Waals surpassent les forces répulsives et que la coagulation survienne. Habituellement, ceci se produit lorsque le potentiel zeta est réduit jusqu'à zéro.

Les produits les plus utilisés pour ce type de neutralisation sont des sels inorganiques tels l'alun et le chlorure de polyaluminium (PAC), ou organiques tels le poly-DADMAC, le polyéthylène imine (PEI) et les polyamines.

1.3.2 La coagulation par adhérence en mosaïque

La coagulation par adhérence en mosaïque est un phénomène intermédiaire entre la coagulation et la floculation. Ce type de mécanisme implique la formation d'îlots chargés positivement à la surface des particules chargées négativement. Elle se produit lorsque les molécules d'un polymère cationique de masse moléculaire moyenne d'environ 100,000 sont adsorbées localement sur la surface anionique des particules. L'attraction se produit entre les régions de charges opposées.

La neutralité de la charge n'est pas requise avec cette technique et la densité optimale d'îlots cationiques est souvent atteinte avec une faible réduction de la charge anionique du système.

Les polyamines, le polyéthylène imine, ainsi que le poly-DADMAC peuvent produire ce type de mécanisme utilisé surtout comme aide au drainage.

1.3.3 Flocculation par pontage

La flocculation par pontage a lieu lorsqu'un polymère de haut poids moléculaire (supérieur à 1,000,000) et de basse densité de charge fixe l'une de ses extrémités sur une particule anionique. L'extrémité en extension peut alors entrer en contact avec les sites négatifs d'une autre particule et créer un pont entre elles. Les polyacrylamides (PAM) sont particulièrement efficaces pour former ce type de pontage.

1.3.4 Flocculation par formation de réseau

Dans ce type de flocculation, un polymère non ionique, habituellement de l'oxyde de polyéthylène (PEO), forme avec un cofacteur de résine phénolique pouvant s'adsorber sur la cellulose, un réseau semblable à un filet dans lequel les particules en suspension seront capturées. Ce système, de par son mécanisme d'action, demeure efficace même en présence d'une grande quantité de déchets anioniques dissous et est surtout employé pour des applications comme dans la fabrication du papier journal, où il y a une forte concentration de ce type de substances. Cependant, même si ce genre d'approche est très efficace pour améliorer la rétention, elle ne pourra pas toujours apporter le bénéfice associé à l'élimination des déchets anioniques et donc au contrôle de la déposition qu'apporte certains autres systèmes de rétention.

1.3.5 La flocculation par système à deux composantes

Ce système est un des plus utilisé par les papetières. Il fait intervenir une combinaison de polymères de charges opposées. Un polymère cationique est d'abord adsorbé sur les particules provoquant une flocculation par pontage ou par adhérence en mosaïque selon sa masse moléculaire. Après une étape de cisaillement provoquée par la turbulence auquel elle est soumise durant son parcours vers la caisse d'arrivée, la suspension est refloculée par l'ajout d'un deuxième polymère chargé négativement. Ce système permet d'obtenir des flocs plus résistants au cisaillement. Il existe également sur le marché des systèmes à deux composantes combinant un coagulant et un flocculant de charges cationiques.

1.3.6 Les systèmes à microparticules

Le système à microparticules comprend un polymère cationique en conjonction avec une suspension de particules anioniques de très petites tailles (microparticules). Dans un premier temps, la composante cationique est ajoutée pour flocculer les fibres et les charges par pontage. Après l'étape de cisaillement pour redisperser les floccs, les microparticules anioniques permettent la formation de liens ioniques forts avec les polymères cationiques présents à la surface des particules. Cette dernière étape favorise l'agglomération du mélange dans un réseau de petits agrégats ou microflocs qui favorisent la rétention et le drainage. Ces floccs plus condensés affecteraient moins la formation de la feuille.

Certaines usines prétendent que les microparticules, telle la bentonite, joueraient un rôle dans le contrôle des particules dissoutes diminuant la quantité de matières collantes s'accumulant sur les caisses aspirantes des feutres de presses (Uhle Box), les toiles et les feutres, et même sur les rouleaux de granite. Un phénomène d'adsorption, d'échange d'ions ou une meilleure rétention de ces particules peuvent être invoqués pour expliquer ce phénomène.

1.4 Contaminants anioniques et demande de charge

Les pâtes mécaniques sont employées pour fabriquer une gamme variée de papiers d'impression incluant les journaux, les papiers supercalandrés (SC) et les papiers légers couchés (LWC). Toutefois, il est bien connu que l'utilisation des pâtes mécaniques introduit une variété appréciable de contaminants dans les eaux de procédé de l'usine. En effet, l'eau blanche produite par la machine à papier contient une grande proportion de fibres cellulosiques et de charges minérales qui n'ont pas été retenues dans la feuille de papier lors de sa formation sur la machine à papier. De plus, elle contient diverses substances dissoutes et colloïdales (SDC) provenant principalement du bois. Ces substances émanent principalement des opérations de mise en pâte et de blanchiment des pâtes mécaniques, ainsi que de l'addition de nombreux produits chimiques durant la fabrication du papier. Elles sont principalement constituées de composés de basses masses moléculaires, tels les résines et les acides gras, les stérols, les terpènes, les

glycérides et des extractifs phénoliques tels les lignanes [17]. Il est aussi connu que les sucres du bois contribuent aux substances dissoutes et colloïdales qui peuvent avoir un effet négatif sur les propriétés de la pâte [18]. Ces substances peuvent atteindre des concentrations aussi élevées que 100 mg/L dans les circuits d'eau particulièrement fermés [19]. Ces composés sont plus petits que les fines cellulosiques et les pigments de charges présents dans la suspension de pâtes et possèdent un important caractère anionique résultant d'une forte densité de charges négatives. Ils sont donc très réactifs et réagissent rapidement avec les additifs chimiques utilisés lors de la fabrication du papier, ce qui réduit nettement leur efficacité. Cependant, l'effet inhibiteur des SDC sur les autres additifs chimiques tels les agents de rétention cationiques ne peut être attribué à ce seul caractère anionique [20].

Tous ces constituants se retrouvent en suspension dans la pâte, alors qu'une très faible proportion d'entre eux est adsorbée sur les fibres. Puisque ces matières ne sont pas entièrement extraites du circuit avec le papier fini, elles ont tendance à s'accumuler dans les circuits d'eau de la machine à papier. L'accumulation excessive de ces substances résulte généralement en des problèmes d'opération ou de qualité importants. Elles peuvent causer, par exemple, une diminution du taux de drainage, favoriser la corrosion et l'activité microbienne ce qui peut entraîner une détérioration considérable des opérations de la machine à papier. De plus, l'accumulation de ces substances favorise la formation de dépôts de poix « pitch » occasionnant des lavages et des changements de toiles ou de feutres plus fréquents. La formation de trous dans le papier, en plus d'affecter la qualité du papier produit, occasionnera une diminution significative de ses propriétés mécaniques conduisant à une augmentation du taux de casses [20,22].

La poix est aussi connue pour réduire les liaisons fibre-fibre, ayant pour conséquence la réduction de la résistance à la tension du papier. En effet, les extractibles de la lignine et d'autres matériaux tensioactifs réduisent la possibilité de formation de ponts hydrogènes entre les fibres [21].

La concentration et la nature des SDC ne peuvent pas être déterminées adéquatement en examinant un seul paramètre, plusieurs méthodes parallèles sont plutôt proposées. La

conductivité, la dureté, la turbidité, la demande chimique ou biologique en oxygène (DCO et DBO), le potentiel zéta, la demande de charge du filtrat d'une pâte sont les principales méthodes utilisées. Un compte visuel du nombre de particules de résine sur une surface donnée à l'aide d'un microscope est parfois utilisé. Les particules de résine ont l'aspect de petites billes rondes très faciles à identifier au microscope.

En raison de la nature très variée des SDC il faut en général recourir à une combinaison de ces méthodes pour obtenir une meilleure compréhension du système. Les latex par exemple, qui ne proviennent pas du bois, auront un effet très important sur la turbidité, alors que le matériel dissous de faible longueur moléculaire aura tendance à faire augmenter la conductivité. Les particules colloïdales, pour leur part, seront responsables d'une augmentation de la demande de charge. Certains chercheurs [22] ont mis au point des méthodes analytiques permettant de séparer et de quantifier chaque constituant de l'eau blanche d'une usine afin d'obtenir une meilleure compréhension du système.

La quantité et la nature des SDC sont différentes d'une usine à l'autre et dépendent des conditions spécifiques de l'usine, tel le procédé de mise en pâte, les espèces de bois entrant dans le procédé, le procédé de blanchiment utilisé, les additifs chimiques utilisés, les contaminants présents dans l'eau fraîche, le degré de fermeture du système d'eau blanche et la présence ou non de laveurs de pâte. Dans cet ordre d'idée, un blanchiment au peroxyde libère dans le procédé une quantité trois fois plus grande de déchets anioniques qu'un blanchiment à l'hydrosulfite en raison du haut pH nécessaire à ce type de blanchiment [23]. De même, l'augmentation de la température et de la pression dans un procédé de mise en pâte de meule (SGW) dans le but d'améliorer des propriétés de force du papier, aura aussi pour conséquence d'augmenter la quantité de SDC dans le système.

L'espèce de bois et la qualité d'écorçage des billes de bois sont des facteurs déterminants. Puisque l'écorce contient six fois plus de matière extractible que le bois, un résiduel d'écorce augmentera la quantité d'extractible dans les copeaux de bois. L'épinette noire contient légèrement plus d'extractibles que le sapin baumier.

Dans certaines usines utilisant un mélange de pâtes désencrée et de pâte thermomécanique (PTM), il a été observé que ces particules pouvaient induire la déposition de résidus collants provenant de la pâte désencrée appelés communément «stickies» et rendant l'opération des machines très difficile.

Spécialement dans les usines utilisant de la pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, l'installation d'un laveur de pâte peut s'avérer rentable. Le lavage de la pâte aura pour effet de retirer une très grande partie des débris anioniques qui étaient contenus dans la pâte. Il en résulte des demandes cationiques beaucoup plus stables et beaucoup plus basses.

Il a été démontré qu'un pré-traitement de la pâte épaisse contaminée, tôt dans le procédé, avec un polymère cationique de bas poids moléculaire du type polyamine, polyéthylène imine ou poly-DADMAC, pouvait ramener à des niveaux tolérables la déposition de dépôts sur la machine et améliorer les performances des autres additifs du bout humide [24,25]. Ce type de polymère communément appelé ATC (anionic trash catcher) ou fixatif peut, par exemple, contrer l'effet nuisible des SDC sur l'efficacité des systèmes de rétention à microparticule dans un système fortement contaminé [22].

Normalement, plus le polymère qui agit par adsorption et coagulation a une densité de charge élevée, plus il est efficace. Il faut cependant s'assurer avant d'introduire un tel produit dans un procédé qu'il soit celui le plus compatible avec les autres additifs chimiques utilisés dans la fabrication du papier et qu'il ne réduise pas leur efficacité.

Diverses autres stratégies peuvent être utilisées pour contrer l'effet néfaste de ces substances. Certaines usines tentent de régler le problème à la source en éliminant de leurs matières premières certaines essences particulièrement nuisibles du point de vue des matières extractibles (pin gris, peuplier faux tremble) et en exerçant un contrôle de l'inventaire des copeaux ou des billots afin de favoriser au maximum la dégradation naturelle des substances nuisibles par les bactéries. Certaines usines traitent leur eau fraîche pour en éliminer les acides humiques particulièrement nuisibles [20]. La séparation des circuits d'eau des pâtes mécaniques et des machines est également une mesure pouvant contrer ou réduire les effets nuisibles des SDC [23].

D'autres usines ajoutent des pigments, tels le talc ou la bentonite, qui adsorberaient les matières dissoutes et colloïdales probablement par un mécanisme non ionique [20], bien que certains auteurs émettent l'hypothèse qu'un échange de cations à la surface de ces particules puisse être en cause [23]. La possibilité de neutralisation des déchets anioniques par le carbonate de calcium (PCC ou GCC) est présentement aussi sous étude [26]. La grande surface spécifique du PCC et sa charge légèrement positive seraient responsable de cette propriété.

Il est important de retenir que les déchets anioniques provenant de la pâte mécanique peuvent déclencher d'importants problèmes d'opération ou de qualité du papier et que s'ils ne peuvent être éliminés à la source on peut contrer leur effet grâce à certains additifs permettant de les retenir dans la feuille et ainsi de les éliminer en continu.

1.5 Les pigments et les charges

Le marché des papiers de communication exige un produit de plus en plus de qualité présentant de bonnes propriétés physiques, une blancheur élevée, une opacité améliorée, de la brillance, ainsi que d'excellentes caractéristiques d'imprimabilité. L'incorporation de charges minérales, généralement blanches dans le papier, est une technologie à la portée des papetières pour atteindre ces objectifs. Les charges peuvent également, dans certains cas, remplacer les fibres cellulosiques à meilleur coût. Les charges sont ajoutées au papier dans une proportion pouvant aller jusqu'à 35 % dans certains types de papiers.

Parmi ces charges minérales, on retrouve les glaises, le talc, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane ou la silice. En venant s'insérer dans les vides de la texture du réseau fibreux, ces particules peu poreuses généralement sphériques, en plaquettes ou en aiguilles sont responsables de l'uniformisation de l'absorption de surface et de l'apparence du produit final. Elles permettent d'améliorer la blancheur, l'opacité, le lustre, le lissé et la friction du papier. Par contre, ces pigments de petite dimension (entre 1 et 5 μm) sont difficiles à retenir dans la feuille et nécessiteront un système de rétention plus efficace. Bien que l'incorporation de pigments s'avère généralement bénéfique pour les propriétés optiques, elle résulte cependant en une diminution significative des propriétés mécaniques du papier ce qui nécessite l'addition de plus de pâte Kraft afin de

maintenir les propriétés mécaniques du papier. En effet, ces particules insérées dans la structure fibreuse altèrent les liaisons interfibres ce qui résulte en une diminution des propriétés de résistances du papier. L'affaiblissement augmente avec le taux de charges. Si un bon système de rétention, permettant une bonne répartition des pigments à travers la feuille, n'est pas utilisé, des problèmes d'envers (two-sidedness) et de poussière, lors de l'impression, pourraient survenir en raison de mauvaises liaisons entre les charges et les fibres du papier.

Bien qu'ils soient généralement blancs, certains pigments colorés sont utilisés pour donner diverses teintes au papier.

La glaise communément appelée kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est la charge minérale la plus utilisée en Amérique du Nord [16]. Elle se présente sous la forme de petites plaquettes hexagonales. Cette glaise n'est cependant pas très brillante (entre 75 et 81 de blancheur) car elle est contaminée par des impuretés de fer. Son prix de revient est très bas. Les glaises sont utilisées à d'autres fins en pâtes et papiers, notamment dans les sauces de couchage.

Le talc est bien connu dans les pâtes et papiers comme un agent de contrôle de la poix et des matières collantes « stickies » et comme charge minérale [1]. Contrairement au carbonate de calcium, il est chimiquement inerte et peut donc être utilisé à n'importe quel pH. De plus, il a l'avantage d'avoir une rétention naturelle très élevée [1].

Le dioxyde de titane (TiO_2), grâce à son fort indice de réfraction, donne au papier une impression de blancheur inégalée. Il possède un coefficient de diffusion de la lumière très élevé ce qui en fait un pigment opacifiant très efficace [16]. Son prix à la tonne est cependant très élevé (environ 20 fois le prix de la glaise de charge).

Un autre type de pigment de plus en plus populaire a fait son apparition avec la venue du papier alcalin ou neutre, il s'agit du carbonate de calcium.

1.5.1 Le carbonate de calcium

Il existe trois principales sources de carbonate de calcium: celui provenant de la craie (coquillage marin microscopique), celui provenant de dépôts de carbonate de calcium (marbre, granite) (GCC) et enfin celui fabriqué en usine à partir de chaux; le carbonate de calcium précipité (PCC). Ces produits existent sous différentes formes cristallines, différentes grosseurs de particules et la distribution de tailles des pigments peut être très variable [1].

En Europe, le carbonate de calcium (Craie et GCC) a commencé à remplacer la glaise (china kaolin clay) dès les années 1950. La présence de nombreux gisements bien répartis à travers l'Europe et les propriétés moins abrasives de ces pigments, comparativement à la glaise (extraite des gisements anglais), ont provoqué ce changement [25]. Les nombreux gisements permettaient une facilité d'approvisionnement et un prix plus abordable. L'abrasivité moins grande du carbonate permettait de prolonger la durée de vie des toiles en cuivre et en bronze de l'époque.

En Amérique cependant, ces avantages économiques n'existaient pas [27]. En effet, le kaolin extrait des mines de Georgie demeurait moins cher et moins abrasif. L'utilisation du carbonate de calcium a commencé à se développer avec l'apparition des usines de fabrication de carbonate de calcium précipité (PCC), sur le site même de l'usine, à des coûts compétitifs avec le kaolin à la fin des années 1970.

La solubilité du carbonate de calcium requiert cependant des conditions alcalines ou neutres. En effet, en milieu acide, le carbonate de calcium (CaCO_3) est décomposé en ions calcium (Ca^{2+} soluble) et en gaz carbonique (CO_2). Traditionnellement, les papiers à base de pâte mécanique étaient fabriqués en milieu acide qui correspond au pH naturel des pâtes mécaniques. Par contre, une augmentation du pH suite à l'incorporation du carbonate de calcium aurait pour effet de provoquer le jaunissement de la pâte mécanique et une perte de blancheur. Ce jaunissement est provoqué par la formation de groupements chromophores de type quinone de la lignine résiduelle de la pâte mécanique [28]. L'utilisation du carbonate de calcium impose donc aux fabricants de papier voulant utiliser ce type de pigment de convertir leurs opérations en milieu neutre

ou alcalin. Grâce au développement récent d'un PCC modifié pour résister au milieu acide, le pH pratique le plus bas auquel le carbonate de calcium peut être appliqué économiquement est 6,5, ce qui permet de fabriquer le papier à base de pâte mécanique en incluant du carbonate de calcium dans des conditions où le jaunissement alcalin sera très limité [29].

Bien que cette conversion visant l'utilisation du carbonate de calcium comporte quelques inconvénients, les avantages liés à l'utilisation du CaCO_3 sont très importants. Pour un dollar, le PCC donne les meilleurs indices de performance de tous les pigments communément utilisés [30]. Il a aussi une excellente brillance et une très bonne opacité. Dans le cas des papiers à base de pâte chimique, l'incorporation de ce pigment permet de produire un papier plus blanc de façon plus économique et moins dommageable pour l'environnement. En effet, il permet de réduire la quantité de produits chlorés utilisés pour blanchir les pâtes chimiques.

Le fait de produire le papier en milieu neutre a l'avantage de réduire la corrosion des équipements. Le papier produit a de meilleures propriétés d'archivage et résiste mieux au temps. Un bas pH accélère l'hydrolyse de la cellulose et donc la dégradation du papier. Le PCC est également le seul pigment connu qui augmente le coefficient de friction du papier facilitant ainsi son bobinage et le guidage pendant l'impression, le papier ayant moins tendance à glisser [29].

Par contre, les conditions de pH neutres ou alcalines sont plus favorables à la prolifération d'algues et des bactéries. Un suivi plus rigoureux de la croissance microbienne est donc très important dans ces conditions. De plus, un ajustement du système de rétention pourrait être nécessaire, en effet, les polymères chargés peuvent avoir des caractéristiques différentes à différents pH surtout en ce qui concerne la densité de charge. Le potentiel zéta de la pâte diminuera avec une augmentation du pH en raison de la dissociation des groupements carboxyles de la cellulose et des hémicelluloses. Le pH exerce également une influence significative sur la concentration de déchets anioniques. La probabilité de problèmes liés aux dépôts de poix sera plus élevée en raison de la dissolution de la résine du bois. Les acides résiniques et les

matières colloïdales seront présents en plus grande concentration dans l'eau blanche. À titre d'exemple, une augmentation du pH de 5,5 à 8,2 augmente la concentration de déchets anioniques d'environ 20 % [23]. L'augmentation de la dureté du système en raison de la décomposition du carbonate de calcium sera aussi néfaste en augmentant les probabilités de déposition organique ou inorganique.

1.6 But et objectifs

L'objectif principal de ce travail est d'améliorer la rétention des fibres et des charges minérales dans la fabrication des papiers d'impression à base de pâte mécanique et de comparer l'efficacité de différents programmes de rétention dans la fabrication de ce type de papier. Bien entendu, une telle étude ne peut se faire sans tenir compte des nouvelles orientations de cette industrie. C'est pourquoi, en plus des essais en condition acide, des essais en condition neutre en présence de carbonate de calcium ont été effectués.

L'amélioration de la rétention peut passer par le développement de nouveaux adjuvants chimiques. L'un des objectifs de ce projet est d'évaluer le potentiel d'un de ces nouveaux adjuvants, le chitosane, comme agent de rétention. Son effet sur le drainage sera également évalué à l'aide d'un appareil mis au point pour cette étude et qui permet d'établir des courbes de drainage caractéristiques.

Chapitre 2 - Méthodologie

2.1 Essais en milieu acide

2.1.1 La pâte et les produits chimiques utilisés

Pour l'évaluation des divers programmes de rétention traditionnels et non traditionnels en milieu acide, nous avons échantillonné le mélange de pâtes alimentant directement la machine à papier couché de l'usine Kruger de Trois-Rivières pour un grade spécifique. L'échantillonnage a été effectué juste avant l'entrée du tamis primaire. Les principales caractéristiques de ce mélange de pâte #1 (milieu acide) sont présentées au tableau 2.1. Il faut noter que ces caractéristiques représentent une moyenne des divers mélanges échantillonnés lors de cette série d'essais (7 séries d'échantillons sur 7 jours différents). La moyenne et l'écart type des divers essais de rétention totale et de cendres ont été déterminés.

Tableau 2.1 Caractéristiques de la pâte #1 (milieu acide)

Pâte mécanique de meule	60%
Pâte Kraft	40%
Cassé non-couché	10-20%
Cassé couché	10-20%
Consistance	0,7 à 0,8%
Cendres	18-20%
pH	4,5-5,5
Demande cationique	300-400 $\mu\text{eq/L}$

Les chitosanes utilisés proviennent de deux sources différentes. Ceux identifiés dans cette étude par les lettres A à D ont été préparés spécifiquement pour cette étude à

différents degrés de polymérisation et différentes charges. Les chitosanes identifiés comme les chitosanes Kitomer CN proviennent de la compagnie Le Groupe R.T. Inc. (On retrouve aux tableaux 2.4 et 2.5 de ce chapitre les caractéristiques de chacun de ces chitosanes).

Les polymères commerciaux utilisés dans cette étude tels les polyamines, le poly-DADMAC, l'oxyde de polyéthylène (PEO), la résine phénol formaldéhyde, les polyacrylamides cationiques et les microparticules nous ont été fournies par Sentinel Canada (maintenant Kemira Inc.), LPM Technologies Inc. et EKA Chemicals. Les coagulants polyamines et poly-DADMAC ont des poids moléculaire variants de bas à moyen et des densités de charge élevées. Les polyacrylamides cationiques ont un poids moléculaire moyen à élevé et une faible densité charge. Le PEO possède un poids moléculaire élevé avec une densité de charge nulle puisque c'est un polymère non ionique.

2.1.2 Évaluation de la rétention première passe totale et de cendres

Lors de la formation de la feuille par égouttage, la partie de la pâte non retenue dans la feuille passe dans l'eau blanche (E.B). La rétention première passe totale (RPP_{Tot}) est définie par la quantité de solides retenue sur la toile de la machine à papier par rapport à la quantité de solides de la pâte initiale correspondant à la pâte dans la caisse d'arrivée.

La rétention première passe totale est déterminée à partir de la consistance de la caisse d'arrivée et de celle de l'eau blanche selon l'équation 2.1 :

$$RPP_{Tot}(\%) = \frac{C_{ca} - C_{eb}}{C_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.1}$$

Où

RPP_{Tot} : Rétention première passe totale, %

C_{ca} : Consistance dans la caisse d'arrivée, %

C_{eb} : Consistance de l'eau blanche, %

La rétention première passe des cendres ($RPP_{Cendres}$) est la quantité de cendres retenue sur la toile par rapport à la quantité de cendres dans la pâte initiale (pâte de la caisse d'arrivée). La partie de cendres non retenue passe dans l'eau blanche (E.B). Dans cette étude, les cendres ont été mesurées à 525°C pendant un minimum de 4 heures.

La rétention première passe des cendres est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$RPP_{Cendres}(\%) = \frac{C_{ca} \times A_{ca} - C_{eb} \times A_{eb}}{C_{ca} \times A_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.2}$$

Où

$RPP_{Cendres}$: Rétention première passe des cendres, %

A_{ca} : Proportion de cendres dans la caisse d'arrivée, %

A_{eb} : Proportion de cendres dans l'eau blanche, %

Pour évaluer ces rétentions en laboratoire, un réservoir de drainage dynamique (Dynamic Drainage Jar ou DDJ) a été utilisé. Cet appareil a été développé il y a plusieurs années pour évaluer la rétention des fibres et des charges minérales selon différentes conditions expérimentales [31]. La figure 2.1 montre le schéma du dispositif utilisé pour les essais de rétention au laboratoire.

Dans une récente étude, Montplaisir [32] a déterminé les paramètres d'opération de l'appareil de drainage dynamique qui permettent de simuler les conditions d'une machine à papier. Une toile de 60 mailles au pouce (250µm), une vitesse d'agitation de 1400 rpm et un volume de 500 mL de pâte à 0.8 % de consistance ont été utilisés pour ces essais de rétention. Les pâtes sont d'abord placées dans un bain chauffant pour conditionner la pâte à 55°C. Cette température correspond à la température de la pâte dans la caisse d'arrivée de la machine à papier.

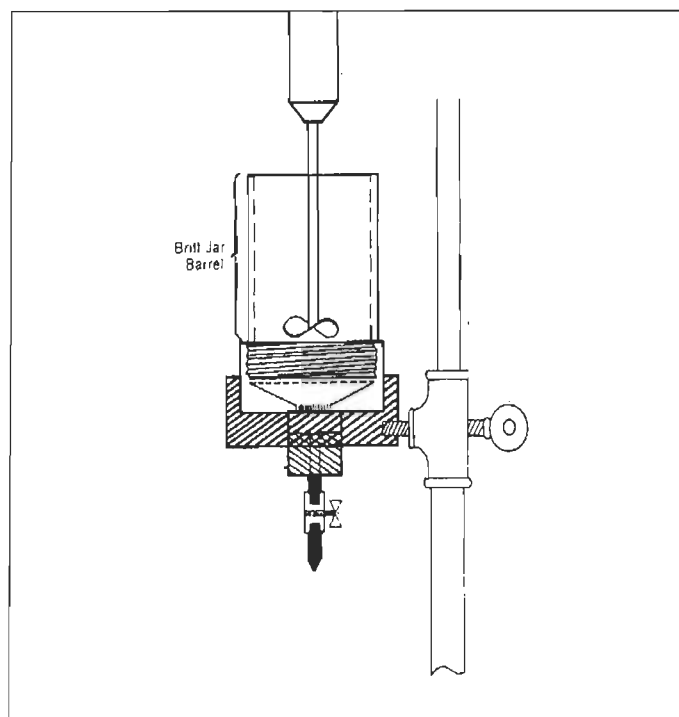


Figure 2.1 Appareil de mesure de la rétention (Réservoir de drainage dynamique DDJ)

Après avoir évalué la consistance et le pourcentage de cendres de la pâte initiale, on introduit d'abord le mélange dans l'appareil, on injecte ensuite les adjuvants chimiques suivant un dosage et une séquence pré-établie. Les dosages des coagulants et floculants de même que des chitosanes sont calculés en kg/tonne de pâte sèche. Afin de simuler les divers points d'addition des adjuvants chimiques par rapport à ceux de la machine à papier, nous avons utilisé la séquence d'addition présentée au tableau 2.2.

La consistance et les cendres du filtrat sont ensuite mesurées ce qui permet de calculer les rétentions première passe totales et de cendres à l'aide des équations 2.1 et 2.2. Pour plus de précision, des filtres en fibres de verre sont utilisés pour l'évaluation des consistances au cours de cette étude. Les filtres en fibres de verre ont des pores plus petits ($4\ \mu\text{m}$) permettant de mieux retenir les fines et les pigments que les filtres de papier ordinaires ($25\ \mu\text{m}$). Chaque essais est répété trois fois afin d'établir la répétitivité du test pour un dosage de polymère donné.

Tableau 2.2 Séquence d'addition des adjuvants chimiques

Temps (sec.)	Système double	Système à microparticules	Système PEO/Résine
0	Coagulant	Coagulant	Coagulant
10			Résine
20	Floculant	Floculant	PEO
21			Drainage
25		Silice	
30	Drainage	Drainage	

2.2 Essais en milieu neutre

2.2.1 La pâte et les produits chimiques utilisés

Pour évaluer la rétention et le drainage en milieu neutre dans la fabrication des papiers d'impression à base de pâte mécanique et comprenant du carbonate de calcium précipité (PCC), nous avons préparé en laboratoire notre propre mélange de pâte car le carbonate de calcium n'est pas encore utilisé pour ce genre d'application dans la région de Trois-Rivières. Le mélange de pâte Kraft, de pâte de meule et de carbonate de calcium précipité (PCC) a été préparé selon les proportions présentées au tableau 2.3.

Tableau 2.3 Caractéristiques de la pâte #2 (milieu neutre)

Pâte mécanique de meule	60%
Pâte Kraft	40%
PCC	10%
Consistance	0,7 à 0,8%
pH	6,8-6,9

Le carbonate de calcium utilisé est un carbonate de calcium précipité tolérant à l'acide PCC-AT (Albacar HO) fabriqué par la compagnie Speciality Minerals (SMI). On ajoute d'abord une solution commerciale de protection du PCC fournie par la compagnie SMI à la pâte puis le PCC. On mesure ensuite le pH que l'on ajuste entre 6,8 et 6,9 à l'aide d'une solution concentrée d'acide phosphorique. L'ion PO_4^{3-} protégera le PCC de la dissolution, c'est pourquoi on utilise cet acide pour ajuster le pH.

2.2.2 Rétention du carbonate de calcium

Le dosage du PCC dans une suspension de pâte est déterminé par titration avec l'EDTA qui permet le dosage des ions calcium préalablement solubilisés par addition d'acide chlorhydrique. Ces titrations sont effectuées sur le mélange de pâte initiale ainsi que sur les filtrats des essais de rétention (Eau blanche). Ces mesures permettent de calculer la rétention du PCC selon l'équation 2.3. Chaque essai a été répété trois fois afin de calculer la répétabilité du test. Nous avons calculé le coefficient de variation pour évaluer la répétabilité du test.

$$RPP_{PCC} = \frac{PCC_{ca} - PCC_{eb}}{PCC_{ca}} \times 100 \quad \text{Équation 2.3}$$

Où

RPP_{PCC} : Rétention première passe du PCC, %

PCC_{ca} : Proportion de PCC dans la caisse d'arrivée, mg/L

PCC_{eb} : Proportion de PCC dans l'eau blanche, mg/L

2.3 Charge et viscosité des chitosanes

La mesure de la viscosité des chitosanes permet d'avoir une idée approximative de la longueur des chaînes polymériques. Plus la viscosité est élevée, plus la chaîne polymérique est longue. La viscosité des chitosanes en Centipoise (cp) a été déterminée

à l'aide d'un viscosimètre Brookfield à 25°C et à une concentration de 0,5 % (p/p). Le tableau 2.4 présente les viscosités des divers chitosanes étudiés.

Tableau 2.4 Viscosité des chitosanes

Chitosane	Viscosité(cp) à 25°C
A	36,1
B	5,66
C	3,91
D	3,5
CN-294	16,0
CNI2-90	142
CNI2-60	192
CNI2-10	638
CNI2-120	75,2
CN-121	371

2.4 Mesure de la charge cationique des chitosanes

Un analyseur de charge électronique modèle ECA 200P de la compagnie Chemtrac a été utilisé pour mesurer la charge cationique des différents chitosanes et des polymères de rétention.

La cationicité du chitosane est fortement dépendante du pH du milieu dans lequel il est utilisé. Cette cationicité est attribuable à la présence des groupements amines sur la molécule de chitosane. En effet, le pH du milieu va plus ou moins agir sur la protonation des groupements amines et rendre le polymère plus ou moins cationique. Nous avons donc étudié la charge cationique des chitosanes à un pH fixe de 5 afin de connaître le mode d'action du polymère (floculant ou coagulant). À ce pH, les chitosanes présentent leur niveau de cationicité maximal. La demande de charge consiste à doser les chitosanes à l'aide d'un polymère anionique le polyvinylsulfonate de potassium (PVSK). On observe à l'aide de l'analyseur de charge le potentiel électrique de la

solution et on titre jusqu'à ce que celui-ci atteigne zéro. La charge cationique est déterminée à l'aide de l'équation 2.4. Le tableau 2.5 présente la charge cationique des différents chitosanes utilisés dans cette étude.

$$CC = \frac{\text{Vol.}_{\text{PVSK}} \times \text{Conc.}_{\text{PVSK}}}{\text{Conc.}_{\text{Chitosane}} \times \text{Vol.}_{\text{Chitosane}}} \quad \text{Équation 2.4}$$

Où

CC : Charge cationique, $\mu\text{eq/L}$

Vol._{PVSK} : Volume de PVSK, mL

Conc._{PVSK} : Concentration de la solution de PVSK, eq/L

Vol._{Chitosane} : Volume de chitosane, mL

Conc._{Chitosane} : Concentration de la solution de chitosane, g/100 mL

Tableau 2.5 Charge cationique des chitosanes

Chitosane	Charge cationique ($\mu\text{eq/L}$)
A	1896
B	1075
C	1326
D	1021
CN-294	2606
CNI2-90	1880
CNI2-60	1927
CNI2-10	1835
CNI2-120	1893
CN-121	1741

2.5 Courbes de drainage

La rétention, le drainage et la formation constituent les principales caractéristiques affectant l'efficacité de l'opération de fabrication du papier, de même que la qualité du papier produit. Dans le but d'étudier l'effet sur le drainage des différents adjuvants chimiques testés au cours de cette étude, nous avons mis en place un appareil inspiré des travaux de Abson *et al.* [33], ainsi que de ceux de Gess [34]. Unhebend a également effectué une revue exhaustive des équipements de mesure du drainage existants [31].

L'appareil mis au point est un appareil de drainage dynamique (DDJ) modifié relié à une pompe à vide et doté d'une chaîne d'acquisition de données permettant de relever la pression en fonction du temps pendant le drainage de la suspension de pâte. Un programme en langage «Visual Basic» et une Macro en «Excel» permettent d'acquérir les données transmises par un capteur de pression. Le schéma de l'appareil est présenté à l'annexe 1. Le montage comprend un ordinateur personnel 486 DX2 66, un réservoir de drainage dynamique modifié (Britt Jar), une pompe à vide, un capteur de pression de type OMEGA model PX305-050AI, une carte d'acquisition de données et deux erlenmeyers à vide. Le premier erlenmeyer sert à récupérer le filtrat et l'autre sert de trappe à eau pour protéger la pompe à vide.

La carte d'acquisition utilisée ne possède que des entrées en tension (voltage) alors que le capteur de pression est muni d'une sortie courant (4 à 20 mA). On doit alors introduire une résistance de 500 ohms pour obtenir une sortie en tension de 2-10 V CD pouvant être interprétée par la carte d'acquisition. Ce signal est ensuite converti en pression via une équation mathématique (annexe 1). L'aspect des courbes de la pression en fonction du temps va nous renseigner sur le drainage et la structure du matelas fibreux formé. La courbe obtenue dépendra du taux de filtration et de la résistance du matelas fibreux au passage de l'air. La figure 2.2 présente une courbe de drainage typique obtenue pour une suspension de pâte traitée avec un coagulant (poly-DADMAC) et un flocculant (polyacrylamide cationique). Cette figure montre la mesure en continu du vide généré par la pompe durant le drainage de l'eau blanche à travers le matelas fibreux en formation sur la toile de filtration. Les mesures sont en pression

absolue (pression atmosphérique = 101,3 kPa). Cette courbe décrit le comportement du vide lors du drainage de l'eau blanche à travers le matelas fibreux et peut être interprétée en fonction du phénomène de drainage réel sur une machine à papier.

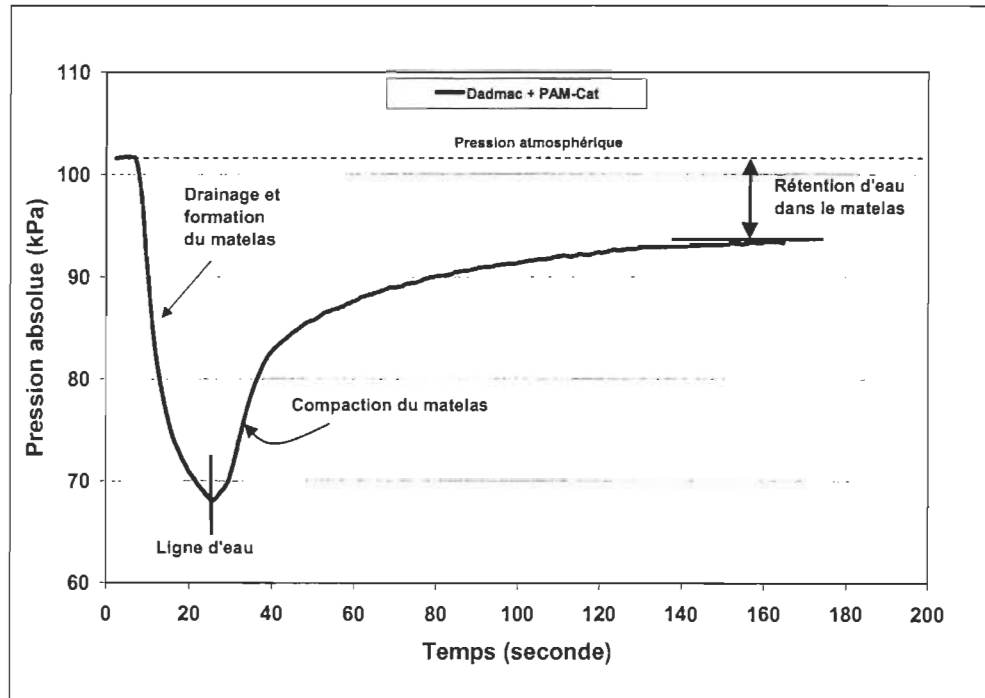


Figure 2.2 Courbe de drainage typique pour un système à deux composants (poly-DADMAC et polyacrylamide cationique)

La première partie de la courbe correspond au drainage de l'eau durant la formation du matelas fibreux sur la toile. Durant cette phase, l'eau blanche s'égoutte continuellement à travers le matelas fibreux en formation par l'action du puissant vide produit par la pompe. Le vide augmente continuellement jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale, soit lorsque le niveau de la suspension atteint la surface du matelas fibreux. Cette phase correspondrait à la ligne d'eau sur la machine à papier. Par la suite, débute l'étape de la consolidation et de la compression du matelas fibreux. L'eau présente dans le matelas est encore extraite par l'application du vide mais celui-ci diminue jusqu'à une valeur minimale (inférieure à la pression atmosphérique) à mesure que la résistance à la filtration du matelas augmente. De l'air est également aspiré à travers le matelas ce qui permet de comprimer le matelas et d'extraire une partie de l'eau retenue dans le matelas

fibreux qui oppose maintenant une résistance au pompage de l'air. De plus, l'introduction d'air dans le système diminue la capacité de la pompe à vide. Finalement, on observe que la pression finale mesurée est inférieure à la pression atmosphérique. Ceci serait attribuable à la résistance intrinsèque du matelas fibreux formé et serait également fonction de la quantité d'eau résiduelle contenue dans le matelas. Le niveau de ce plateau est dépendant de la structure du matelas fibreux (porosité) et de la nature des floes créés. Ces facteurs peuvent être critiques pour déterminer la réponse du papier à l'extraction d'eau lors du pressage et du séchage de même que pour la formation de la feuille. Des floes moins compacts retiennent mieux l'eau et il y est plus difficile d'y éliminer de l'eau par pressage et par séchage ce qui affecte la productivité de la machine. Une meilleure formation améliore l'élimination de l'eau par pressage et séchage. Ainsi, les feuilles de plus grande porosité bien qu'elles aient un taux de drainage initial plus élevée auront tendance à créer des chemins préférentiels pour l'eau et répondent moins bien à la compression et au déplacement dans la zone de vide.

Il faut cependant être conscient que les mécanismes contrôlant le drainage réel sur une machine à papier sont très complexes. En effet, une machine à papier comprend quatre zones de drainage (drainage, vacuum, pressage et séchage). Une pâte peut être facile à drainer mais difficile à presser et sécher. Lors de la formation de la feuille sur une machine, la pâte est sous haute turbulence. Cette turbulence est générée par divers éléments de la machine, soit la caisse d'arrivée et les éléments de drainage de la table de formation. Dans l'appareil mis au point, l'agitation est arrêtée avant de commencer le drainage pour éviter les éclaboussures de pâte ce qui élimine la turbulence. Sur une machine, les pulses provoqués par les racles « foils » de la zone de drainage provoquent alternativement l'expansion et la compression du matelas fibreux ce qui a pour effet d'ouvrir la structure du matelas et permet un passage plus facile à l'eau. Bien entendu, notre appareil ne permet pas de simuler cet effet.

Différents essais préliminaires ont été effectués avec l'appareil de façon à déterminer les conditions optimales (volume et consistance de pâte, vitesse d'agitation, vide de la pompe et maillage de la toile) pour obtenir des courbes de drainage significatives. Suite à ces essais, le protocole expérimental suivant, utilisant le mélange de pâte #2, (tableau

2.3) a été mis en place. Le tableau 2.6 présente les conditions expérimentales de drainage optimales.

Tableau 2.6 Conditions expérimentales optimales pour le drainage

Vide	25 po Hg
Volume pâte	500 ml
Toile	60 mesh
Agitation (pâte)	1400 rpm
Consistance pâte	0,8 %

2.5.1 Protocole expérimental pour la détermination des courbes de drainage

- Lancer le programme d'acquisition de données
- Introduire 500 mL de pâte dans le réservoir DDJ
- Régler la vitesse de l'agitateur à 1400 rotations par minute (rpm)
- Injecter les adjuvants en respectant la séquence présentée au tableau 2.7
- Arrêter l'agitation
- Ouvrir la valve de drainage et démarrer la pompe à vide au même moment
- Attendre que la pression se stabilise au deuxième plateau (voir courbe type figure 2.2) et arrêter le programme d'acquisition de données.

Tableau 2.7 Séquence d'injection des adjuvants chimiques pour les essais de drainage

Temps (secondes)	Système double	Système à microparticules	Système PEO/Résine
0	Coagulant	Coagulant	Coagulant
10			Résine
20	Floculant	Floculant	PEO
21			Drainage
25		Microparticule	
30	Drainage	Drainage	

Chapitre 3 - Résultats

3.1 Programmes de rétention conventionnels et non conventionnels en milieu acide

En utilisant le mélange de pâte #1 (tableau 2.1), nous avons d'abord comparé l'efficacité de rétention de divers programmes actuellement en usage dans les usines papetières. Cette approche a été utilisée afin d'établir une base de comparaison pour l'évaluation de programmes dans lesquels le chitosane sera incorporé (programmes non conventionnels).

Trois différents programmes de rétention conventionnels ont été évalués. Le premier système est un programme à deux composantes, constitué d'un coagulant de type polyamine quaternaire et d'un floculant de type polyacrylamide cationique. Ce programme est actuellement utilisé sur la machine à papier échantillonnée. Nous avons comparé ce programme avec un système à microparticules composé d'un polyacrylamide cationique et d'une silice colloïdale. Finalement, un programme utilisant un adjuvant non-ionique a également été évalué. Celui-ci est constitué d'un oxyde de polyéthylène et d'une résine phénolique modifiée qui agit à titre de cofacteur.

Par la suite, nous avons évalué divers systèmes dans lesquels le floculant ou le coagulant commercial (polyacrylamide, polyamine) ont été remplacés par un chitosane. Parmi ces programmes, on retrouve des systèmes à deux composantes (coagulant commercial/chitosane et chitosane coagulant/floculant commercial) et un système à microparticules (coagulant/chitosane/silice colloïdale). Nous avons également évalué diverses combinaisons du chitosane avec soit un amidon cationique substitué ou différents types de polyacrylamides (anionique, cationique et non ionique) de densités de charge variables.

3.1.1 Système à microparticules vs programme à deux composantes

Les figures 3.1 et 3.2 comparent le système conventionnel à deux composantes actuellement utilisé sur la machine à papier échantillonnée et un système à

microparticules (silice colloïdale). Les deux systèmes comprennent un coagulant du type polyamine à un dosage fixe de 0,5 kg/tonne. Le floculant utilisé est un polyacrylamide cationique (PAM-C) de masse molaire moyenne. Une silice colloïdale a également été additionnée à un dosage de 0,4 kg/tonne pour compléter le système à microparticules.

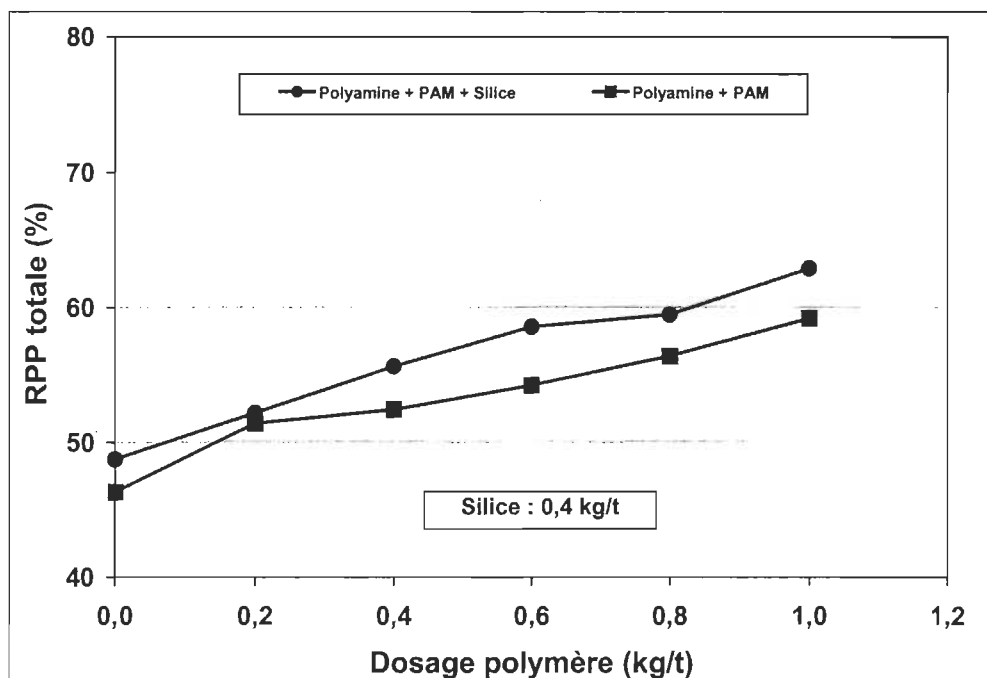


Figure 3.1 Rétention première passe totale. Comparaison d'un système à microparticules et d'un système à deux composantes

Les résultats montrent que la silice colloïdale n'augmente que très légèrement la rétention totale et de glaise par rapport au programme utilisé sur la machine. Les essais de rétention totale et de cendres ont été effectués sur des échantillons de pâte récoltés sur 7 jours différents. Nous avons alors calculé la moyenne et l'écart type de ces répétitions. Nos statistiques indiquent que l'écart type de la rétention première passe totale varie entre 1 et 3 % alors que celui de la rétention de cendres varie de 2 à 5 %. Bien que le gain de rétention totale et de glaise augmente significativement avec l'augmentation du dosage de floculant, il faut tenir compte du fait qu'une meilleure rétention est souvent associée à une floculation excessive de la pâte ce qui peut affecter fortement la formation de la feuille de papier. Il est bien connu qu'une floculation

excessive des fibres peut détruire totalement la formation du papier. La formation est définie comme une mesure de l'uniformité de la feuille. Elle dépend de la taille, de la densité et de la distribution des floes de fibres dans la feuille de papier. De plus, la formation a un impact direct sur les propriétés physiques et optiques du papier. Toutefois, il est possible que l'utilisation d'un système à microparticules à un dosage élevé ait un impact moins nocif sur la formation. En effet, ces systèmes utilisent des particules de silices colloïdales de très petites tailles (5 nm) pour créer des microflocs résistants à la turbulence et qui contribuent à l'obtention d'une feuille plus uniforme.

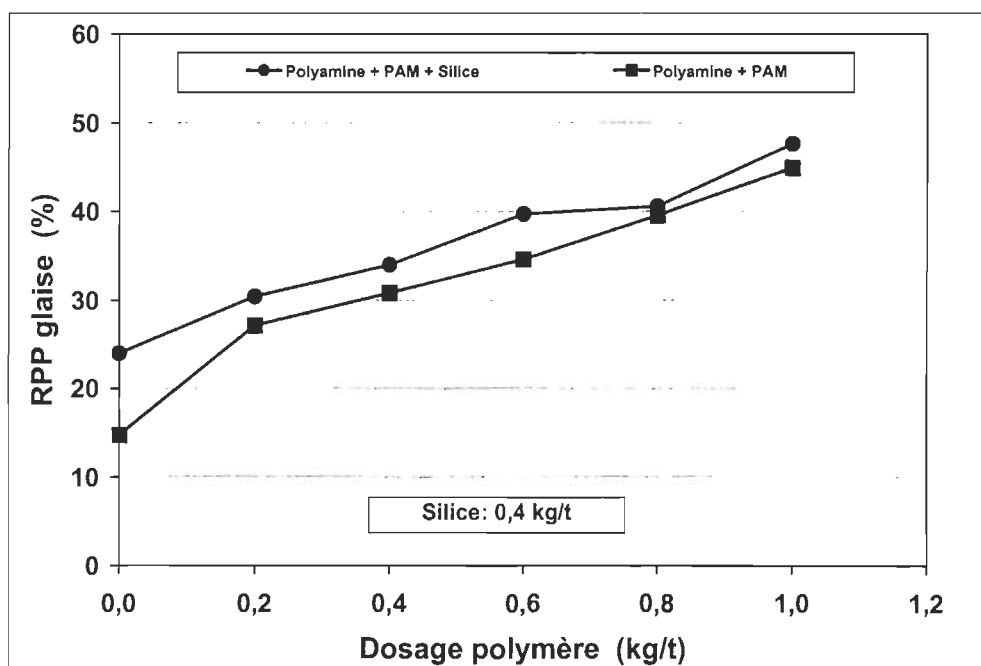


Figure 3.2 Rétention première passe de glaise. Comparaison d'un système à microparticules et d'un système à deux composante

3.1.2 Système d'oxyde de polyéthylène non ionique vs programme à deux composantes

Les figures 3.3 et 3.4 comparent les courbes de rétention totale et de glaise d'un système PEO/résine par rapport au programme de rétention actuellement en usage dans l'usine où les pâtes ont été échantillonnées.

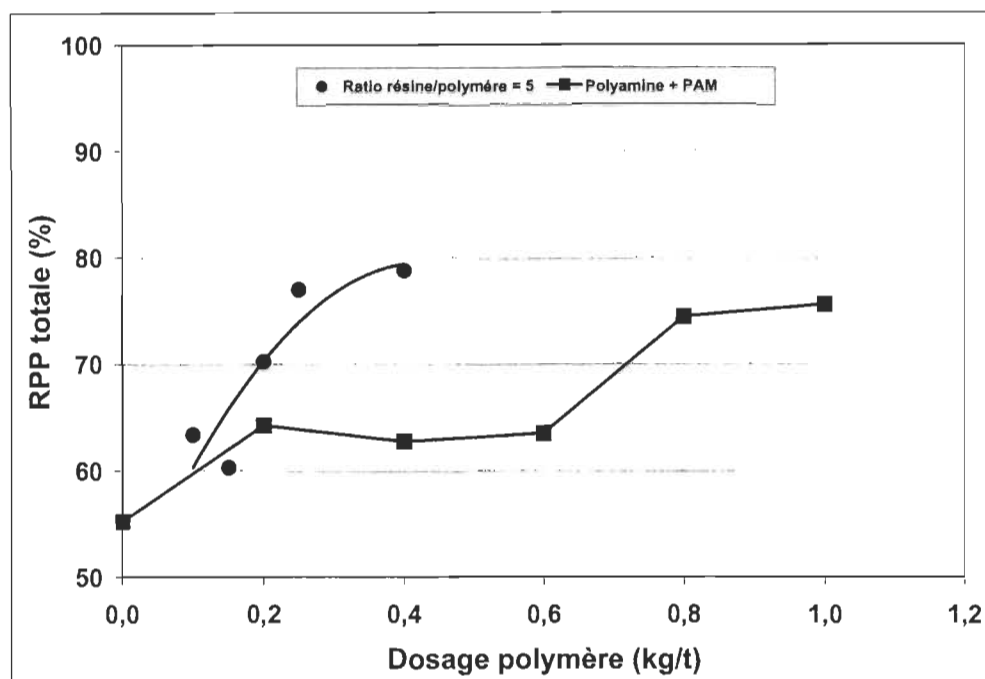


Figure 3.3 Rétention première passe totale. Comparaison d'un système PEO/Résine et d'un système à deux composantes

On constate que le système de PEO/résine est plus performant en terme de dosage que le programme à deux composantes. En effet, les dosages requis pour atteindre des rétentions similaires sont environ deux fois moindres que pour le programme actuel. Ces systèmes ont été développés pour fonctionner en présence de concentrations élevées de contaminants anioniques. Le mécanisme de réaction de ces systèmes est basé sur la formation de structures moléculaires constituées par le polymère et un cofacteur (liens hydrogènes) qui permettent de retenir les fines et les pigments. Bien que ce système soit très performant, il pourrait être influencé par les variations excessives du niveau de cendres de l'alimentation de la caisse d'arrivée et par conséquent pourrait constituer un système plus difficile à contrôler. On constate également que les courbes de rétention totale et de cendres pour le programme à deux composantes (polyamine + PAM cationique) présentées aux figures 3.1 à 3.4 sont différentes. En effet, on remarque que les rétentions ont été plus élevées lors de la série de comparaison avec le PEO comparativement avec la série de comparaison avec le système à microparticules. Ceci peut être expliqué par le fait que ces essais ont été effectués sur deux journées

différentes avec deux mélanges de pâtes probablement différents. Bien que le tableau 2.1 montre les caractéristiques de la pâte utilisée, ces caractéristiques sont en fait des valeurs moyennes obtenues sur chaque mélange de pâtes échantillonné durant ces essais.

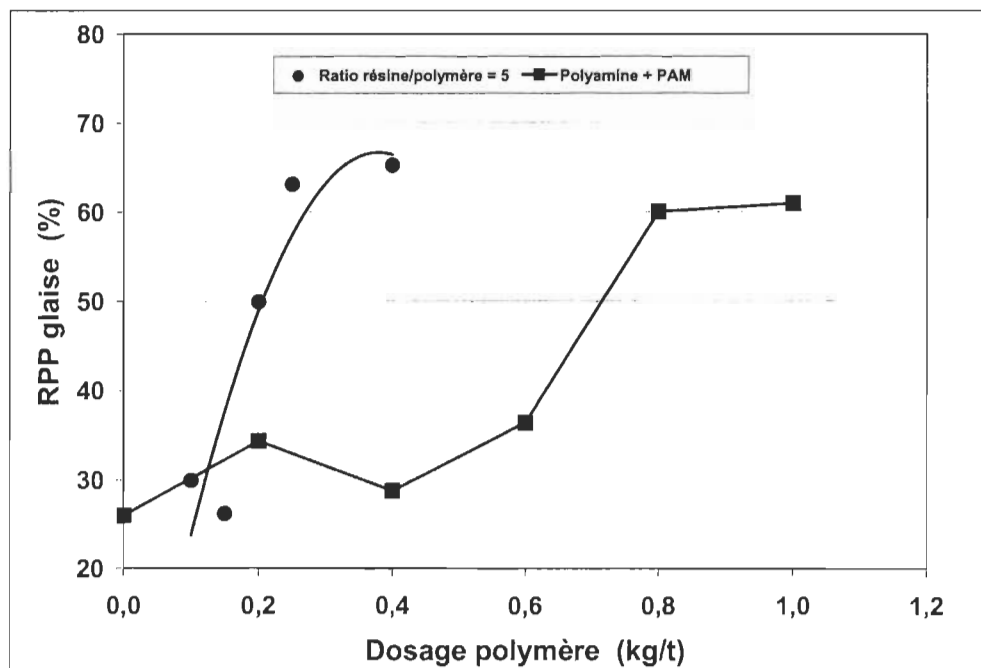


Figure 3.4 Rétention première passe de glaise. Comparaison d'un système PEO/Résine et d'un système à deux composantes

3.2 Programmes de rétention non conventionnels avec le chitosane

Suite à l'étude des programmes de rétention conventionnels, nous avons évalué le potentiel d'utilisation du chitosane dans ces programmes de rétention. Chaque série a été comparée avec le programme actuellement utilisé sur la machine à papier.

3.2.1 Système à deux composantes avec le chitosane

Les figures 3.5 et 3.6 comparent la performance d'un chitosane utilisé comme flocculant (chitosane A) par rapport au flocculant conventionnel (polyacrylamide) utilisé sur la machine.

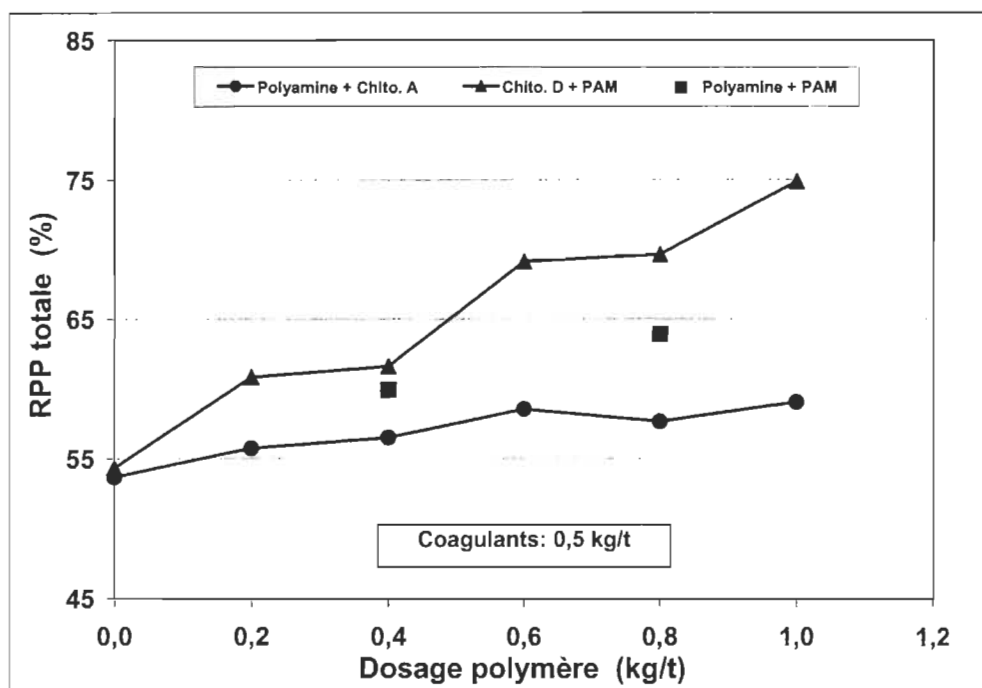


Figure 3.5 Rétention première passe totale. Programme à deux composants avec différents chitosanes

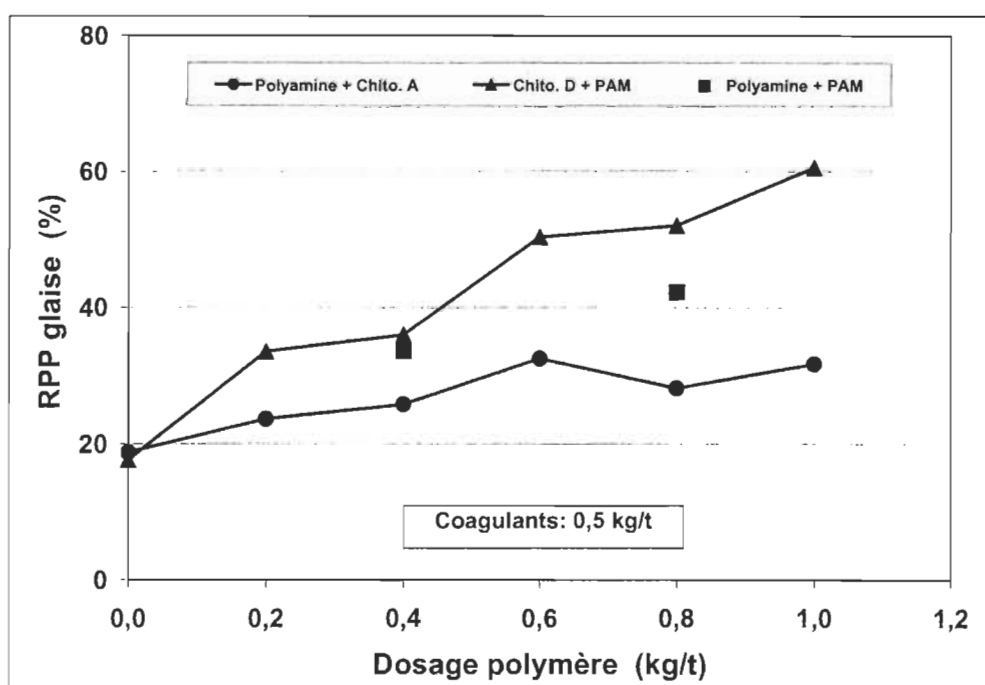


Figure 3.6 Rétention première passe de glaise. Programme à deux composants avec différents chitosanes

Les résultats indiquent que le chitosane est moins performant que le polymère dans ce système à deux composantes. Toutefois, il semble que l'addition d'un chitosane de bas poids moléculaire et de forte densité de charges (chitosane D) améliore sensiblement l'efficacité du polyacrylamide surtout aux dosages plus élevés. Ces résultats semblent indiquer qu'un chitosane de faible poids moléculaire et fortement chargé peut créer un effet synergique avec le floculant utilisé. Cet effet pourrait être attribuable au fait que la molécule de chitosane possède une grande quantité de groupements hydroxyles comparativement au polyamine ce qui lui confère une forte capacité de formation de liens hydrogènes avec les fibres. La création de liens hydrogènes entre le chitosane et les fibres combiné à la forte densité de charge de la molécule de chitosane pourrait donc expliquer ce gain de rétention.

3.2.2 Système à microparticules avec le chitosane

Les figures 3.7 et 3.8 comparent la performance d'un programme à deux composantes à celle d'un programme à microparticules.

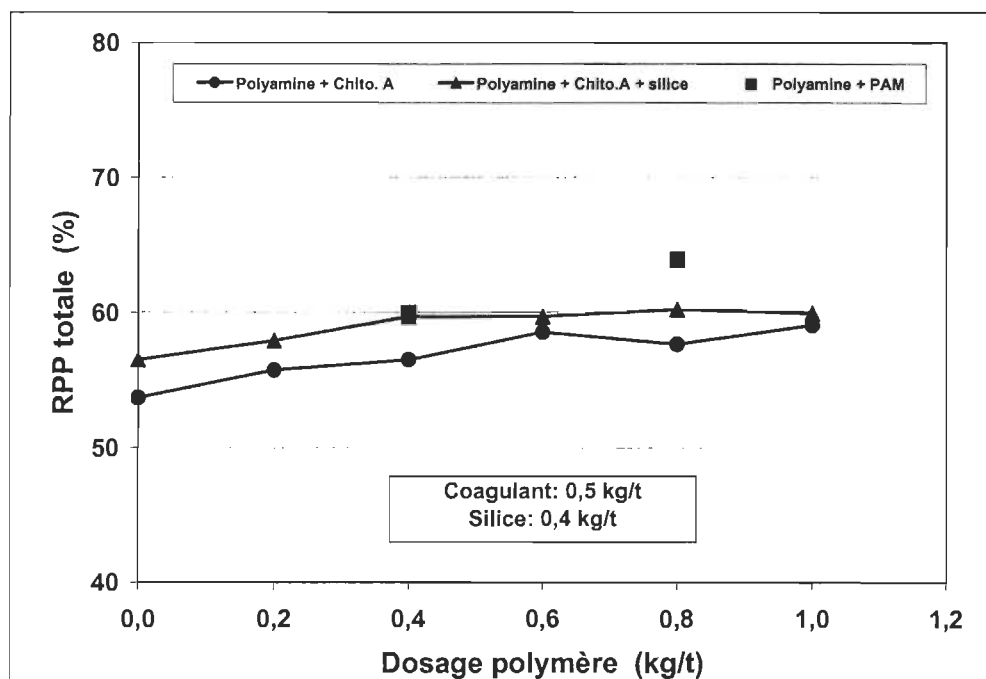


Figure 3.7 Rétention première passe totale. Système à microparticules avec le chitosane

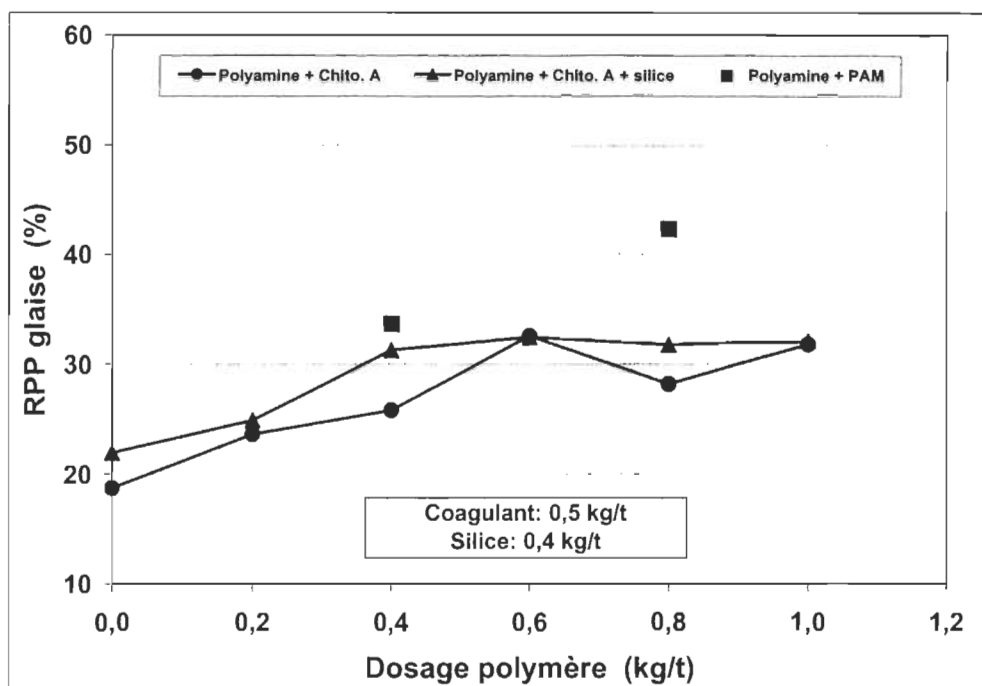


Figure 3.8 Rétention première passe de glaise. Système à microparticules avec le chitosane

L'incorporation d'un chitosane dans un système à microparticules en présence d'une silice colloïdale n'a pas amélioré de façon significative la rétention totale et de glaise. De plus, les résultats obtenus sont légèrement inférieurs à ceux du système actuel utilisé sur la machine à papier, surtout à haut dosage. Il semble que le chitosane est moins efficace qu'un polymère synthétique lorsque plusieurs adjuvants chimiques sont présents dans un même système.

3.2.3 Combinaisons du chitosane et d'un amidon cationique

Afin d'améliorer la performance du chitosane, des essais avec un amidon cationique hautement substitué ont été effectués. L'amidon employé est un amidon de pomme de terre avec un degré de substitution de 0,67 % N₂. Les figures 3.9 et 3.10 montrent que l'addition d'un amidon cationique n'améliore que très légèrement la performance du chitosane. Toutefois, on constate qu'à dosage élevé du polymère, l'addition d'amidon augmente la performance par rapport au programme double utilisé sur la machine.

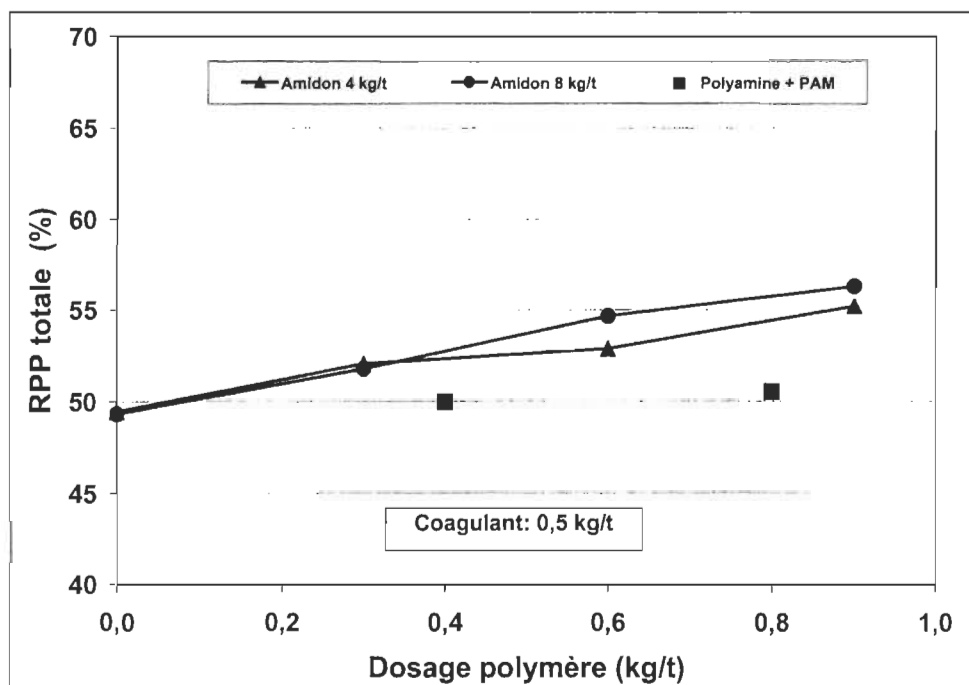


Figure 3.9 Rétention première passe totale. Combinaisons de chitosane et d'amidon cationique

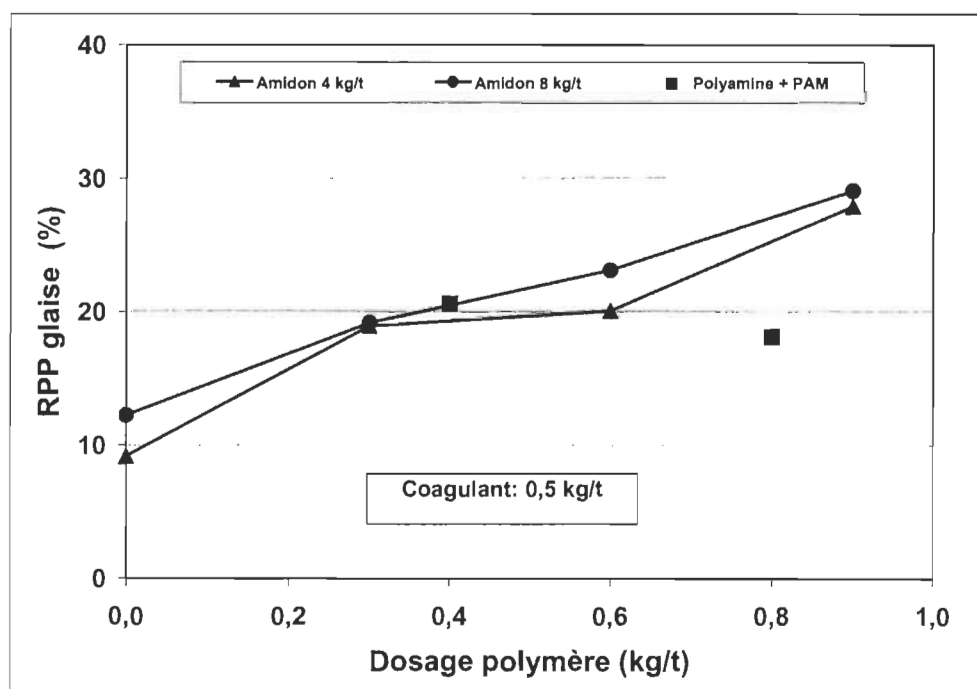


Figure 3.10 Rétention première passe de glaise. Combinaisons de chitosane et d'amidon cationique

Une certaine synergie entre le chitosane et l'amidon cationique pourrait expliquer cette augmentation d'efficacité. Cette synergie proviendrait de la grande similitude entre les molécules de chitosane et de l'amidon cationique. En effet, le chitosane et l'amidon cationique sont deux polysaccharides naturels qui peuvent réagir avec la cellulose par l'intermédiaire de leurs groupements amines et hydroxyles. Il est probable que la combinaison du chitosane et l'amidon cationique agit sur la demande cationique du mélange de pâtes, ce qui se traduit par une amélioration de la performance du système de rétention.

Nos résultats indiquent que la combinaison de l'amidon cationique et du chitosane améliore légèrement la rétention totale et de glaise, surtout à dosage élevé du chitosane, par rapport au programme à deux composantes de l'usine.

Bien que cet effet soit relativement modeste pour ces essais, il appert qu'une augmentation substantielle du dosage d'amidon cationique permettrait d'améliorer la résistance humide et sèche du papier tout en maintenant la rétention durant la formation du papier. D'autres essais devront être effectués pour déterminer les dosages de l'amidon et du chitosane qui permettront d'optimiser la rétention et les propriétés du papier.

3.2.4 Combinaisons du chitosane et de polyacrylamides

Nous avons évalué diverses combinaisons de polyacrylamides et de chitosanes sur la rétention totale et de glaise. Les figures 3.11 et 3.12 présentent les rétentions totales et de glaise, respectivement.

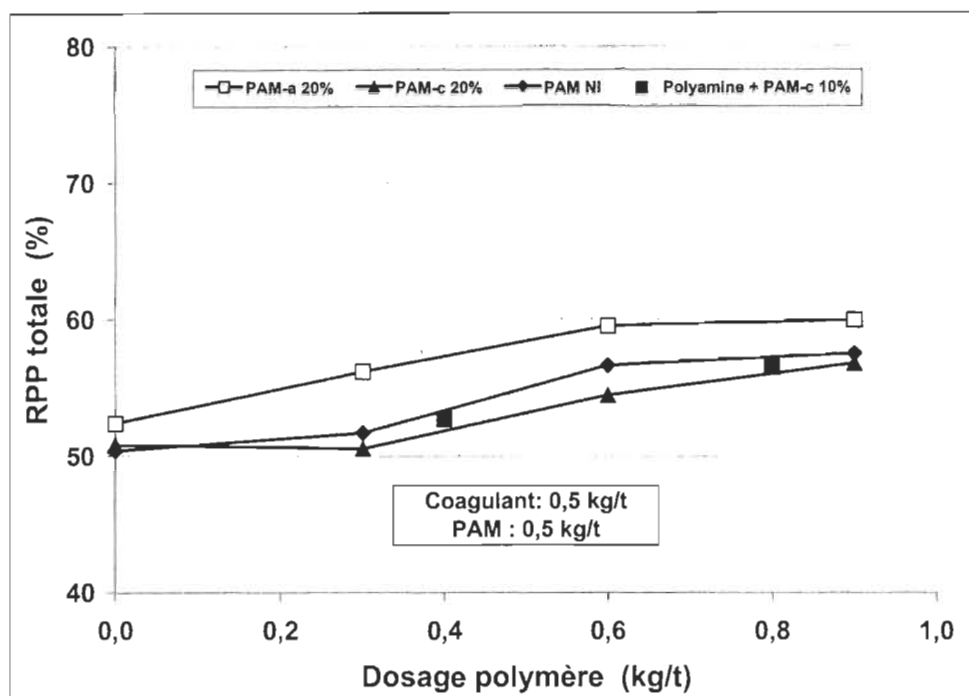


Figure 3.11 Rétention première passe totale. Combinaisons de chitosane et de divers polyacrylamides

Nos résultats indiquent que le polyacrylamide anionique combiné au chitosane est plus efficace que le programme utilisé sur la machine. Les autres polyacrylamides (cationique et non-ionique) ont produit des résultats similaires ou inférieurs au système actuel. Le mécanisme d'interaction des polyacrylamides anioniques est complexe et repose essentiellement sur la formation de ponts par neutralisation de charges entre la chaîne polymérique et la surface des fibres ou des pigments. De plus, il est bien connu qu'un mécanisme d'adsorption par formation de liens hydrogène est aussi mis en jeu. La meilleure performance du polyacrylamide anionique serait ainsi attribuable à une combinaison de ces deux mécanismes qui résulte en une capacité de floculation supplémentaire des fibres et des pigments.

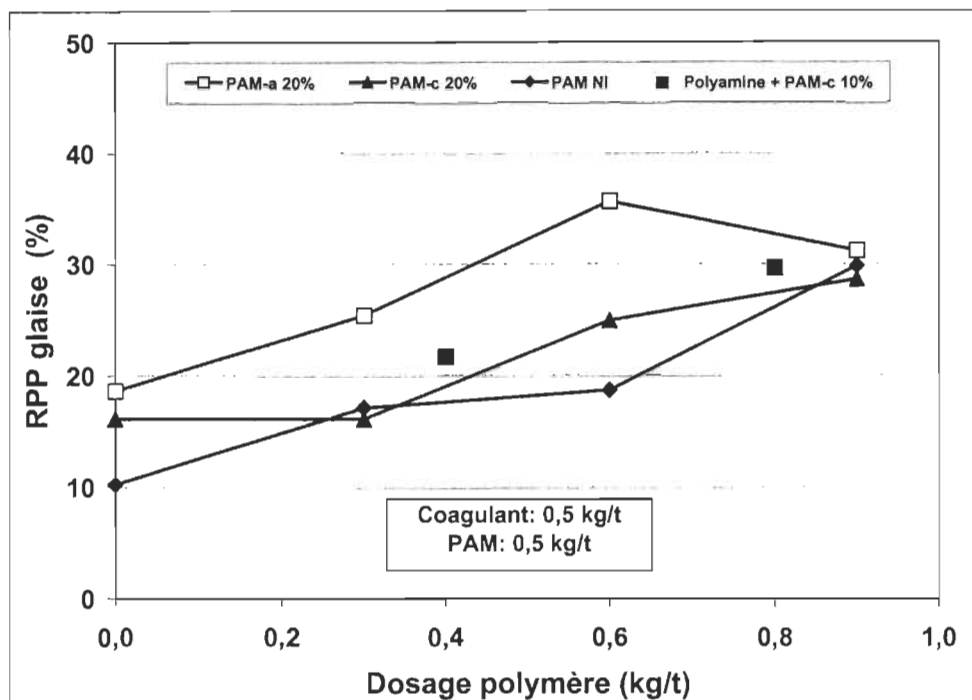


Figure 3.12 Rétention première passe de glaise. Combinaisons de chitosane et de divers polyacrylamides

3.3 Essais en milieu neutre

Nous avons d'abord évalué les performances sur la rétention et le drainage de chacun des chitosanes pris séparément de façon à établir l'effet des propriétés des chitosanes (degré de polymérisation et charges cationiques) sur la rétention et le drainage en milieu neutre en utilisant le mélange de pâte #2 (tableau 2.3). Par la suite, les chitosanes possédant les meilleures caractéristiques de coagulant (CN-294 et chitosane D) ont été combinés dans un système à deux composantes avec un flocculant de type polyacrylamide cationique. Finalement, un coagulant de type polyamine a été combiné aux chitosanes possédant les meilleures qualités de flocculant (CNI2-10, CN-121, CNI2-60) afin d'établir la performance à la rétention. Les propriétés de coagulation et de floculation des chitosanes a été préalablement évaluées dans des essais préliminaires.

3.3.1 Effet du degré de polymérisation du chitosane sur la rétention en milieu neutre

Les figures 3.13 et 3.14 comparent la performance des chitosanes possédant différents degrés de polymérisation sur la rétention. Nos résultats indiquent qu'une augmentation du dosage de chitosane améliore autant la rétention totale que la rétention du carbonate de calcium. De plus, bien qu'il y est une grande différence d'efficacité entre le chitosane D et les chitosanes CN, l'augmentation du degré de polymérisation au-delà de 16 cp ne semble pas apporter de gain significatif.

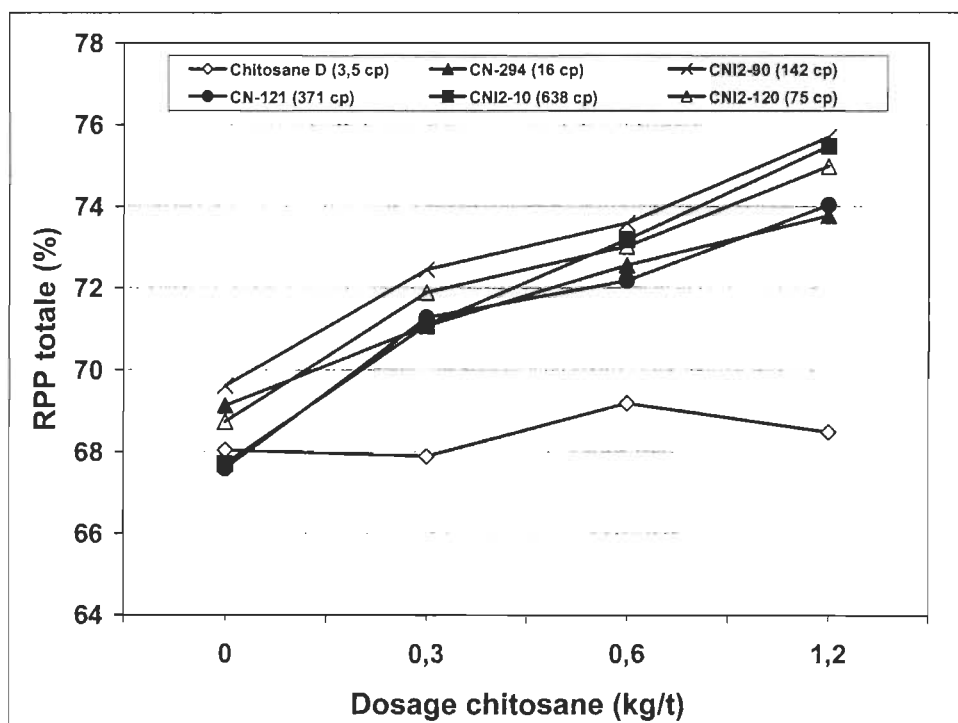


Figure 3.13 Effet de la viscosité du chitosane sur la rétention première passe totale

Ceci peut être expliqué de la façon suivante: Le mécanisme de rétention impliqué sera différent selon la structure (configuration) du chitosane utilisé. En effet, la configuration du polymère est un facteur déterminant pour la floculation et la coagulation.

Dans la floculation par pontage, des segments des polymères de haut degré de polymérisation (haute viscosité) s'attachent à différents sites d'adsorption, et l'autre extrémité s'étend dans l'eau blanche. Ces extensions qui formeront des boucles peuvent être adsorbés par d'autres particules entrant en collision avec elles. Pour que ces boucles et ces extensions soit formées, le polymère doit posséder un haut degré de polymérisation et une structure linéaire. Les boucles et les extensions doivent avoir au moins deux fois l'épaisseur de la couche diffuse de la particule. C'est ce mécanisme qui est impliqué dans les systèmes utilisant les chitosanes CN puisque leur longueur de chaîne est suffisante pour permettre le pontage. Cependant, dans le cas du chitosane D (de faible viscosité), il est probable que la formation de ponts soit très réduite ce qui affecte l'efficacité du polymère comme agent de rétention. Ce type de polymère de faible efficacité est plus utile en combinaison avec un polymère de plus haute viscosité. Il servira alors grâce à sa forte densité de charge à neutraliser l'effet des déchets anioniques et à faciliter la neutralisation de la charge du système.

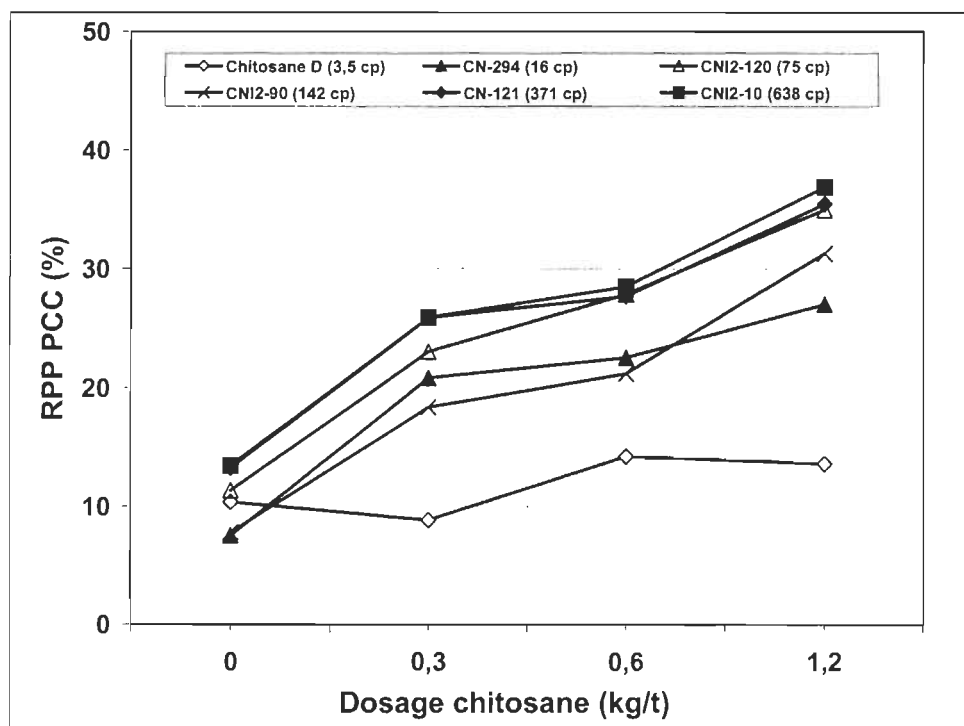


Figure 3.14 Effet de la viscosité du chitosane sur la rétention du carbonate de calcium

Afin de calculer la répétabilité des tests de rétention, trois essais de rétention par dosage ont été effectués. Nous avons alors déterminé la répétabilité des tests de rétention totale et de cendres en calculant le coefficient de variation correspondant. En général, les coefficients de variation pour les rétentions premières passes totales sont inférieures à 1,5 % ce qui signifie que la reproductibilité des essais est très bonne. Par contre, les coefficients de variation pour les rétentions premières passes de cendres sont beaucoup plus élevées (10-40 %), indiquant une variabilité des tests plus importantes pour les rétentions de cendres.

3.3.2 Le chitosane utilisé comme agent coagulant

Nos résultats en milieu acide (figures 3.5 et 3.6) démontrent que l'addition d'un chitosane de bas poids moléculaire et de forte densité de charge, tel le chitosane D dans notre étude, améliore sensiblement l'efficacité du flocculant de type polyacrylamide dans le programme de rétention proposé.

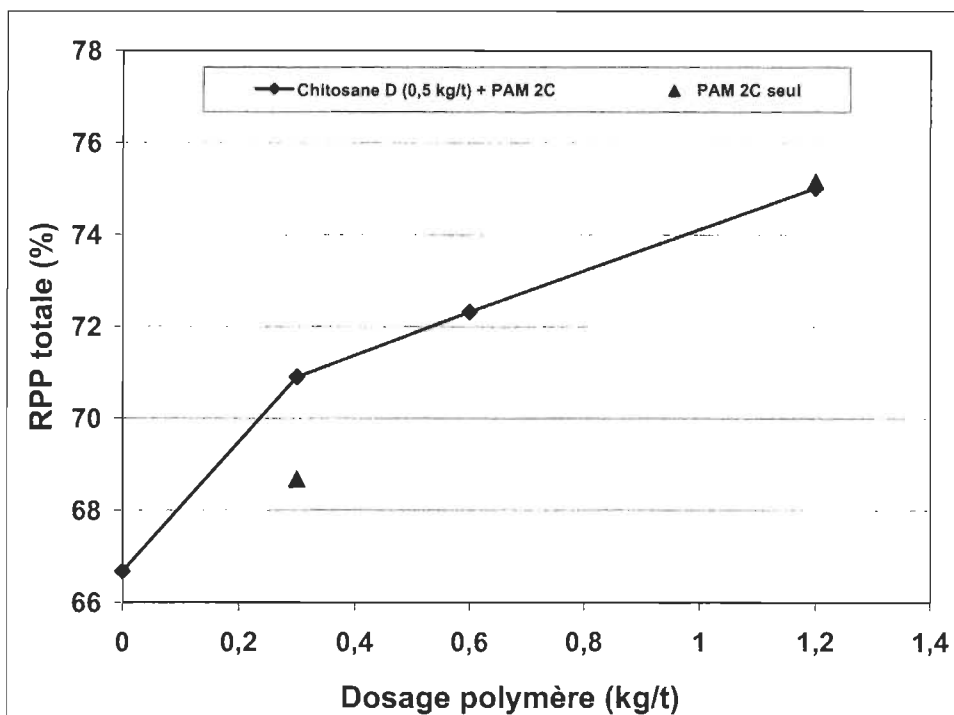


Figure 3.15 Impact du chitosane D comme coagulant en milieu neutre dans un système à deux composants sur la rétention totale

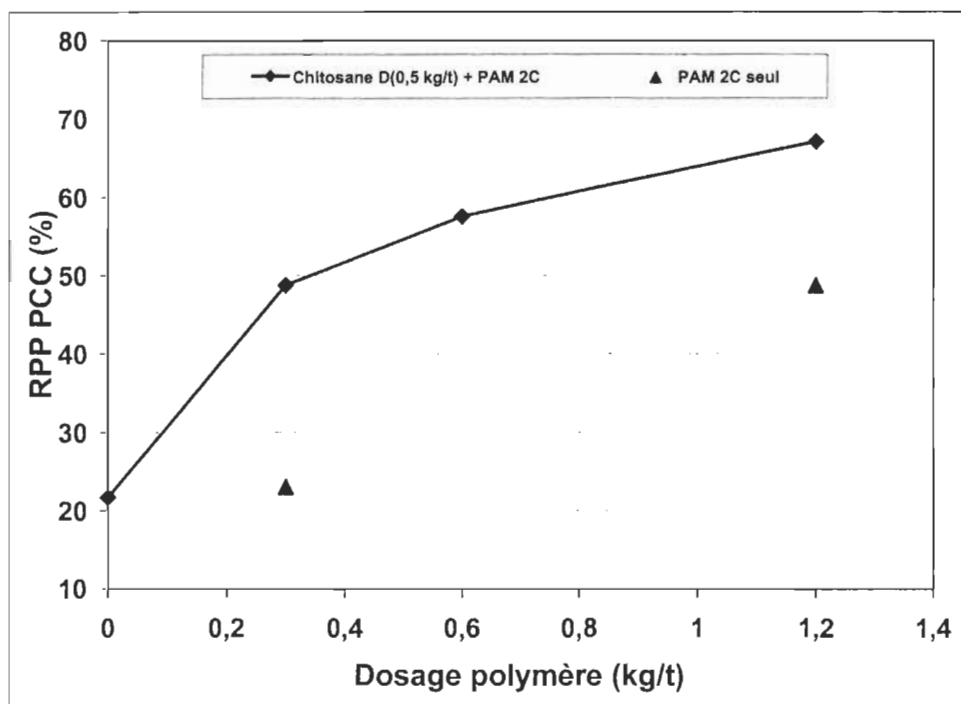


Figure 3.16 Impact du chitosane D comme coagulant en milieu neutre dans un système à deux composantes sur la rétention de PCC

Les figures 3.15 et 3.16 montrent des résultats similaires en milieu neutre en présence de 10 % de carbonate de calcium. En effet, l'incorporation d'un chitosane agissant comme coagulant améliore les performances par rapport au polyacrylamide cationique utilisé seul. Les coefficients de variation pour chaque dosage de polymère (moyenne sur trois mesures) pour les rétentions totales sont inférieurs à 1,4 % alors que ceux des rétentions de cendres sont plus élevés et varient de 6 à 24 %.

À la figure 3.17, nous avons comparé l'efficacité de coagulants (le chitosane CN-294 et un polyamine commercial), dans un système à deux composantes constitué du coagulant et d'un flocculant de type polyacrylamide cationique. Le chitosane s'est avéré supérieur au polyamine surtout à faible dosage. Ceci s'explique par le fait que le chitosane CN-294, contrairement au polyamine, bien qu'il soit de faible poids moléculaire, contribue probablement non seulement à la coagulation grâce à sa forte densité de charges cationiques, mais également à la floculation grâce aux liens qu'il peut former par

pontage avec les fibres. Encore ici, les coefficients de variation de chaque dosage ont été inférieurs à 1,5%.

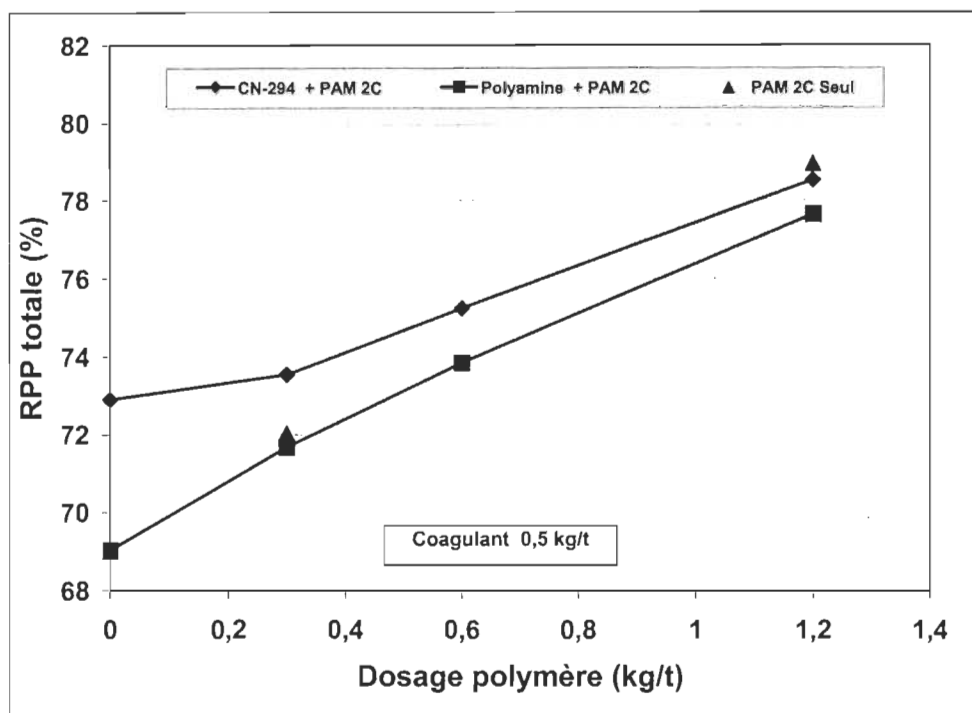


Figure 3.17 Comparaison de la performance du chitosane CN-294 et du polyamine comme agent coagulant

3.3.3 Le chitosane utilisé comme agent flocculant

Comme pour le milieu acide, le chitosane utilisé comme agent flocculant (CNI2-10) montre une performance limitée comparativement au polyacrylamide cationique commercial (PAM 2C) tel que le démontre la figure 3.18. En effet, la performance de ce chitosane comme agent flocculant est plus faible que celle du polyacrylamide cationique commercial utilisé comme point de comparaison dans un système à deux composantes similaire. L'écart de performance semble également s'accroître à mesure que le dosage de l'agent flocculant augmente (PAM 2C vs chitosane). Nos résultats montrent également des coefficients de variations pour chaque dosage inférieurs à 1,1 % d'où la bonne reproductivité des essais.

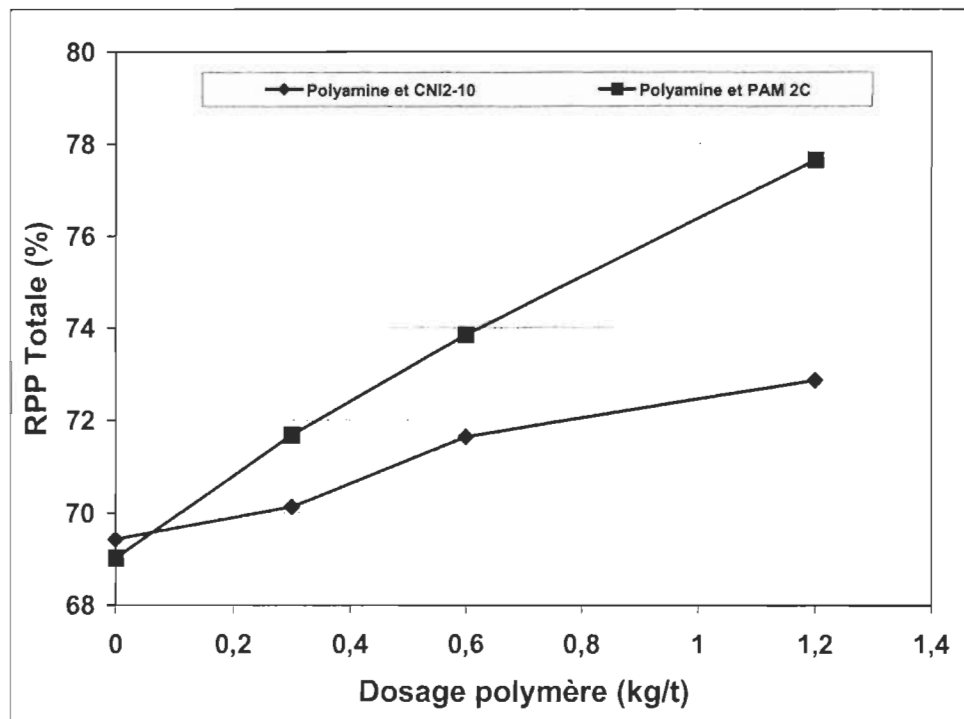


Figure 3.18 Impact du chitosane comme agent flocculant dans un système à deux composants sur la rétention totale

3.4 Courbes de drainage

Nous avons mis au point une méthode de mesure du vide en fonction du temps durant l'égouttement de l'eau blanche et la formation du matelas fibreux sur la toile de formation. Ces mesures génèrent des courbes de drainage sous des conditions similaires à celles rencontrées sur la machine à papier (voir section 2.5).

3.4.1 Effet du dosage de chitosane sur la courbe de drainage

La figure 3.19 montre l'effet du dosage du chitosane CNI2-10 sur la courbe de drainage. Le chitosane CNI2-10 a été sélectionné en raison de ses effets marqués sur la rétention (figure 3.13). La valeur maximale de vide est atteinte plus rapidement à mesure que le dosage de chitosane augmente tel que représenté par le déplacement du point d'inflexion minimal des courbes vers la gauche. Cependant, le niveau de vide maximal est inférieur lorsque la concentration de chitosane augmente. L'augmentation du dosage

facilite donc le drainage du mélange de pâte #2 (tableau 2.3) en milieu neutre. L'effet positif remarqué du chitosane sur le drainage s'explique par la formation de floccs contribuant à créer une structure plus lâche et moins compacte facilitant l'écoulement de l'eau à travers le matelas fibreux lors du processus de formation de la feuille. En ce qui concerne la hauteur finale du dernier plateau par rapport à la pression atmosphérique, c'est la résistance au passage de l'air du matelas fibreux formé, ainsi que la présence d'eau résiduelle qui la déterminera. Plus ce passage sera facilité, grâce à une structure plus lâche et moins compacte ainsi qu'à l'élimination de l'eau résiduelle, plus la pression finale sera près de la pression atmosphérique. C'est ce qui se produit lorsque la concentration d'agent de rétention est augmentée. On remarque cependant que les courbes obtenues ne remontent pas aussi rapidement que celle présentée sur la courbe typique (figure 2.2). Cette différence pourrait être attribuée à l'augmentation de la résistance au drainage causée par le chitosane comparativement au flocculant synthétique.

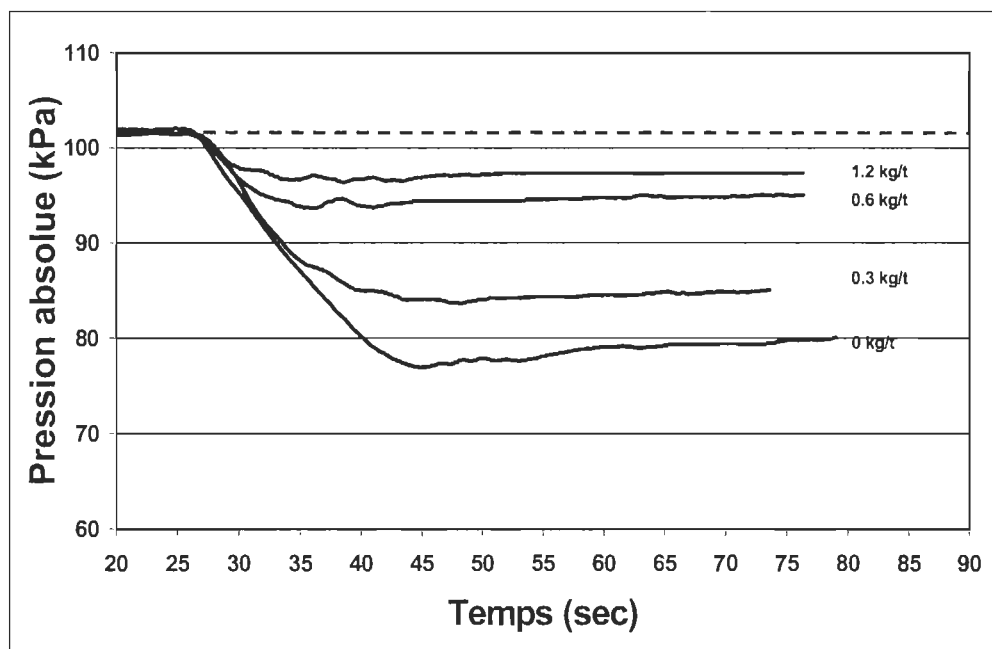


Figure 3.19 Effet du dosage de chitosane CNI2-10 sur le drainage des suspensions fibreuses

3.4.2 Effet de la structure du polymère sur la courbe de drainage

La figure 3.20 présente l'effet du poids moléculaire des chitosanes sur le drainage de suspensions fibreuses. Le poids moléculaire ou la longueur des chaînes polymériques représenté par la viscosité des solutions de chitosane semble diminuer le temps de drainage. Ce phénomène pourrait être attribuable à la formation d'agrégats de fibres plus gros permettant une évacuation plus facile de l'eau présente entre les floes. Ce phénomène est similaire à celui observé lorsque l'on utilise des polymères synthétiques de haut poids moléculaire comme les polyacrylamides cationiques. L'augmentation du poids moléculaire des chitosanes allonge la chaîne polymérique ce qui lui permet de se comporter plutôt comme un agent flocculant que comme un agent coagulant.

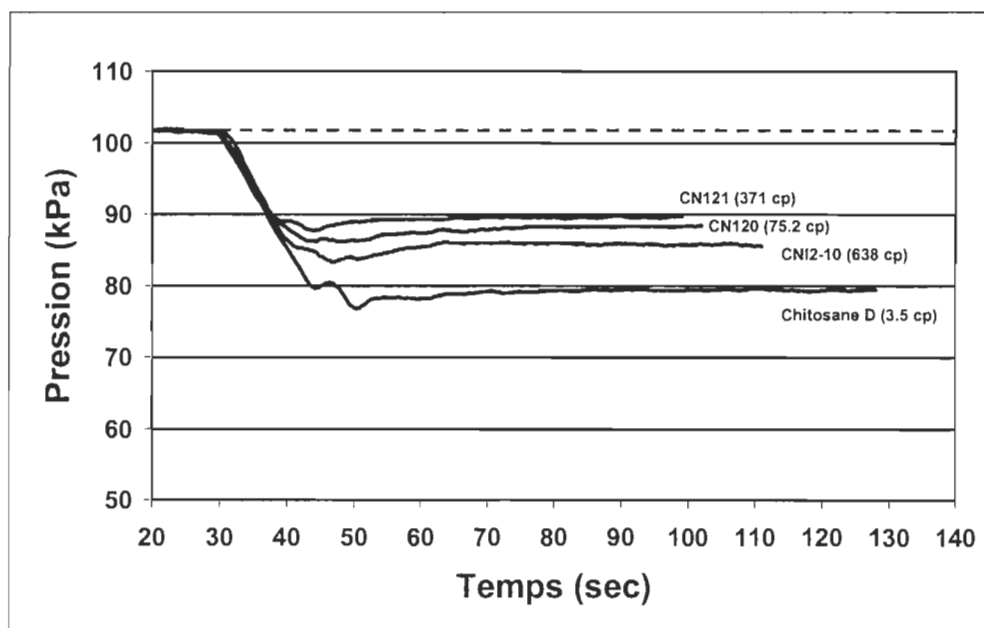


Figure 3.20 Influence du poids moléculaire du chitosane sur le drainage

3.4.3 Effet des combinaisons de polymères sur le drainage

Les figures 3.21 et 3.22 montrent l'effet des chitosanes utilisés comme coagulant ou flocculant dans un système à deux composantes sur le drainage des suspensions fibreuses.

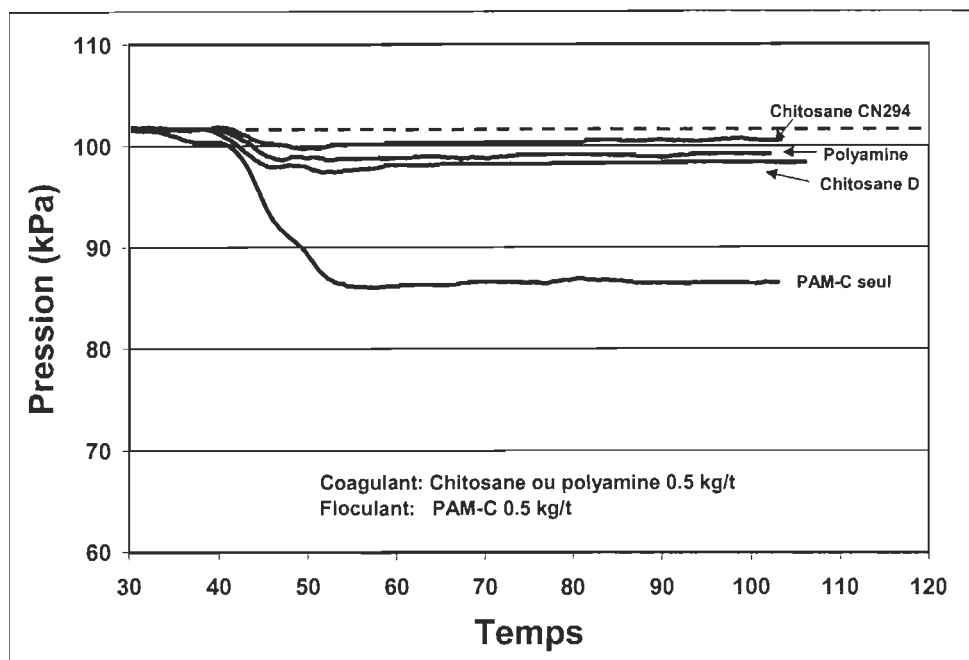


Figure 3.21 Effet des chitosanes comme coagulant dans un système à deux composantes sur le drainage

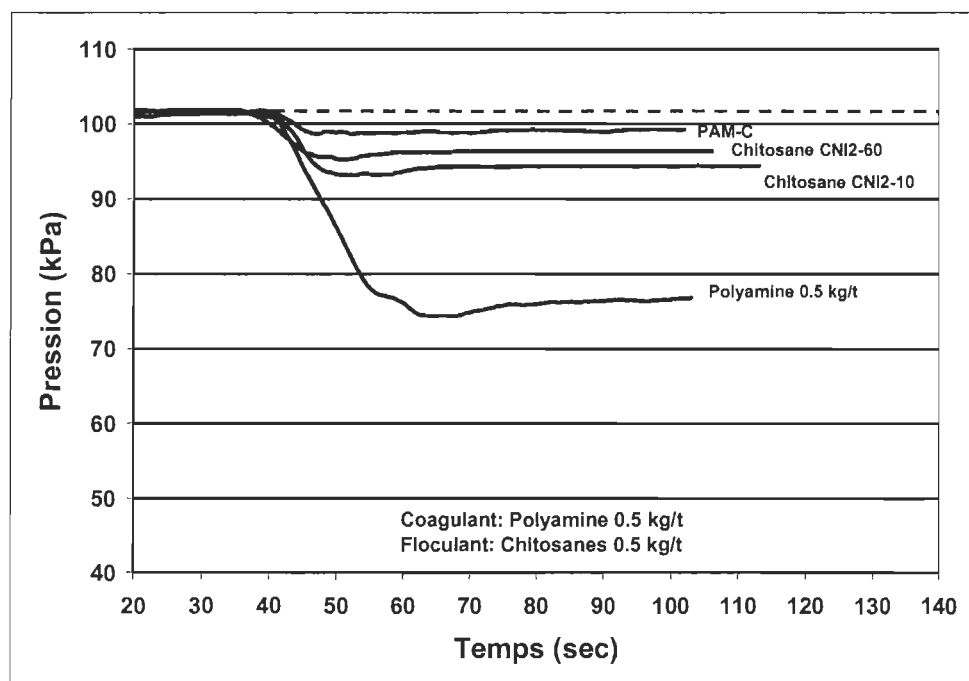


Figure 3.22 Effet des chitosanes comme floculant dans un système à deux composantes sur le drainage

L'utilisation de chitosanes ou d'un polymère synthétique (polyamine) comme agent coagulant améliore significativement la performance par rapport à l'utilisation d'un flocculant seul. Par contre, les résultats obtenus avec les chitosanes sont très similaires à ceux obtenus avec le coagulant commercial (polyamine) (voir figure 3.21). Cet effet est attribuable à la neutralisation des contaminants anioniques par l'un ou l'autre des agents coagulants utilisés (polyamine ou chitosanes), ce qui permet d'améliorer significativement la performance du flocculant cationique.

Les chitosanes utilisés comme agent flocculant (voir figure 3.22) en combinaison avec un agent coagulant de type polyamine améliorent également la performance du système polymérique utilisé par rapport à l'utilisation d'un coagulant seul. Par contre, il semble que les chitosanes sont un peu moins efficaces par rapport au système traditionnel constitué d'un coagulant (polyamine) et d'un flocculant (polyacrylamide).

Chapitre 4 - Conclusions

L'évaluation des divers programmes de rétention conventionnels et non conventionnels à l'aide de l'appareil de drainage dynamique a permis d'établir les conclusions suivantes.

La performance des programmes de rétention conventionnels est variable. Les variations observées sont en partie attribuable au type de programmes de rétention mis en jeu et dépendent principalement des adjuvants chimiques utilisés.

Autant en milieu acide qu'en milieu neutre, l'utilisation du chitosane comme agent floculant a montré une performance limitée selon le programme de rétention évalué. Par contre, les essais avec un chitosane de bas poids moléculaire et d'une forte densité de charge ont amélioré significativement la performance d'un programme conventionnel à deux composantes.

La combinaison du chitosane avec un amidon cationique fortement substitué n'a amélioré que légèrement la performance du chitosane. La combinaison du chitosane et de divers polyacrylamides a révélé que seul le polyacrylamide anionique permet d'améliorer la performance du programme de rétention par rapport au programme actuel.

L'appareil de drainage expérimental mis en place au laboratoire permet de constater que le chitosane améliore sensiblement le drainage de la pâte et a un impact marqué sur la structure du matelas fibreux formé. Une tendance semble montrer que l'effet sur le drainage est plus marqué lorsque le degré de polymérisation augmente. De plus, l'utilisation d'un système double coagulant-floculant améliore le drainage comparativement à l'utilisation d'un coagulant seul.

Combiné à l'augmentation de la force du papier qu'il produit, l'effet sur la rétention du chitosane pourrait en faire un adjuvant très intéressant pour les papetiers. Son coût est cependant encore relativement élevé et ne permet pas pour l'instant son utilisation rentable. Toutefois, étant donné la grande disponibilité de la matière première, il est

probable que son coût diminuera à mesure que la demande augmentera et que les débouchés se développeront rendant ainsi son utilisation possible.

.

Chapitre 5 - Références bibliographiques

1. Aloï, F. G., et Trsksak, R. M., «Retention in Neutral and Alkaline Papermaking», dans Retention of Fines and Fillers During Papermaking, J.M. Gess Ed., Chapitre 5, pp.59-71, Tappi Press, Atlanta (1998).
2. Stenius, P. «Molecular, Surface and Colloid Chemistry» in Papermaking Science and Technology, Forest Product Chemistry, Vol. 3, Gullichsen, J., Paulapuro, H. ed., Fapet Oy, Helsinki, pp. 257 (1999).
3. Roff, W. J., Scott, J. R., Pacitti, J., «Handbook of Common Polymers», Butterworths Scientific Publications, p. 147, (1971).
4. Domard, A., «Du crustacé au tissu», Pour la science, 266:124-131 (1999).
5. Montplaisir, D., «Effet du chitosan dans la production de papier couché», Conf. Technologique Estivale, ACPP, Québec, pp. 123-132 (1996).
6. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overhenger, C. G., Menges, G., «Encyclopedia of Polymer Science and Engineering», Volume 10, Wiley-Interscience Publication, 1985.
7. Onsøyen, E., et Skaugrud, ., «Metal Recovery Using Chitosan», J. Chem. Tech. Biotechnol., 49:395-404 (1990).
8. Forget, D., «Un vaccin pour les plantes», Interface, 21(3):12 (mai-juin 2000).
9. Allan, G. G., Fox, J. R., Grosby, G. D, et Sarkanen, K. V., «Chitosan-Mediator for Fibre-Water Interactions in Paper», Trans. BPBIF Symp. Fiber-Water Interactions in Papermaking (Oxford), 765-794 (Sept. 1977).

10. Allan, G. G., Grosby, G. D., Lee, J. H., Miller, M. L., et Reif, W. M., «New Bounding System for Paper», Proc. IUPAC/EUCEPA Symp. Man-Made Polymers Pmkg. (Helsinki), 85-95 (1973).
11. Allan, G. G., Grosby, G. D., et Sarkanen, K. V., «Marine Polymers 6. Evaluation of Chitosan as a Strength Additive for Alpha-Cellulose and Unbleached Sulphite Papers.», TAPPI/CPPA/BPBIF Int. Paper Phys. Conf., NY, p.109-114 (1975).
12. Allan, G. G., Friedhoff, J. F., Korpela, M., Laine, J. E., et Powell, J. C., «Marine Polymers 5. Modification of Paper With Partially Deacetylated Chitin.», ACS Symp. Series, No. 10, Cellulose Technology Research, A.F Turback Ed., pp. 172-180, (1974).
13. Lalegh, M., et Pikulik, I.I., «Wet-Web Strength Increase by Chitosan», Nordic Pulp and Paper Res. J., 6(3):99-103 (1991).
14. Lalegh, M., et Pikulik, I.I., «Strengthening of Mechanical Pulp Webs by Chitosan», Nordic Pulp and Paper Res. J., 7(4):174-180 (1992).
15. Anonyme, «Zeta Potential : A Complete Course in 5 Minutes», Zeta-Meter Inc., Staunton, VA, pp.1-8 (1999).
16. Gratton, R., Cour Tech 96-Fabrication du papier, la partie humide, ACPP, Montréal 1996.
17. Garver, T. M., Xie, T., et Boegh, K., «Variation of White Water Composition in a TMP and DIP Newsprint Paper Machine», Tappi J., 80(8):163-172 (1997).
18. Allan, G. G., Stoyanov, A. P., Ueda, M., et Yahiaoni, A., « Sugar-Cellulose Composite. The Mechanism of Fiber Strengthening by Cell Wall Incorporation of Sugars», Cellulose, 8(2):127-138 (2001).
19. Bouffard, S. C., et Duff, S. J. B., «White Water Treatment Using Organically Tailored Heulandite Minerals», Tappi J., 82(7):178-184 (1999).

20. Linhart, F., Auhorn, W. J., Degen, H. J., et Lorz, R., «Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances», *Tappi J.*, 70(10):79-85 (1987).
21. Wearing, J. T., Barbe, M. C., et Ouchi, M. D., «The Effect of White-Water Contamination on Newsprint Properties», *J. Pulp Paper Sci.*, 11(4):J113-J121 (1985).
22. Holmbom, B., et Orsa, F., «Methods for Analysis of Dissolved and Colloidal Wood Components in Papermaking Process Waters and Effluents», *CTPA 7th Intern. Wood and Pulping Chemistry Symp. Notes*, CTPA, Beijing, Vol. II, p. 810 (1993).
23. Laufmann, M., et Hummel, W., «Neutral Manufacture of Groundwood-Containing Papers in the Nineties», *Alkaline Papermaking, Anthology of Published Papers*, Tappi Press, Atlanta, pp. 18-39 (1992).
24. Gill, R. I. S., «Chemical Control of Deposits-Scopes and Limitations», *Paper Technology and Industry*, 37(6):23-31 (1996).
25. Cantrell, J. A., et LeFevre, G., «Control of Detrimental Substances», *CPPA Spring Conference Preprints*, Session 2, Paper no. 2, 5 p, Whistler, BC, (1989).
26. Laufmann, M., Huggenberger, L., Rapp, H., et Naydowski, C., «High Opacity and Other Important Attributes With Natural Ground CaCO_3 », *Tappi Papermakers Conf. Proc.*, pp. 77-86 (1994).
27. Gess, J. M., «A Perspective on Neutral/Alkaline Papermaking», *Tappi J.*, 75(4):79-81 (1992).
28. Evans., D. B., Drummond, D. K., et Koppelman, M. H., «PCC Fillers for Groundwood Paper», *Tappi Papermakers Conference*, Seattle, pp.321-330 (1991).
29. Lalegh, M., et Ain, R. L., «Mill Experience with AT^{TM} Precipitated Calcium Carbonate (PCC) in Papers Containing Mechanical Pulp», *Pulp Paper Can.*, 98(12):172-176 (1997).

30. Scherf, J., «Filler for the Future», Newsprint and SC 2000 and Beyond-Meeting the Challenge Symposium, 5p, Ottawa (Sept. 1999).
31. Unbehend, J. E., «Laboratory Drainage Testers-A Critical Review», Tappi Papermakers Conf. Proc., pp. 363-376 (1990).
32. Montplaisir, D., «Simulation de la rétention et du drainage en utilisant un appareil de drainage dynamique», Concours des papiers techniques, ATPCC, division Mauricienne, mars 1999.
33. Abson, D., Bailey, R. M., Lenderman, C. D., Nelson, J. A., et Simons, P. B., «Predicting the Performance of Shear-Sensitive Additives», Tappi J., 63(6):55 (1980).
34. Gess, J. M., «Drainage/Retention and the Papermaking Process», 1994 Optimizing & Troubleshooting Retention & Drainage Short Course, Tappi Press, Atlanta, pp. 1-11 (1994).
35. Lloyd, J. A, et Stratton, L. M., «The Determination of Extractives and Pitch by Chromic Acid Oxidation», Appita, 39(4):287-288 (July 1986).

Annexe 1

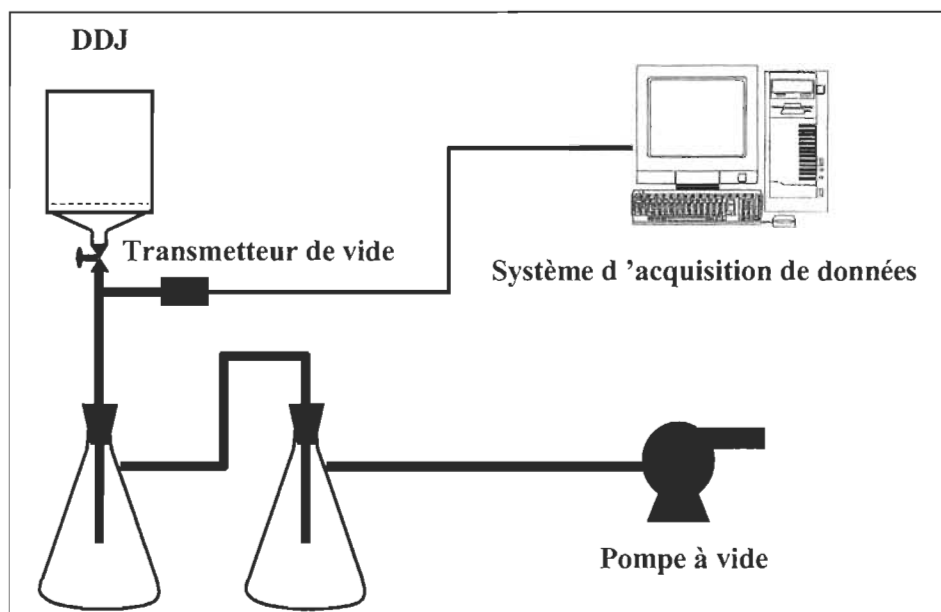


Schéma de l'appareil de drainage dynamique

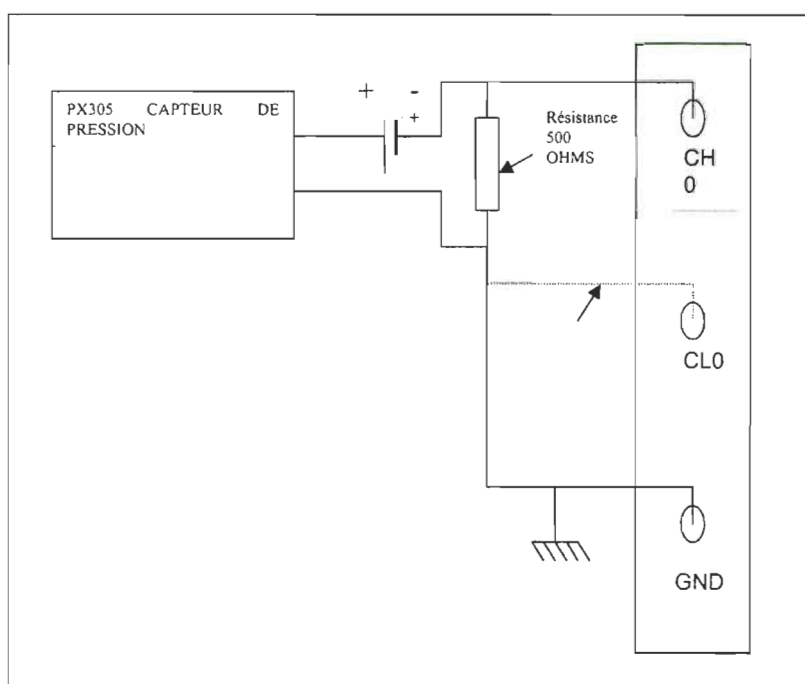


Schéma du câblage électrique de l'appareil de drainage dynamique

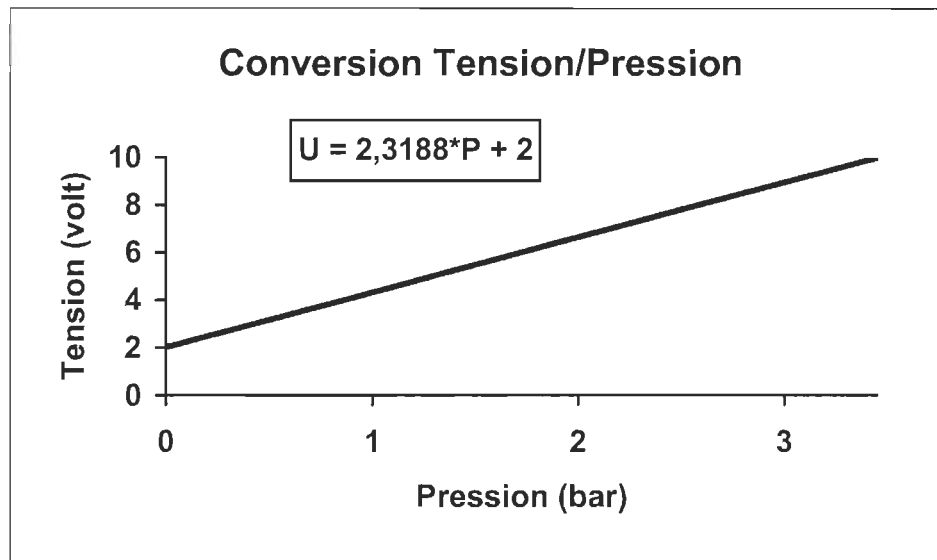


Diagramme de la tension en fonction de la pression lue sur l'appareil de drainage