

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

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

PAR

ROBERTO CAHEN

**CARBONATE DE CALCIUM COMME PIGMENT EN SAUCES
DE COUCHAGE DU PAPIER**

DÉCEMBRE 1991

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec l'aide de plusieurs personnes à des niveaux et des secteurs différents.

Je remercie le professeur Claude Daneault, mon directeur de thèse, pour ses conseils, pour la correction du travail et son soutien financier, je remercie également le professeur Jacques L. Valade, pour les conseils qu'il m'a prodigués et l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel du Centre de Recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Je remercie tout le personnel du "Agrupamento de Celulose e Papel" du DPFCT/IPT pour leur aide constante pendant toutes les étapes de la recherche, et plus particulièrement le technicien Abel Pereira do Amaral et l'ingénieure Sandra Lia B. Barrotti qui ont collaboré énormément à la partie expérimentale. Je remercie également le statisticien João Alberto Câmara Sodré, pour l'orientation en analyse statistique, Mariza Eiko T. Koga, pour l'interprétation des microphotographies et Paul Philipp pour la révision du texte en portugais et pour la traduction des termes techniques.

Mes remerciements vont également:

À mes collègues canadiens, qui pendant mon séjour au Canada m'ont tellement aidé.

À la traductrice du texte, Jacqueline H. Cahen, ma mère, sans laquelle cette thèse n'aurait jamais été terminée.

À João M.E. Cahen, mon père, à qui je dois la révision du texte français.

À Maria Betânia Ramos, pour son travail infatigable de traitement du texte.

À ma femme Elizabeth L.Cahen à mes fils Paulo, Walter et Ligia, pour la compréhension démontrée tout au long de mon absence.

À toutes les personnes non mentionnées qui ont participé, directement ou indirectement, à ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

| | Page |
|--|-------|
| REMERCIEMENTS..... | ii |
| RÉSUMÉ | xii |
| LISTE DES TABLEAUX | xv |
| LISTE DES FIGURES | xviii |
| LEXIQUE | xxi |
| 1- INTRODUCTION | 001 |
| 2- THÉORIE | 005 |
| 2.1- Rhéologie | 005 |
| 2.1.1- Définitions | 005 |
| 2.1.2- Équipements rhéologiques | 012 |
| 2.1.2.1- Viscosimètre Brookfield | 012 |
| 2.1.2.2- Viscosimètre à tasse et poids . | 014 |
| 2.1.2.3- Viscosimètres à plaque et | |
| à cône | 015 |
| 2.1.2.4- Viscosimètre capillaire | 017 |

| | |
|--|-----|
| 2.1.2.5- Viscosimètre Hercules | 017 |
| 2.2- Dispersion de pigments | 022 |
| 2.2.1- Introduction | 022 |
| 2.2.2- Floculation et agrégation | 023 |
| 2.2.3- Action mécanique | 025 |
| 2.2.3.1- Intensité d'agitation | 025 |
| 2.2.3.2- Temps d'agitation | 027 |
| 2.2.3.3- Concentration du pigment | 027 |
| 2.2.4- Volume de sédiment | 027 |
| 2.2.5- Action chimique | 031 |
| 2.2.5.1- Quantité de dispersant nécessaire pour avoir une viscosité minimale | 034 |
| 2.2.5.1.1- Kaolin | 034 |
| 2.2.5.1.2- Carbonate de calcium | 037 |
| 2.2.5.1.3- Méthode de détermination. | 038 |
| 2.3- Forme et taille des particules | 040 |
| 2.3.1- Introduction | 040 |
| 2.3.2- Forme des particules | 042 |
| 2.3.3- Analyse de la taille de particules ... | 044 |
| 2.3.3.1- Méthodes directes..... | 045 |
| 2.3.3.1.1- Méthodes microscopiques . | 045 |

| | |
|--|-----|
| 2.4.2.6.7- Les insolubilisants | 096 |
| 3- EXPÉRIMENTATION | 099 |
| 3.1- Matériel utilisé | 099 |
| 3.2- Description générale des méthodes | 099 |
| 3.2.1- Évaluation des pigments | 099 |
| 3.2.2- Évaluation des liants, des coliants et des additifs | 103 |
| 3.2.3- Détermination de la quantité optimale de dispersant pour les mélanges de pigments | 103 |
| 3.2.4- Couchage du papier | 103 |
| 3.2.4.1- Préparation de la sauce | 103 |
| 3.2.4.2- Évaluation de la sauce | 105 |
| 3.2.4.3- Application des sauces sur le papier | 106 |
| 3.2.4.4- Caractérisation des propriétés physiques de la surface des papiers couchés | 106 |
| 3.2.5- Augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage | 107 |
| 4- RÉSULTATS OBTENUS | 108 |
| 4.1- Caractéristiques des pigments | 108 |

| | |
|--|-----|
| 4.2- Caractéristiques des liants, coliants et additifs | 113 |
| 4.3- Caractéristiques du papier support | 113 |
| 4.4- Optimisation de la concentration de dispersant dans les mélanges de pigments | 115 |
| 4.5- Caractéristiques des sauces et des papiers couchés | 118 |
| 4.6- Augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage | 123 |
| 5. DISCUSSION | 132 |
| 5.1- Évaluation des pigments | 132 |
| 5.1.1- Blancheur et jaunissement | 132 |
| 5.1.2- Pouvoir abrasif | 132 |
| 5.1.3- Granulométrie | 133 |
| 5.1.4- Photomicrographies | 133 |
| 5.1.5- Quantité optimale de dispersant | 133 |
| 5.1.6- Caractéristiques rhéologiques de la dispersion d'un pigment pur | 136 |
| 5.1.7- Conclusion | 142 |
| 5.2- Couchage du papier | 142 |
| 5.2.1- Caractéristiques de la sauce de couchage | 143 |
| 5.2.1.1- Comportement rhéologique | 143 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.1.2- Viscosité Brookfield | 146 |
| 5.2.1.3- Pouvoir de rétention d'eau | 146 |
| 5.2.2- Caractéristiques du papier couché et calandré | 151 |
| 5.2.2.1- Blancheur-ISO | 151 |
| 5.2.2.2- Jaunissement | 151 |
| 5.2.2.3- Opacité | 155 |
| 5.2.2.4- Brillance spéculaire | 155 |
| 5.2.2.5- Rugosité Print Surf | 159 |
| 5.2.2.6- Rigidité spécifique | 159 |
| 5.2.2.7- Résistance à l'arrachage à sec, IGT | 163 |
| 5.2.2.8- Absorption d'huile, IGT | 163 |
| 5.2.2.9- Absorption de l'encre K&N | 167 |
| 5.2.2.10- Coefficient de transfert d'encre | 168 |
| 5.2.2.11- Résumé de l'analyse comparative des papiers couchés et calandrés | 172 |
| 5.3- Augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage | 174 |
| 5.3.1- Caractéristiques de la sauce de couchage | 174 |
| 5.3.1.1- Rhéologie de la sauce de couchage | 174 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.1.2- Viscosité Brookfield et pouvoir de rétention d'eau | 177 |
| 5.3.2- Caractéristiques du papier couché et calandré | 177 |
| 5.3.3- Résumé de l'effet observé en fonction de l'augmentation de la teneur en solides | 177 |
| 6- CONCLUSION | 179 |
| RÉFÉRENCES | 180 |
| ANNEXE I: Méthodologies | 185 |
| 1. Rugosité Print Surf | 186 |
| 2. Formulation de la sauce | 187 |
| 3. Méthodologie statistique | 188 |

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude était de vérifier le comportement de différents types de carbonate de calcium pouvant être utilisés, en remplacement d'une partie du kaolin, comme pigment dans les sauces de couchage. Il s'agissait également de trouver les conditions d'applications en vue de produire des papiers couchés et calandrés de qualité.

Dans un premier temps, nous avons effectué l'analyse des pigments choisis, tous disponibles sur le marché brésilien, soit : trois carbonates de calcium précipités (P1, P2, P3), un carbonate de calcium naturel (N1) et un kaolin (K). Suite à ces analyses, nous avons rejeté le carbonate P3, ce dernier ne permettant pas d'obtenir un papier couché de bonne qualité. Les autres carbonates cités ont pu être utilisés pour le couchage du papier lorsque mélangés au kaolin (K).

Dans un deuxième temps, le type et la quantité de pigments utilisés ont été étudiés pour différentes sauces de couchage ayant une teneur en solides de 65%. Les rapports kaolin/carbonate étudiés ont été les suivants: 100/0; 85/15; 70/30 et 50/50. Des mélanges avec des quantités de carbonate de calcium supérieures à 50% peuvent occasionner des problèmes lors du recyclage de ce papier par un procédé de désencrage acide.

On a réalisé un total de 40 essais; 36 de ceux-ci ont été déterminés par la combinaison des trois niveaux des facteurs "type

de carbonate" et "quantité de carbonate", répétant chaque niveau à quatre reprises. Pour les quatre derniers essais, seul le kaolin a été utilisé comme pigment (c'est-à-dire 0% de carbonate de calcium).

Un changement des proportions de kaolin et de carbonate dans la sauce de couchage amène des variations des caractéristiques du papier couché et calandré. Par exemple, pour obtenir un papier de haute blancheur et de bas jaunissement, on doit employer une plus grande quantité de carbonate de calcium dans le mélange. Toutefois, cet accroissement de la proportion de carbonate provoquera une chute de la brillance du papier couché.

Dans un troisième temps, on a étudié l'effet, sur le produit fini, de l'augmentation de la teneur en solides d'une sauce de couchage choisie suite aux résultats de la deuxième partie du travail, soit: le mélange kaolin/carbonate P2 selon un rapport 85/15. La teneur maximum en solides ayant permis une bonne application de la sauce sur le papier a été de 69,8%.

L'augmentation de la teneur en solides de la sauce de 65% à 69,8% a modifié sa rhéologie. À 65% de solides, la sauce avait un comportement pratiquement Newtonien pour tous les taux de cisaillement. En augmentant la teneur en solides à 69.8%, le comportement est devenu dilatant, à des taux de cisaillement bas, ou pseudoplastique à des taux plus élevés. La viscosité Brookfield de la sauce de couchage a également augmenté avec l'accroissement de la teneur en solides de la sauce. Elle a de plus entraîné une diminution de la rugosité et de l'absorption de l'encre K&N du papier couché.

Les autres caractéristiques du papier et de la sauce n'ont pas été modifiées de façon significative. Les valeurs d'absorption de l'encre K&N sont dans une gamme acceptable pour le marché brésilien. On conclue qu'une augmentation adéquate de la teneur en solides de la sauce de couchage améliore la rugosité du papier, en plus de favoriser des économies d'énergie lors du séchage du papier couché.

LISTE DES TABLEAUX

| | page |
|---|------|
| 1.1- Capacité de production de carbonate de calcium précipité dans des fabriques satellites en Amérique du Nord | 003 |
| 2.2- Relations entre la viscosité, la force de cisaillement et le taux de cisaillement pour différents "bob" | 021 |
| 2.3- Définitions de différents diamètres utilisés pour déterminer la taille d'une particule | 041 |
| 2.4- Méthodes de détermination de taille de particules | 060 |
| 2.5- Distribution granulométrique du kaolin par diverses méthodes | 061 |
| 2.6- Distribution granulométrique du carbonate de calcium par diverses méthodes | 061 |
| 2.7- Quantités d'agents liants nécessaires pour obtenir un pouvoir d'adhérence constant | 081 |
| 2.8- Types de dispersants et leurs applications | 087 |
| 2.9- Agents contrôleurs de mousse | 090 |
| 3.1- Composantes de la sauce de couchage | 100 |
| 4.1- Caractéristiques des pigments | 108 |
| 4.2- Analyse qualitative des carbonates de calcium | 109 |
| 4.3- Caractéristiques du liant, du coliant et des additifs | 114 |
| 4.4- Caractéristiques du papier support | 114 |
| 4.5- Quantité optimale de dispersant | 118 |
| 4.6- Caractéristiques des sauces avec le carbonate P1 | 119 |
| 4.7- Caractéristiques des sauces avec le carbonate P2 | 120 |

| | |
|--|-----|
| 4.8- Caractéristiques des sauces avec le carbonate N1 . | 121 |
| 4.9- Caractéristiques de papiers couchés en vente sur le marché brésilien | 122 |
| 4.10- Augmentation de la teneur en solides | 124 |
| 4.11- Moyennes relatives à l'augmentation de la teneur en soldes | 126 |
| 5.1- Rhéologie de la dispersion du kaolin | 138 |
| 5.2- Rhéologie de la dispersion du carbonate P1 . . . | 138 |
| 5.3- Rhéologie de la dispersion du carbonate P2 . . . | 139 |
| 5.4- Rhéologie de la dispersion du carbonate P3 . . . | 139 |
| 5.5- Rhéologie de la dispersion du carbonate N1 . . . | 140 |
| 5.6- Analyse du comportement rhéologique des pigments purs | 141 |
| 5.7- "ANOVA" de la viscosité Brookfield | 147 |
| 5.8- "ANOVA" du pouvoir de rétention d'eau | 149 |
| 5.9- Analyse comparative des sauces de couchage . . . | 150 |
| 5.10- "ANOVA" de la blancheur ISO | 153 |
| 5.11- "ANOVA" du jaunissement | 154 |
| 5.12- "ANOVA" de l'opacité | 156 |
| 5.13- "ANOVA" de la brillance spéculaire | 157 |
| 5.14- "ANOVA" de la rugosité Print Surf | 160 |
| 5.15- "ANOVA" de la rigidité spécifique | 162 |
| 5.16- "ANOVA" de la résistance à l'arrachage à sec (IGT) | 165 |

| | |
|---|-----|
| 5.17- "ANOVA" de l'absorption d'huile (IGT) | 166 |
| 5.18- "ANOVA" de l'absorption d'encre (IGT) | 170 |
| 5.19- "ANOVA" du coefficient de transfert d'encre . . . | 171 |
| 5.20- Analyse des papiers couchés et calandrés | 173 |
| 5.21- Effet de l'augmentation de la teneur en solides | 177 |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|---|------|
| 2.1- Profil de vitesse d'un écoulement laminaire | 006 |
| 2.2- Fluide Newtonien | 009 |
| 2.3- Fluide pseudoplastique | 009 |
| 2.4- Fluide dilatant | 010 |
| 2.5- Fluide plastique de Bingham | 010 |
| 2.6- Fluides thixotropique et rhéopectique | 013 |
| 2.7- Viscosimètre Brookfield | 013 |
| 2.8- Viscosimètre tasse et poids | 016 |
| 2.9- Viscosimètre à plaque et à cône | 016 |
| 2.10-Viscosimètre capillaire | 019 |
| 2.11-Viscosimètre "Hercules" | 019 |
| 2.12-Trois degrés de dispersion de pigment | 024 |
| 2.13-Transition de l'état de poudre mouillée en une consistance visqueuse | 029 |
| 2.14-Volume relatif de sédiment | 029 |
| 2.15-Relation entre le volume relatif de sédiment et le pourcentage du pigment en volume | 032 |
| 2.16-Effet du dispersant sur la particule de pigment | 032 |
| 2.17-Détermination du point optimal de dispersion | 034 |

| | |
|--|-----|
| 2.18-Viscosité versus pH d'une dispersion de kaolin | 036 |
| 2.19-Formes de particules | 043 |
| 2.20-Systèmes cristallins | 067 |
| 2.21-Distribution de la taille de particules de kaolin .. | 070 |
| 4.1- Granulométrie des pigments | 110 |
| 4.2- Dispersion du kaolin | 111 |
| 4.3- Dispersion du carbonate P1 | 111 |
| 4.4- Dispersion du carbonate P2 | 112 |
| 4.5- Dispersion du carbonate P3 | 112 |
| 4.6- Courbe de dispersion kaolin/carbonate P1 | 116 |
| 4.7- Courbe de dispersion kaolin/carbonate P2 | 116 |
| 4.8- Courbe de dispersion kaolin/carbonate P3 | 117 |
| 4.9- Courbe de dispersion kaolin/carbonate N1 | 117 |
| 4.10-Photomicrographie: kaolin (5000 X) | 127 |
| 4.11-Photomicrographie: carbonate de calcium P1 (5000 X). | 128 |
| 4.12-Photomicrographie: carbonate de calcium P2 (5000 X). | 129 |
| 4.13-Photomicrographie: carbonate de calcium P3 (5000 X). | 130 |
| 4.14-Photomicrographie: carbonate de calcium N1 (5000 X). | 131 |
| 5.1- Optimisation du dispersant en fonction du carbonate de calcium | 135 |
| 5.2- Optimisation de la viscosité en fonction du carbonate de calcium | 135 |

| | |
|---|-----|
| 5.3- Rhéogramme de dispersion des pigments | 137 |
| 5.4- Rhéogramme de la sauce de couchage | |
| kaolin/carbonate P1 | 144 |
| 5.5- Rhéogramme de la sauce de couchage | |
| kaolin/carbonate P2 | 144 |
| 5.6- Rhéogramme de la sauce de couchage | |
| kaolin/carbonate N1 | 144 |
| 5.7- Viscosité Brookfield des sauces de couchage | |
| à base de kaolin et de carbonate | 148 |
| 5.8- Pouvoir de rétention d'eau des diverses sauces | 148 |
| 5.9- Blancheur ISO des papiers couchés | 152 |
| 5.10-Jaunissement des papiers couchés | 152 |
| 5.11-Opacité des papiers couchés | 158 |
| 5.12-Brillance des papiers couchés | 158 |
| 5.13-Rugosité Print Surf des papiers couchés | 161 |
| 5.14-Rigidité spécifique | 161 |
| 5.15-Résistance à l'arrachage | 164 |
| 5.16-Absorption d'huile, IGT | 164 |
| 5.17-Absorption de l'encre K&N | 169 |
| 5.18-Coefficient de transfert d'encre | 169 |
| 5.19-Influence de la teneur en solides de la sauce de | |
| couchage (viscosité vs taux de cisaillement) | 175 |

LEXIQUE

| Abréviation | Signification |
|-------------|---|
| K | Kaolin |
| P1, P2, P3 | Carbonate de calcium précipité |
| N1 | Carbonate de calcium naturel |
| τ | Force de cisaillement (dyn/cm^2) |
| V | Vitesse (cm/s) |
| D | Taux de cisaillement (s^{-1}) |
| μ | Viscosité ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) |
| η | Viscosité non-Newtonien ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) |
| ω | Vitesse angulaire ($\text{radians}/\text{s}$) |
| T | Torque (dyn) |
| Q | Débit (cm^3/s) |
| R_c | Rayon du capillaire |
| S | Constante reliée à la géométrie de l'équipement en fonction des différents "bobs" |
| N | Comportement Newtonien |
| D | Comportement dilatant |
| P | Comportement pseudoplastique |
| T | Comportement thixotropique |
| R | Comportement rhéopectique |

| | |
|-------------|-------------------------------------|
| tx | taux de cisaillement |
| a | haut |
| b | bas |
| f | fort |
| p | peu |
| l | légèrement |
| ANOVA | Analyse de variance |
| QMA | Carré moyen du facteur A |
| QMB | Carré moyen du facteur B |
| $QM_{(AB)}$ | Carré moyen de l'interaction AxB |
| QMR | Carré moyen du résidu |
| SQ | Sommes des carrés |
| R^2 | Coefficient d'explication du modèle |

1- INTRODUCTION

Une feuille de papier, formée uniquement de fibres, présente une surface irrégulière, où de hauts et bas reliefs minuscules se mélangent avec des creux, d'une façon irrégulière.

Cette irrégularité sur la surface de la feuille est causée par des espaces libres entre les fibres individuelles et par des espaces entre les agglomérés (flocons) de fibres. La première surface présente une dimension minime de 5 μm et la deuxième entre 225 à 300 μm , dépendamment du genre de fibre employée et de la formation de la feuille (1).

Ajoutant à ces irrégularités sur la surface de la feuille, le réseau fibreux amène la formation de nombreux pores, dont les diamètres varient entre 1 et 5 μm .

Des matériaux minéraux sont employés comme charge ou comme constituant de sauce de couchage de papier. Normalement, ils sont désignés "charge", quand employés comme remplissage, et de "pigment", quand ils sont utilisés pour constituer une sauce destinée à coucher le papier.

Les techniques connues de formation du papier ne permettent pas d'obtenir un produit ayant toutes les caractéristiques désirées. Il existe une limite pour les propriétés superficielles du papier, ces dernières ne peuvent pas être supérieures à celles du réseau fibreux. Afin de surpasser ces limites, il faudra traiter la surface du réseau fibreux; donnant ainsi au produit final des caractéristiques supérieures. Ce traitement superficiel s'appelle couchage.

Le papier couché est le produit final d'une séquence

complexe d'opérations, où la sauce de couchage est appliquée sur la surface de la feuille. Le pigment est le composant le plus important de cette sauce, il est responsable de l'apparence finale du produit.

Les pigments utilisés pour le couchage du papier doivent présenter certaines caractéristiques, soit: une bonne dispersion dans l'eau, une distribution uniforme de la taille des particules, un haut indice de réfraction (haute opacité), une haute blancheur, une faible absorption d'eau, être inerte chimiquement, être compatible avec les autres composants de la suspension, requérir peu d'adhésif et ne pas être abrasif (2).

Les pigments les plus employés dans l'industrie du papier sont: le kaolin, le carbonate de calcium, le bioxyde de titane, le sulfate de baryum, les blancs satin, le talc et les pigments plastiques. L'utilisation de ces pigments varie beaucoup d'une région du globe terrestre à l'autre. Bien que couramment utilisé en Amérique du nord, le kaolin est rare en Europe. Il existe que très peu de mines de kaolin sur ce continent. De plus, les coûts relatifs à son importation des États-Unis en rendent son utilisation très dispendieuse. Dans ce cas, les papetières européennes utilisent le carbonate de calcium. Ce dernier est disponible en grande quantité et les mines sont situées à proximité de leurs usines. Ceci en fait un pigment très compétitif par rapport au kaolin. En 1988, environ 35% du couchage de papier en Europe a été effectué avec le carbonate de calcium comme pigment (3).

Le carbonate de calcium, à l'état naturel, peut contenir des impuretés. Dans ce cas, il sera nécessaire de le purifier afin d'en augmenter son efficacité. À cette fin, on utilise un processus de précipitation.

En Europe, le carbonate de calcium naturel est suffisam-

ment pur pour permettre son utilisation à l'état brut. Aux États-Unis, à cause des impuretés du produit naturel, on emploie principalement le carbonate de calcium précipité. L'avantage d'utiliser du carbonate de calcium précipité réside dans la possibilité de contrôler, au cours de la précipitation, plusieurs de ses caractéristiques. Ces caractéristiques sont: la morphologie, la taille, la superficie et la granulométrie des particules. Toutefois, le carbonate de calcium précipité est obtenu à un prix beaucoup plus élevé que le carbonate naturel. Aux États-unis, ce problème a été résolu par l'implantation de fabriques satellites de carbonate de calcium, situées à proximité des industries papetières. Celles-ci présentent l'avantage de fabriquer un produit possédant des caractéristiques adaptées aux besoins de l'industrie. Le tableau 1.1 présente l'évolution de la capacité de production de carbonate de calcium précipité dans des fabriques satellites.

Tableau 1.1 - Capacité de production de carbonate de calcium précipité dans des fabriques satellites en Amérique du Nord.

| Année | Capacité en 1000 t |
|-------|-----------------------|
| 1985 | 200 |
| 1988 | 400 |
| 1989 | 600 |
| 1992 | 1300 |

Source: (15)

Cette tendance mondiale de remplacer partiellement le

kaolin par le carbonate de calcium s'explique en partie par des raisons économiques; mais aussi, par le fait que le carbonate de calcium améliore la blancheur, l'opacité, le lissé et l'absorption d'encre du papier ainsi produit. En augmentant la quantité de carbonate de calcium, on peut hausser la teneur en solides de la sauce de couchage afin de lui donner une rhéologie plus favorable à son application sur le papier. De plus, l'augmentation de la quantité de carbonate de calcium permet d'économiser de l'énergie lors du séchage du papier couché (3, 4, 5, 16).

Au Brésil, la consommation annuelle de pigment est aux environs de 54,000 tonnes, le kaolin constitue près de 90% de ce total (7). Cependant, au cours des dernières années, on a remarqué une tendance à remplacer partiellement le kaolin par du carbonate de calcium. Cette tendance devrait se poursuivre, au cours des prochaines années, puisque le Brésil a l'intention d'augmenter l'exportation de plusieurs produits, dont le papier couché.

Cette étude a comme objectif de vérifier le comportement de plusieurs types de carbonate de calcium brésilien disponibles pour utilisation à grande échelle par l'industrie. Les carbonates étudiés sont de types précipités et naturels. Les travaux ont été effectués au niveau de l'application de mélanges de carbonate et de kaolin, et de la qualité des papiers obtenus.

2- THÉORIE

2.1- Rhéologie

2.1.1- Définitions

Le terme rhéologie fut défini en 1928 par E.C. Bingham comme étant la science vouée à l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière (9). Newton a été le premier à considérer l'écoulement des liquides (10). Tel qu'illustré à la figure 2.1, le modèle d'écoulement Newtonien peut être expliqué à l'aide d'un viscosimètre à plans parallèles idéalisés.

Ce modèle est composé de deux plans parallèles. Les plans, de surface défini "A", sont séparés l'un de l'autre d'une certaine distance "x". Le volume compris entre les deux surfaces est rempli par un liquide. Lorsqu'on applique une force "F" tangentielle au plan supérieur, tout en maintenant celui du bas stationnaire, on permet à ce plan d'atteindre une vitesse "V".

Le fluide adhère à chacun des plans et adopte, à l'état d'équilibre, le profil de vitesse montré à la figure 2.1. Dans ce cas, la vitesse est proportionnelle à la distance "x". Toutefois, le système opposera une résistance à toute force appliquée sur lui. Cette résistance, dite de Newton, est mesurée par la force tangentielle appliquée à une unité de la surface du plan supérieur. Cette force, résultant de la résistance du système, est connu sous le nom de force de cisaillement et est représenté par la lettre grecque τ .

$$\text{Force de cisaillement } \tau = \frac{F}{A} \quad \begin{array}{l} \text{dyne} \\ \text{cm}^2 \end{array}$$

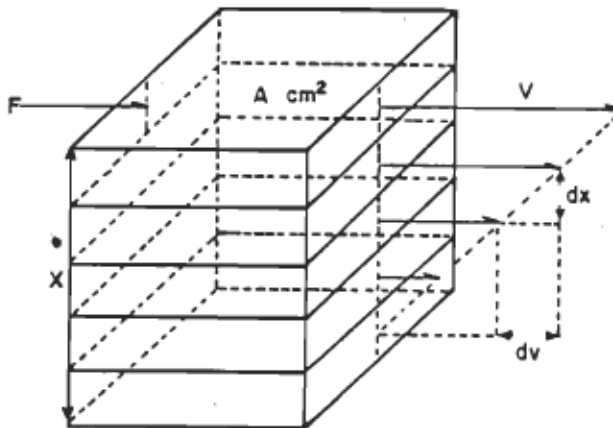


Figure 2.1 Profil de vitesse d'un écoulement laminaire

La vitesse, à laquelle les particules du fluide sont séparées les unes des autres, est nommée taux de cisaillement "D" et est équivalente, dans ce cas, au gradient de vitesse.

$$\text{Taux de cisaillement } D = \frac{dv}{dx} \frac{\text{cm/s}}{\text{cm}} = (\text{s}^{-1})$$

Le cisaillement peut également être défini comme étant la variation de l'angle de cisaillement dans le temps et possèdera les unités seconde⁻¹, tout comme le gradient de vitesse. Les deux représentations, celle du gradient de vitesse et celle du taux angulaire de cisaillement, sont similaires en plusieurs points, mais ne sont pas identiques (8).

Le cas le plus courant est celui d'un écoulement entre deux cylindres concentriques. Le gradient de vitesse contient

deux composantes, une constante dépendante de la vitesse angulaire et une de cisaillement, dépendante de l'écoulement visqueux du liquide. Le terme, taux de cisaillement, est alors utilisé pour décrire globalement les phénomènes produits par l'une ou l'autre des mesures. La relation mathématique décrivant le taux de cisaillement a été donnée par Newton:

$$\tau = -\mu D$$

Le facteur de proportionnalité μ est nommé coefficient de viscosité du fluide (11).

$$\mu = - \frac{\tau}{D} = \frac{\text{dyn.s}}{\text{cm}^2} = \text{viscosité}$$

La viscosité est définie comme étant la force de cisaillement par unité de surface (Pascal) par unité de taux de cisaillement (seconde⁻¹). L'unité SI de la viscosité est le Pascal.seconde (Pa.s). L'unité la plus usuelle, la poise (P), vaut 0.1 Pascal.seconde. La centipoise (cP) vaudra donc un millipascal.seconde (mPa.s).

Selon Newton, la représentation graphique de la force de cisaillement par rapport au taux de cisaillement, pour un fluide déterminé, doit donner une ligne droite qui passe par l'origine des coordonnées; et dont la cotangente est la viscosité du fluide à une température et une pression données (Figure 2.2). En d'autres mots, l'écoulement sera Newtonien lorsqu'il y aura une relation linéaire entre la force et le taux de cisaillement.

Bien que la théorie de Newton décrive une situation idéale, elle est appliquée avec succès dans plusieurs cas d'écoulement de liquides. Cependant, pour la majorité des fluides, dont les suspensions de pigments et sauces de couchage, l'écoulement diffère de celui décrit par la théorie de Newton. C'est pourquoi ces fluides sont nommés non-Newtoniens.

On a proposé plusieurs équations empiriques ou "modèles" pour expliquer le comportement des fluides non-newtoniens à l'état stationnaire. On peut l'expliquer pour la plupart des fluides par l'expression suivante :

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dx}$$

où η peut s'exprimer en fonction de D ou de τ indistinctement.

Lorsque η diminue et que le taux de cisaillement (D) augmente, on a un comportement pseudoplastique (Figure 2.3); le comportement est dilatant si η et le taux de cisaillement augmentent (Figure 2.4). Lorsque ces deux paramètres sont indépendants, le fluide possède un comportement Newtonien, et η est égale à μ (Figure 2.2) (12). Les deux modèles les plus représentatifs sont décrits ci-bas.

Modèle de Bingham (12)

$$\tau = -\mu_0 \frac{dv}{dx} + \tau_0 \quad \text{si } \tau > \tau_0$$

$$\frac{dv}{dx} = 0 \quad \text{si } \tau < \tau_0$$

Bingham (12) en 1916 a montré que certains fluides commencent à s'écouler seulement lorsqu'on leur applique une force égale à la résistance interne causée par la friction. Quand l'écoulement qui s'en suit est similaire à celui d'un système Newtonien, on le nomme écoulement plastique de Bingham (Figure 2.5).

SYSTÈME NEWTONIEN

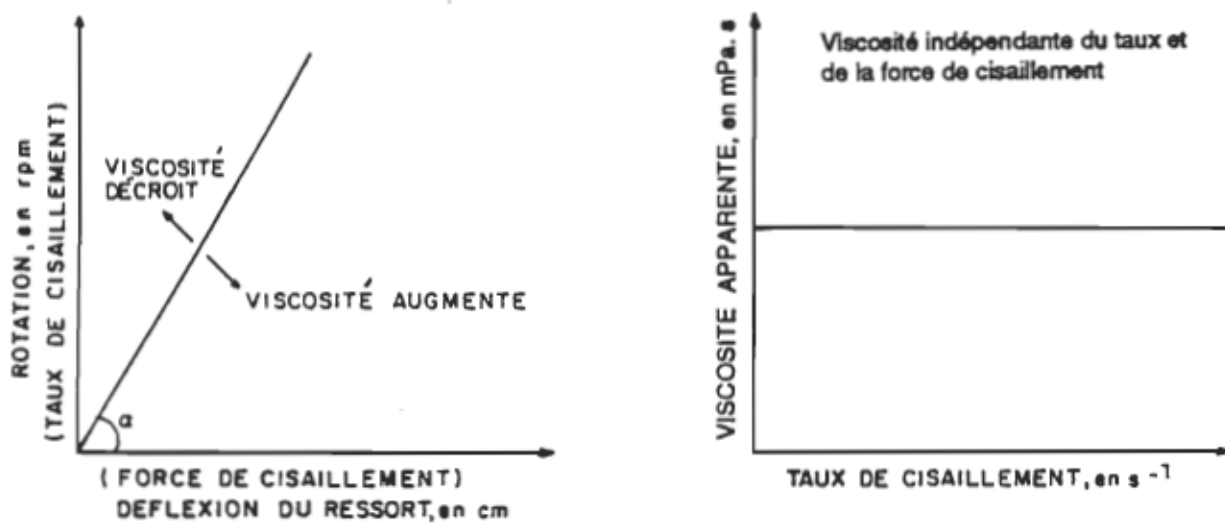


Figure 2.2 Fluide Newtonien

SYSTÈME PSEUDOPLASTIQUE

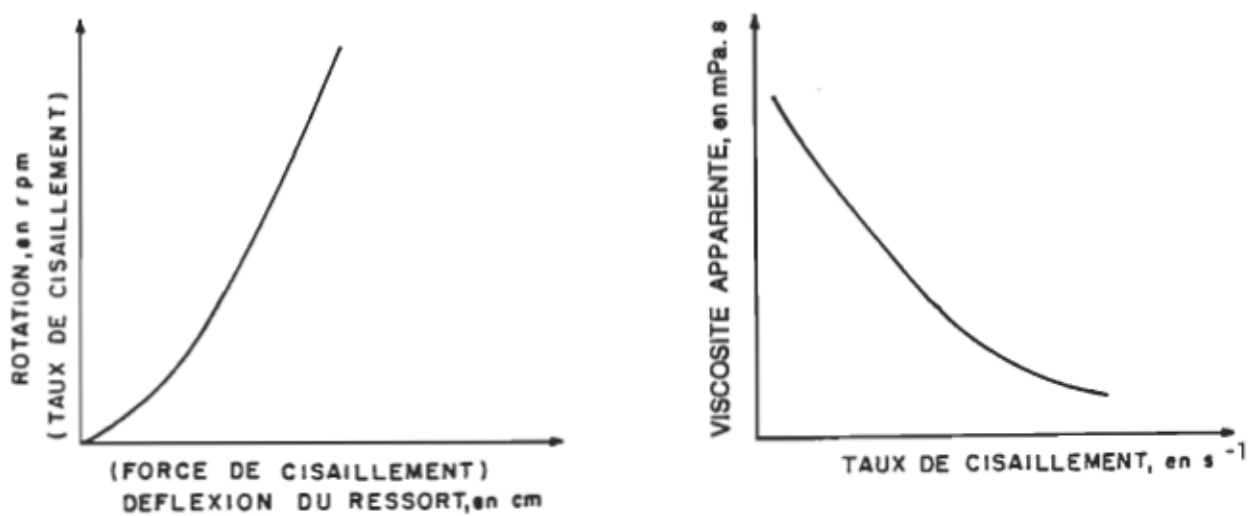


Figure 2.3 Fluide pseudoplastique

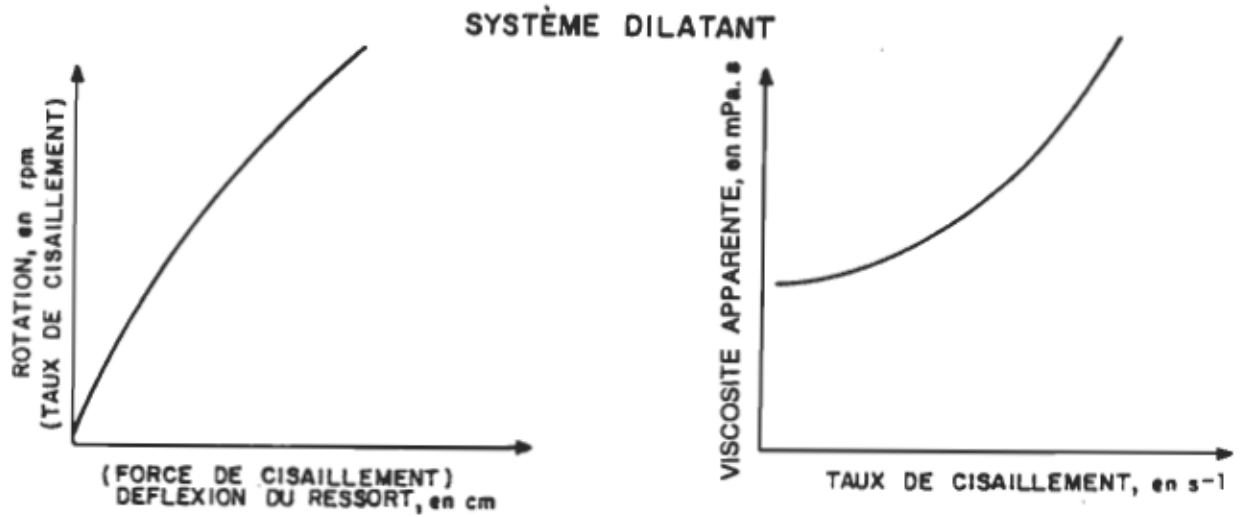


Figure 2.4 Fluide dilatant

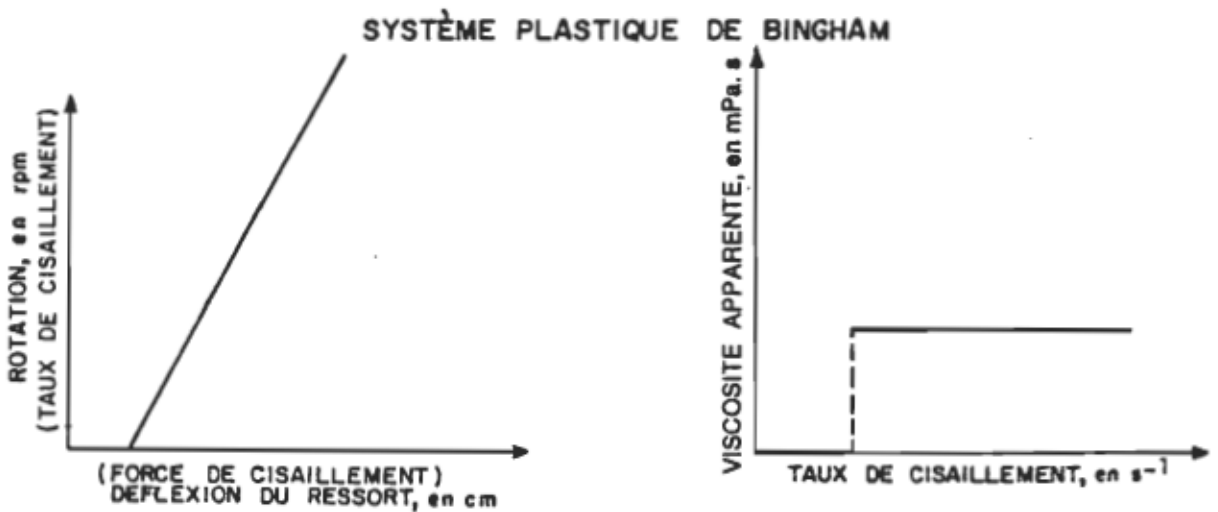


Figure 2.5 Fluide plastique de Bingham

Modèle de Ostwald - de Waele (12)

$$\tau = -m \frac{dV}{dx} \cdot \left| \frac{dV}{dx} \right|^{n-1}$$

Cette équation est également connue sous l'expression de la "loi de la potence". Pour $n = 1$ elle se transforme en loi de viscosité de Newton, et $m = \mu$. La déviation de la valeur de n par rapport à l'unité est donc une mesure du degré de déviation du fluide par rapport au comportement Newtonien; on dit alors que :

Si $n < 1 \rightarrow$ écoulement pseudoplastique

$n = 1 \rightarrow$ écoulement Newtonien

$n > 1 \rightarrow$ écoulement dilatant

Lorsque l'on observe un écoulement dilatant, il nous faut différencier les deux genres de dilatance, rhéologique et volumétrique. La dilatance rhéologique survient sur une gamme étendue de concentration en solides. Elle peut diminuer lorsque la viscosité augmente en raison de l'augmentation du taux de cisaillement.

La dilatance volumétrique ou de "blocage de cisaillement" (shear blocking) comme elle est souvent nommée, s'associe à des suspensions ayant une haute concentration en solides et une grande dilatation du volume. Dans ces suspensions, le volume occupé par la partie non liquide augmente et la quantité de liquide disponible n'est pas suffisante pour occuper tous les espaces vides. A la limite, le système présente un "blocage de cisaillement". Ceci signifie que l'on atteint un taux de cisaillement maximum et que, même en augmentant la force de cisaillement, cette valeur ne pourra pas être dépassée. Dans ces conditions la suspension a normalement une apparence friable ou sèche et résiste à l'écoulement.

Lorsque la courbe ascendante, du rapport taux de cisaillement/force de cisaillement, a une pente supérieure à celle de la courbe descendante (Figure 2.6), l'écoulement est

appelé thixotropique. Le degré de thixotropie est mesuré par la surface obtenue entre les courbes d'hystérésis.

La rhéopexie est l'opposé de la thixotropie, c'est-à-dire que la pente de la courbe ascendante, du rapport taux de cisaillement/force de cisaillement, est inférieure à celle de la courbe descendante correspondante (Figure 2.6).

Ainsi, une seule mesure de viscosité, sous des conditions choisies, n'est pas suffisante pour définir d'une façon convenable les propriétés rhéologiques d'un mélange de pigments; ceci en raison du comportement non-Newtonien de ce type de fluide. Les fluides non-Newtoniens n'ont pas de corrélation linéaire reliant la force de cisaillement et le taux de cisaillement. Il est donc nécessaire d'effectuer des mesures de viscosité de ces mélanges sous diverses conditions et ce, de façon à définir leur courbe d'écoulement (1).

2.1.2- Équipements rhéologiques

Pour mesurer la viscosité de fluides (8), il existe plusieurs types d'équipement opérant à haut et bas taux de cisaillement. Les caractéristiques importantes des principaux types de viscosimètre sont décrites ci-bas:

2.1.2.1- Viscosimètre Brookfield

Le viscosimètre Brookfield (8) est décrit à la figure 2.7.

A) Taux de cisaillement: variable.

- la forme de l'aiguille donne différentes vitesses au même r.p.m.
- la distance du cisaillement est fonction de la viscosité et du temps.

B) Mesure de la force: acceptable.

C) Détermination de viscosité: empirique en utilisant une huile de calibration Newtonienne.

D) Rhéologie: pauvre, à l'exception des bas cisaillements plastiques.

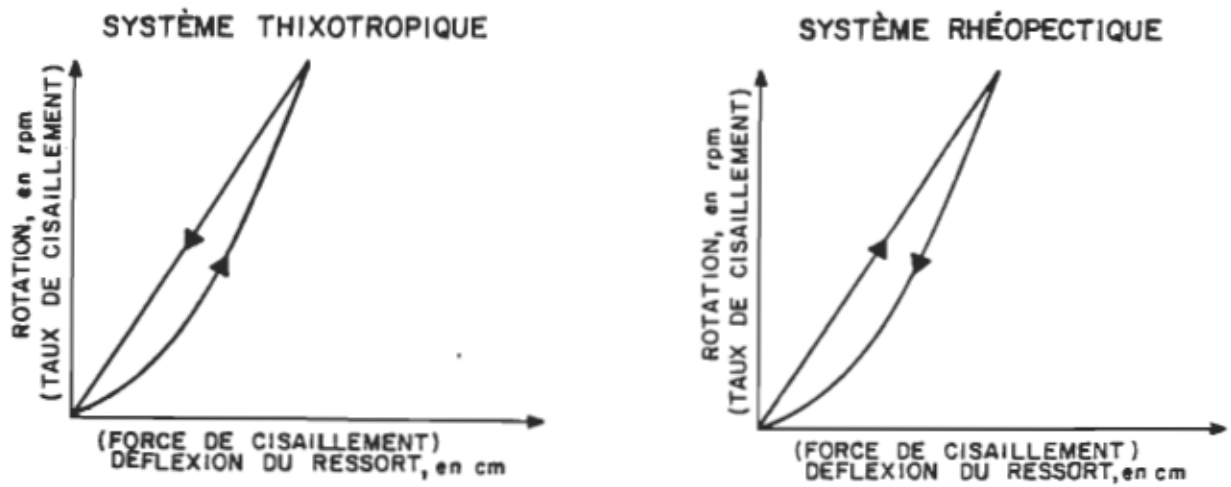


Figure 2.6 Fluides thixotropique et rhéopectique

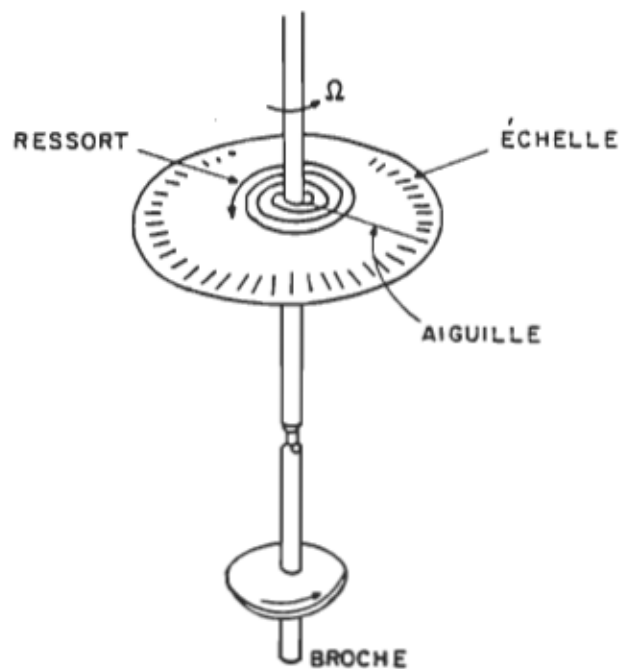


Figure 2.7 Viscosimètre Brookfield

E) Appréciation de l'appareil:

- Qualité: lecture rapide et simple.
- Problèmes:
 - * variation des mesures de cisaillement
 - * variation d'écoulements et d'inertie
 - * effets non contrôlés aux extrémités de l'aiguille.

2.1.2.2- Viscosimètre à tasse et poids (Hercules, Stormer, Haake Rotovisco)

A) Taux de cisaillement:

- faible à élevé
- contrôlé par la différence de rayon (R2-R1)
- dépendant du manufacturier.

B) Mesure de la force:

- d'acceptable à bonne
- dépendant du manufacturier.

C) Détermination de la viscosité:

$$\text{Viscosité} = \frac{Gt \left(\frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2} \right)}{4 \pi h_c \Omega_a}$$

D) Rhéologie:

- Dépend du manufacturier
- Hercules donne la meilleure représentation

E) Appréciation de l'appareil:

- Qualités:
 - * l'analogie avec les plaques glissantes est bonne
 - * donne un bon contrôle du taux de cisaillement s'il n'y a pas de ballottement
 - * couvre une large plage de taux de cisaillement.

- Problèmes:

- * les effets du taux de cisaillement aux extrémités doivent être contrôlés
- * des cisaillements variables peuvent se développer
- * la calibration des ressorts est problématique avec le modèle Hercules.

2.1.2.3- Viscosimètres à plaque et à cône (Ferranti-Shirley, Haake-Rotovisco, Brookfield)

A) Taux de cisaillement

- fonction de Ω et α

$$D = V/y \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$V = r \cdot \Omega \text{ (cm/s)}$$

$$y = r \operatorname{tg} \alpha$$

$$D = \Omega \cot \alpha \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

- si la pointe du cône est en contact avec la plaque, les valeurs obtenues sont uniformes.

B) Mesure de la force

- très bonne

C) Détermination de la viscosité (pour de petites valeurs de α en radians)

$$\text{Viscosité} = \frac{3 \alpha T}{2 \pi R^3 \Omega}$$

D) Rhéologie

- Ferranti produit un graphique.
- Haake et Brookfield donnent des valeurs pour différentes rotations (Ω)

E) Appréciation de l'appareil

- Problèmes:

- * échauffement de l'échantillon
- * les plaques requièrent beaucoup d'entretien

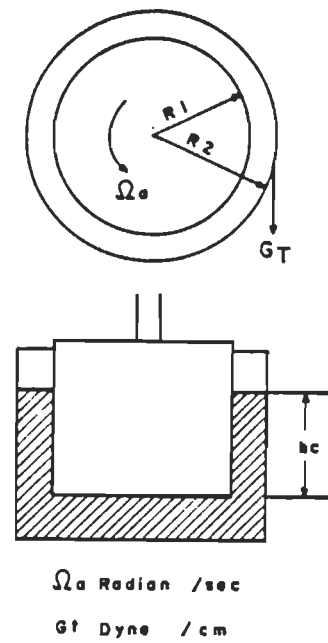


Figure 2.8 Viscosimètre tasse et poids (Hercules, Stormer, Haake Rotovisco).

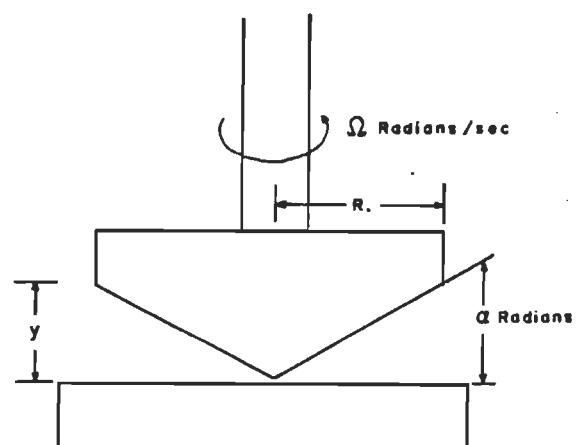


Figure 2.9 Viscosimètre à plaque et à cône (Ferranti-Shirley, Haanke Rotativo, Brookfield)

- * à un angle de 0.3° et $R=1$ cm, la mesure est difficile avec des particules de 25 μm .

2.1.2.4- Viscosimètre capillaire

A) Taux de cisaillement

Fonction de R_c et Q , mais fonction à correction pour les écoulements "plug" et autres forces gradients de cisaillement.

B) Mesure de la force

La force est déterminée par la pression à l'entrée du capillaire.

C) Détermination de la viscosité

$$\text{Viscosité} = \pi P R_c^4 / 8 L Q$$

plus les corrections nécessaires dues à l'écoulement.

D) Rhéologie

Précis avec les corrections, cependant chaque capillaire n'est employé qu'une fois.

E) Appréciation de l'équipement

- Qualités:

- * excellent pour de faibles viscosités et de petits gradients de vitesse.

- Problèmes:

- * effets rhéologiques à l'entrée et à la sortie des capillaires.
- * une correction d'écoulement "plug" doit être apportée en fonction des gradients de vitesse et des viscosités.
- * les petits capillaires ont tendance à être obstrués par les liquides à analyser.

2.1.2.5- Viscosimètre Hercules

Le viscosimètre Hercules a été utilisé dans ce travail pour déterminer les caractéristiques rhéologiques des

dispersions de pigments et des sauces de couchage. La Figure 2.11 montre schématiquement un viscosimètre Hercules (13). Le viscosimètre est à cisaillement élevé et atteint jusqu'à 4400 rpm. Il contient un rotor synchrone à vitesse constante; ce dernier est connecté à un ensemble d'engrenages, à vitesse variable, par une série de courroies dentelées et de poulies. Le rotor et le stator s'emboîtent l'un dans l'autre. Cet emboîtement, de dimensions étroites, est calibré. Le stator est monté sur une base tournant librement. Le stator est relié à un ensemble de ressorts calibrés. Ces ressorts sont à leur tour fixés à des supports d'ajustage et, peuvent être déplacés au moyen d'une barre d'extension.

Pour tracer le rhéogramme de cisaillement élevé d'une suspension, on dépose un échantillon de celle-ci dans le stator. Le rotor est ensuite abaissé jusqu'à une position prédéterminée. L'appareil est mis en marche à une vitesse pouvant aller jusqu'à 4400 rpm. Le torque appliqué au rotor agit contre les ressorts calibrés reliés au stator et cause le déplacement de la plume sur le papier graphique fixé à l'enregistreur.

L'appareil enregistre, sous la forme d'un graphique, la rotation (r.p.m) en fonction du déplacement du ressort (cm). Pour calculer la viscosité apparente (η) du fluide, on emploie l'équation suivante :

$$\eta = \frac{955 \text{ S.T}}{\text{r.p.m}} = \text{mPa.s}$$

Cette équation découle du principe suivant (14) : Si le "bob", de hauteur h et de rayon R_o , est tourné à une vitesse angulaire constante (Ω) dans un cylindre stationnaire de rayon R_c , et que l'écoulement est laminaire; alors la vitesse angulaire du matériel testé diminue avec l'augmentation du rayon et ce, jusqu'à un maximum de Ω sur la paroi du bob et un minimum de zéro sur la paroi du cylindre. La relation de la

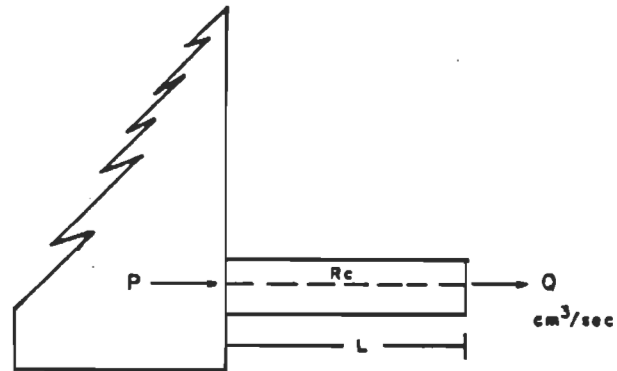


Figure 2.10 Viscosimètre Capillaire

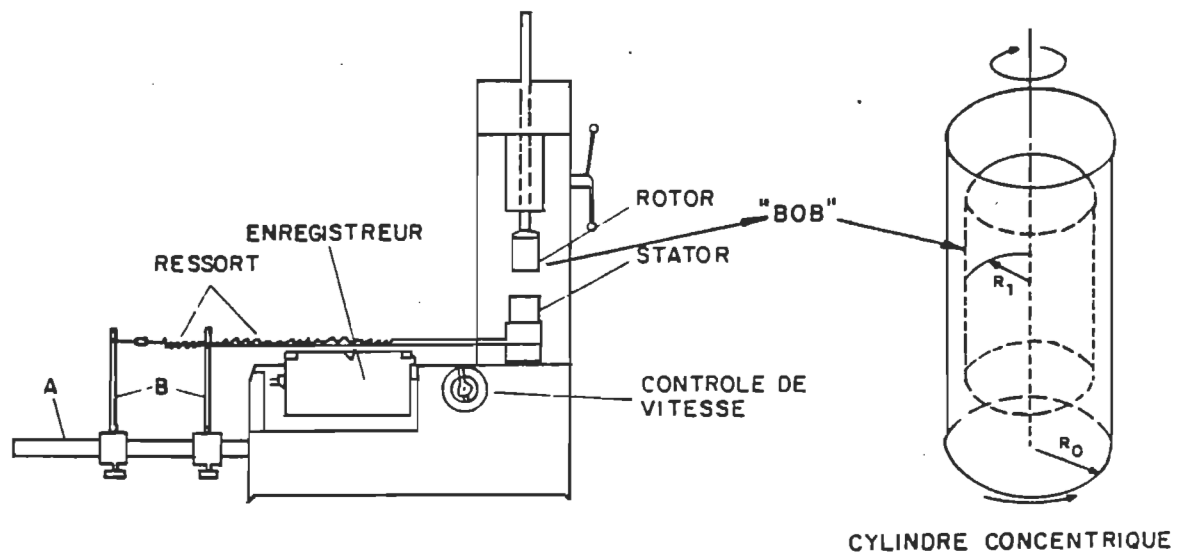


Figure 2.11 Viscosimètre "Hercules"

vitesse angulaire avec le rayon peut être exprimée comme étant $-dw/dr$. Le gradient de vitesse sur tout rayon R est $-rdw/dr$. La force F développée par cette vitesse est proportionnelle à la surface du cylindre intermédiaire hypothétique. Le gradient de vitesse et la viscosité (η), du matériel à être testé, est représenté par:

$$F = \eta \cdot 2 \pi h r \cdot (-dw/dr)$$

Le torque étant la force multipliée par le rayon, on aura :

$$T = F \cdot r = \eta \cdot 2 \pi h r^2 (-dw/dr)$$

Par modification mathématique, cette équation peut être convertie en une équation intégrée. Après résolution, on obtient:

$$\eta = \frac{T}{\Omega 4 \pi h} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right)$$

$$\eta = \frac{T \cdot S}{\Omega}$$

où

(η) = viscosité apparente en poise = $\frac{g}{cm \cdot s}$ ou en 100cP
ou (100 mPa.s).

(T) = torque en dyne.cm = Kxd, où
K = constante des ressorts utilisés
d = déflexion du ressort en cm.

(S) = constante reliée à la géométrie de l'équipement
en fonction des différents "bobs"

$$S = \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) / 4 \pi h$$

(Ω) = vitesse angulaire = $\frac{rad}{s} = rpm \times \frac{2\pi}{60s}$

donc

$$\eta = \frac{T \cdot S}{rpm \cdot 2\pi/60} = \frac{9,55 T \cdot S}{rpm} \quad (\text{poise})$$

où

$$\eta = \frac{955 \text{ T.S}}{\text{rpm}} \quad (\text{cP}) \text{ ou } (\text{mPa.s})$$

La tension de cisaillement en dyne/cm² est donnée par:

$$\tau = \text{Facteur de force du cisaillement} \times \text{torque.}$$

Le taux de cisaillement en (s⁻¹) est donné par:

$$D = \text{Facteur du taux de cisaillement} \times \text{rpm.}$$

Le tableau suivant relie quelques valeurs de S à la force de cisaillement et au taux de cisaillement.

Tableau 2.2 Relations entre la viscosité, la force de cisaillement et le taux de cisaillement pour différents "bob".

| Facteurs | bob | | | | |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | A | B | C | E | FF |
| Viscosité: S | 0,00020 | 0,00040 | 0,00097 | 0,00008 | 0,00020 |
| Force de cisaillement | 0,0080 | 0,0159 | 0,0398 | 0,0080 | 0,0159 |
| Taux de cisaillement | 4,14 | 4,14 | 4,14 | 10,42 | 20,89 |

Il faut considérer le fait que le viscosimètre Hercules requiert un temps de 20 secondes pour faire passer le taux de cisaillement maximum de 0,9 à 105 s⁻¹.

Dans un couchage à lame qui s'effectue à une vitesse de 600 m/min et à une épaisseur de 0,3 à 0,4 mm, le taux de cisaillement augmente de zéro à un maximum de 106 s⁻¹ et ce, en seulement 10⁻⁵ à 10⁻⁴ secondes. Toutefois, le temps requis pour l'atteinte des forces de cisaillement maximal est beaucoup plus petit (11).

2.2- Dispersion de pigments

2.2.1- Introduction

Considérant que les caractéristiques du papiers couchés dépendent directement de celles de la sauce de couchage, la préparation de celle-ci représente une opération importante. De plus, il faut tenir compte de la recirculation de la sauce de couchage qui est fréquente.

Dans la sauce de couchage, le pigment doit être totalement dispersé dans le milieu fluide (dans ce cas aqueux) afin d'être efficace et de permettre d'obtenir un papier couché possédant les propriétés désirées (10).

Des dispersions de pigments (1) sont faites depuis l'époque des hommes de cavernes. Leurs dispersions étaient constituées d'un mélange de macération de plantes, de glaise et d'eau. Ces dispersions, très rudimentaires, étaient faites selon la théorie de dispersion de pigments, telle qu'elle est enseignée aujourd'hui. Des dispersions de pigments ont été utilisées par les Egyptiens, les Grecs, les Romains, les artistes italiens du XVI siècle, jusqu'aux exigences modernes de notre époque, pour leur application dans les encres, les plastiques, et les papiers (17).

Les pigments secs sont différents des pigments humides par leur degré d'aggrégation et leur résistance à se disperser. Les forces qui maintiennent un pigment sec aggloméré sont attribuables à sa composition chimique, sa superficie, sa granulométrie, à sa structure cristalline et à la présence de substances solubles (17).

Deux facteurs sont à considérer pour disperser complètement un pigment; la dispersion doit permettre de séparer les pigments agglomérées en particules individuelles et, ces dernières doivent être maintenus dans cet état (17).

2.2.2- Flocculation et agrégation

Avant de discuter du processus et des techniques de dispersion, il est préférable de définir les trois états dans lequel le pigment existe; à savoir :

- a) Agrégé:** C'est un amas de particules de pigment qui n'ont jamais été dispersées. Entre ces particules, il y a de l'air, et non un véhicule (liquide porteur).
- b) Floculé:** Les particules de pigments, séparées par un véhicule, sont liées entre elles en surface. On retrouve une couche d'air et/ou d'humidité qui est adhérente fortement à la surface de ces particules. Cette couche est enlevée lors de la dispersion des particules dans le véhicule. La flocculation survient lorsque la couche d'air ou d'humidité n'est pas éliminée de la totalité de la surface des particules et que d'autres particules sont attirées aux endroits encore couverts d'air ou d'humidité. La polarité de certains pigments peut provoquer une attraction électrique des particules chargées, entraînant également la flocculation des particules. Dans ce cas le tout se produit sans apport d'air ou d'humidité. La flocculation se fait à divers degrés. Dans certains cas, les forces d'attraction entre les particules sont si fortes, que les amas de particules formés ne peuvent être ni cassés, ni moulus. À l'opposé, d'autres amas de particules sont si fragiles, qu'il suffit d'une simple agitation mécanique pour les briser.
- c) Dispersés:** Il est difficile de bien disperser les particules et de les maintenir dans cet état. Chaque

particule est alors enveloppée uniquement par la quantité de liquide exigée pour bien mouiller sa surface. Le système obtenu de cette façon est un fluide.

La Figure 2.12 illustre ces trois états de dispersion d'un pigment.

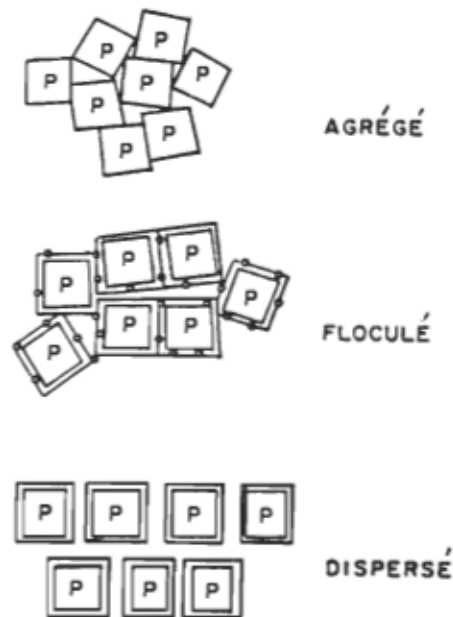


Figure 2.12 Trois degrés de dispersion d'un pigment

La rupture des agglomérats de pigments, en vue d'obtenir un état dispersé dans un milieu fluide, nécessite la combinaison d'actions mécanique et chimique; les produits utilisés pour favoriser la dispersion sont nommés dispersants (18). L'action mécanique, discuté en détail à la section 2.2.3, est responsable de la rupture de l'agglomérat; alors que le dispersant déflocule les particules, les empêchant ainsi de former de nouveaux agrégats (29).

Le processus de dispersion vise à mélanger la phase fluide et le pigment; au point où chaque particule de pigment

constitue une identité séparée et individuelle, entourée par le fluide dans un milieu stable. Le pigment ne devra ni flocculer, ni se séparer du liquide par décantation (18).

2.2.3- Action mécanique

La rupture des agglomérats de pigments se fait par une action mécanique (1), exercée par un équipement qui développe une quantité d'énergie suffisante pour défaire des agglomérats. Pour désagréger un pigment, il faut soit : lui ajouter de l'eau ou incorporer le pigment sec à de l'eau. Dans les deux cas, même si les équipements et procédés utilisés diffèrent, les résultats sont les mêmes (10).

Les variables à considérer lors de la désagrégation d'agglomérats, par action mécanique, sont l'intensité d'agitation, le temps d'agitation, et la concentration du pigment.

2.2.3.1- Intensité d'agitation

Plus la vitesse d'agitation sera grande, meilleure sera la désagrégation des agglomérats; principalement s'ils sont petits. Au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente, l'énergie fournie au système et la fréquence à laquelle le matériel passe par le point d'intensité d'énergie maximum augmentent également. Ceci améliore le degré de désagrégation et réduit le temps requis pour y arriver (18). La quantité d'énergie introduite via le mélangeur doit être suffisante pour défaire les agglomérats présents (10).

L'intensité d'énergie n'est pas uniforme à l'intérieur d'un mélangeur. L'élément rotatif génère une zone de grande turbulence, donc de haute énergie, dans son environnement immédiat; laquelle est entourée par une région où les forces d'attraction sont plus petites, donc d'énergie plus basse. Même si la désagrégation des agglomérats peut se produire n'importe où à l'intérieur du mélangeur, elle ne sera complète que lorsque tous les agglomérats et les particules de la

suspension auront effectué plusieurs passages dans la zone de plus grande intensité d'énergie du mélangeur (18). La force, à laquelle un agrégat est soumis, détermine l'efficacité de sa désagrégation.

Nous devons nous rappeler que:

- Dans des suspensions diluées, de grandes énergies peuvent être fournies au moyen d'agitateurs à grande vitesse. Toutefois, la force qui atteint les agrégats n'est pas suffisante pour les rompre. Dans ce cas, l'énergie est utilisée uniquement pour pomper le fluide et se dissipe sous forme de chaleur, conséquence du travail et non de la friction des particules (10).
- Des forces d'intensité relativement élevée peuvent être appliquées aux agrégats en utilisant de faibles énergies et ce, dans un petit volume. Les équipements, fonctionnant sur ce principe, demandent plus de temps pour désagréger une certaine quantité de matériel que ceux pouvant appliquer une haute énergie dans un grand volume.
- Un équipement qui exerce une faible énergie dans un grand volume sera incapable de désagréger des agglomérats. La force agissant sur l'agglomérat sera insuffisante.
- Ce qui détermine la désagrégation de ces agglomérats est : l'énergie appliquée par unité de volume du matériel dans la zone d'efficacité maximum de l'équipement (proche du rotor) et l'énergie se dissipant par la friction entre les particules, et non par le mouvement de la masse (18).
- À mesure que la taille de l'agrégat diminue, il devient plus difficile de fournir l'énergie requise pour le rompre (18).

2.2.3.2- Temps d'agitation

Étant donné qu'un temps minimum est requis pour amener chacun des agglomérats dans la zone de plus grande intensité énergétique (proche du rotor); le temps sera un paramètre important lors de la désagrégation. Pour une certaine vitesse d'agitation, il y aura toujours un temps idéal de désagrégation. Si on augmente le temps d'agitation, en conservant les autres paramètres constants, on aura peu d'augmentation de l'efficacité de désagrégation. On note de plus que le temps ne compense pas la faible intensité de l'agitation.

2.2.3.3- Concentration du pigment

L'augmentation de la concentration du pigment dans la suspension améliore la désagrégation des agglomérats et ce, en raison d'une augmentation des forces de cisaillement (produites par une viscosité plus élevée) et d'une interférence entre les particules (19). Par exemple, une augmentation de la concentration de la suspension de 70% à 75% en solide permet d'augmenter l'efficacité des agitateurs plus lents.

2.2.4- Volume de sédiment

Le volume de sédiment représente l'espace occupé par les particules de pigment reposant les unes sur les autres. Les particules agglomérées ont un volume de sédiment plus grand que les particules séparées; celles-ci présentent une compacité plus dense avec moins d'espaces vides (18). Le processus de désagrégation des agglomérats de pigments peut être considéré comme étant la réduction du volume de sédiment.

Comme on l'a déjà vu, la désagrégation d'agglomérats provient d'une action mécanique appliquée au mélange de pigment-milieu fluide. Le milieu fluide permet aux particules de glisser plus facilement les unes sur les autres que lorsqu'elles sont sèches. Dans le cas où il n'y a pas suffisamment de liquide pour remplir les espaces vides du mélange, la consistance de la masse de pigment est celle d'une poudre humide et, des particules sèches se fractionneront.

La réduction du volume de sédiments (par la désagrégation d'agglomérats et par l'empêchement de la floculation) peut faire en sorte qu'une certaine quantité de liquide, jugée initialement insuffisante, puisse remplir tous les espaces vides du mélange. Dans ce cas le fluide forme un film lubrifiant qui entoure les particules (18). À ce point, le mélange pigment-liquide a la consistance d'un liquide visqueux. La figure 2.13 illustre, d'après Robinson (18), la transition de l'état de poudre mouillée à celle d'une suspension visqueuse et ce, sans modifier la composition du mélange pigment-milieu fluide.

Pour que le mélange pigment-milieu fluide ait la propriété d'une suspension fluide, les espaces vides entre les particules doivent être remplis par un liquide, et il doit également y avoir un excédent de liquide pour maintenir les particules en suspension et séparées les unes des autres. De cette façon, le volume de sédiment et par conséquent la dispersion du pigment sont reliés au comportement de l'écoulement du mélange pigment-milieu liquide, donc à sa viscosité.

Le *volume relatif de sédiment* représente la différence entre le volume de sédiment et celui des solides. Il est indépendant de la taille des particules du pigment. Un *volume relatif de sédiment* élevé signifie, pour les petites et les grandes particules, que le pigment possède un haut degré d'agglomération (Figure 2.14).

Robinson (18) a présenté une relation algébrique entre le volume relatif du sédiment et le contenu en solides.

$$S = (1/d_s - 1/d_L) + 100/(d_L) \quad (\% \text{ solides})$$

$$S' = (1 - d_s/d_L) + 100d_s/(d_L) \quad (\% \text{ solides})$$

$$S' = d_s S$$

$$S'V = 1$$

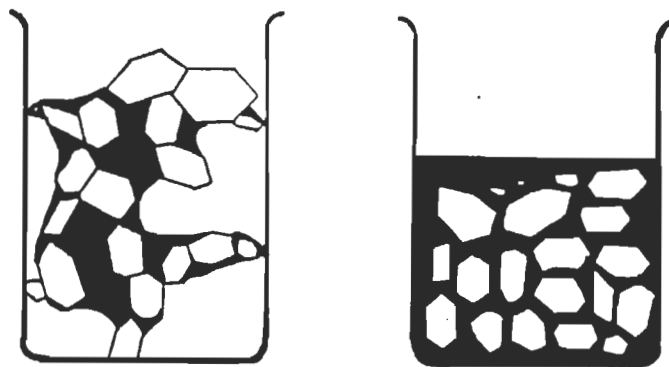


Figure 2.13 Transition de l'état de poudre mouillée en une consistance visqueuse

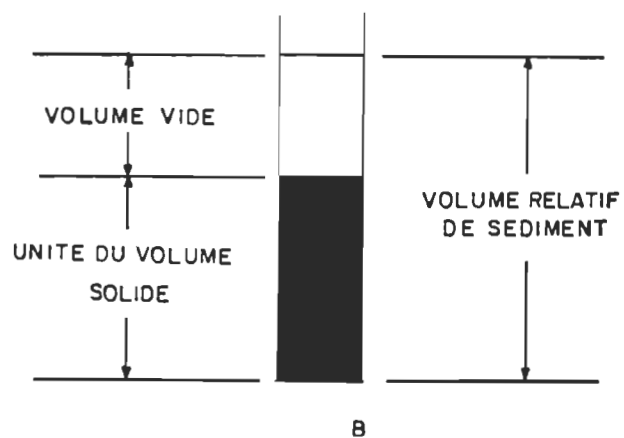
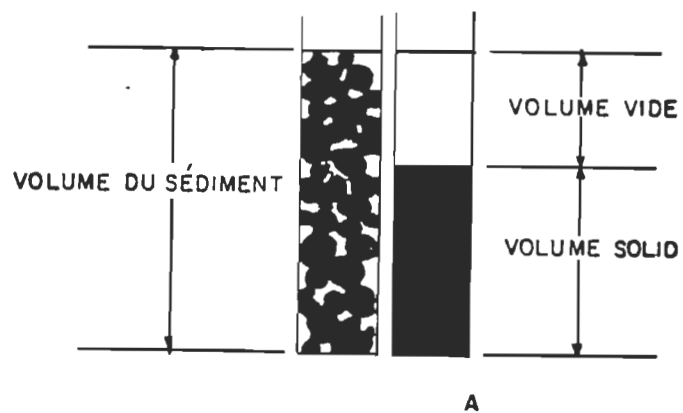


Figure 2.14 Volume relatif de sédiment

$$V = \frac{(\% \text{ solides})/d}{(100 - \% \text{ solides})/d_L + (\% \text{ solides})/d_s}$$

S = vol. spécifique de sédiment
 = vol. de sédiment - masse de solides

S' = vol. relatif de sédiment
 = vol. de sédiment - vol. de solides

d_s = densité de solides

d_L = densité du liquide

$$\% \text{ solides} = \frac{100 \times (\text{masse de solides})}{(\text{masse de solide} + \text{masse de liquide})}$$

$$V = \frac{(\text{volume du solide})}{(\text{volume du solide} + \text{volume du liquide})}$$

100V = pourcentage du volume du solide

$$S' = 1/V$$

La fonction $S' = 1/V$ portée graphiquement sous forme logarithmique donne une ligne droite ayant un coefficient angulaire négatif (Figure 2.15). Les points de cette droite représentent la situation où le volume du liquide présent est égal au volume de inoccupé entre les particules (18).

Tous les points sous la droite représentent des situations de mélanges contenant un excès de volume de liquide par rapport au volume inoccupé entre les particules. Le mélange obtenu dans ces conditions est une suspension. Plus les points s'éloignent de la droite et plus la solution est fluide, donc moins visqueuse. Par contre, tous les points au-dessus de la droite sont des mélanges pigment-liquide dans lesquels le

volume des espaces vides entre les particules est plus grand que le volume de liquide présent. De tels mélanges de pigment ne sont pas totalement fluides parce qu'il n'y a pas de phase liquide continue.

Chaque point du graphique de la Figure 2.15 représente un comportement de l'écoulement ou une viscosité de la suspension de pigment pour lequel S' et V sont des paramètres déterminants.

2.2.5- Action chimique

L'agent dispersant, ajouté aux suspensions de pigment, modifie la charge électrique superficielle des particules de pigment pour éviter qu'elles floculent (10). Quand ils sont dissous dans l'eau, les dispersants s'ionisent et commencent à agir dès qu'ils sont adsorbés sur la surface de la particule de pigment (10). Lors de l'adsorption de l'ion de l'agent dispersant, la particule de pigment reçoit une charge électrostatique égale à celle de l'ion adsorbé. Cette charge se situe en surface de la particule et sa magnitude dépend du nombre d'ions adsorbés et de leurs charges (10).

L'adsorption d'ions par la particule n'affecte pas l'équilibre des charges, positives et négatives, de la suspension. Les particules de pigment présentent, en surface, une concentration d'ions d'une certaine charge; la solution entourant ces particules se concentre alors en ions de charge opposée. La Figure 2.16 explique ce phénomène (10).

Dans la Figure 2.16, la particule de pigment a adsorbé sur sa surface des anions provenant de la solution. Ces anions attirent à leur tour les cations de la solution. Ces cations se distribuent sur la surface de la particule, avec une tendance à s'agglomérer au voisinage de la particule sous la forme d'une double couche ionique (10).

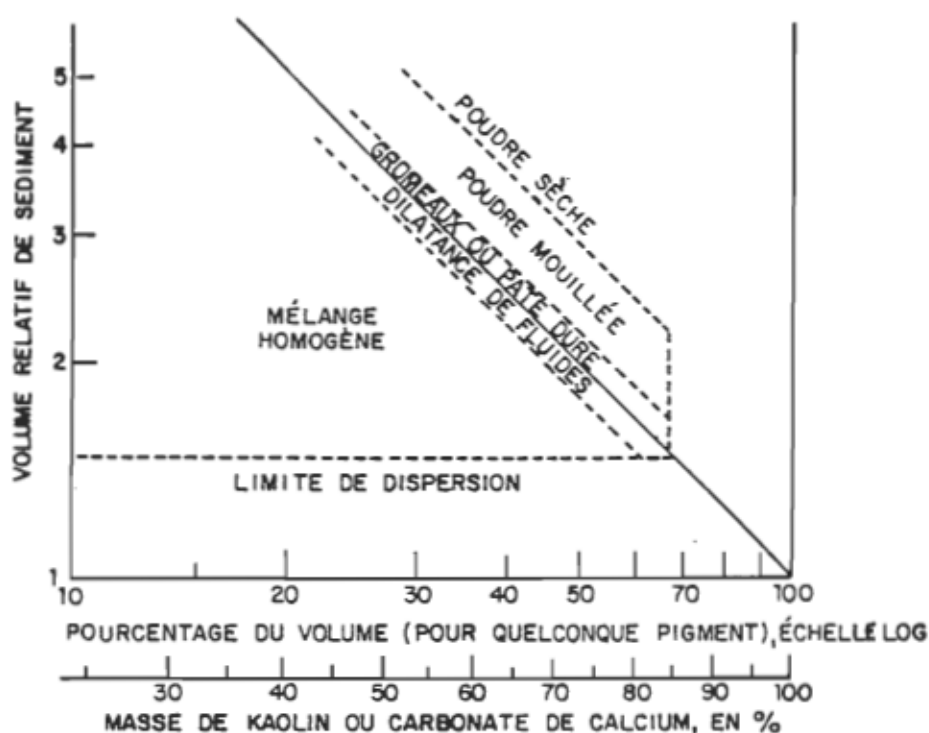


Figure 2.15 Relation entre le volume relatif de sédiment et le pourcentage de pigment en volume.

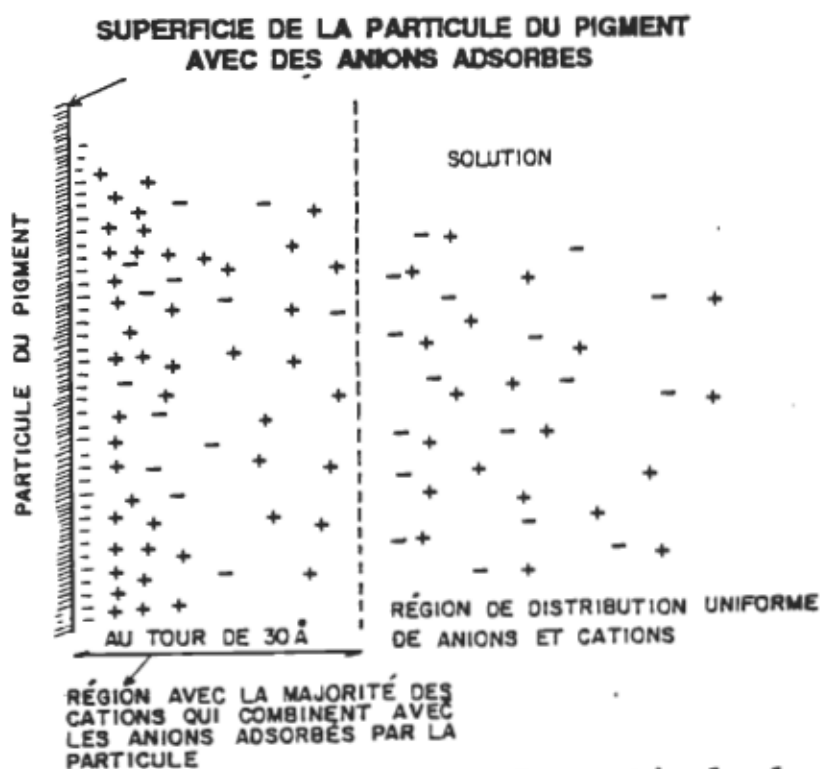


Figure 2.16 Effet du dispersant sur la particule de pigment

Les anions, adsorbés à la surface d'une particule de pigment, sont concentrés en une seule couche de quelques angströms d'épaisseur. Les cations sont dispersés en une couche de quelques dizaines d'angströms, formant un nuage d'ions autour de la particule. Cette couche d'ions a une charge semblable à celle des particules de pigment qu'elle entoure. Ces ions se repoussent mutuellement, ceci les maintient dispersés dans la suspension (10).

Un bon agent dispersant doit créer, autour de la particule de pigment, un nuage d'ions épais et de haute charge électrostatique. Les agents dispersants les plus courants sont les polyphosphates (hexamétaphosphate de sodium, tétraphosphate de sodium, tripolyphosphate de sodium et pyrophosphate tétrasodique) et les polyacrylates.

Les polyacrylates augmentent la stabilité des suspensions de pigment par rapport au temps et à la température. Cet effet stabilisant est attribuable à la stabilité chimique des polyacrylates, ainsi qu'à leur capacité d'agir comme colloïde protecteur. Ils sont très efficaces pour les suspensions de carbonate de calcium, dont la stabilité est affectée par le temps et la température (10, 20, 21).

Outre les polyphosphates et les polyacrylates, d'autres types de produits peuvent être utilisés comme agent dispersant et ce, malgré leur moins bonne efficacité. Les protéines, l'amidon et le carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) sont efficaces pour maintenir une suspension. Le citrate de sodium et le lignosulfonate de sodium sont aussi employés pour stabiliser les suspensions de carbonate de calcium (10). Pour connaître la quantité d'agent dispersant nécessaire, il faut tracer une courbe de la viscosité de la suspension de pigment étudié en fonction de la concentration du dispersant (Figure 2.17) (10, 21).

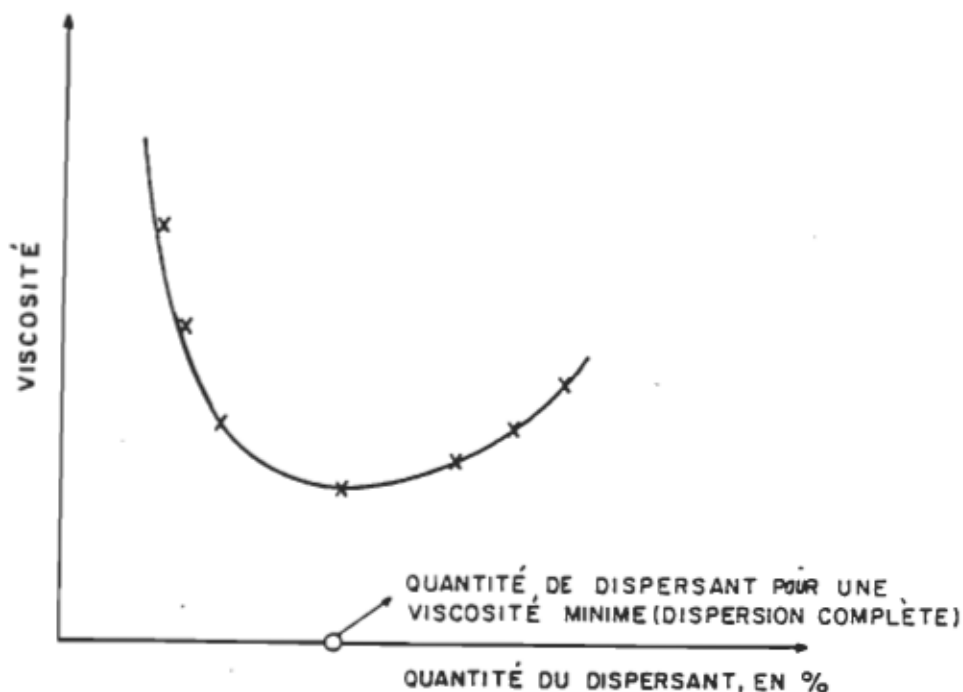


Figure 2.17 Détermination du point optimal de dispersion

Le point de concentration idéale de dispersant est obtenu lorsque: la viscosité est à son point minimal, le potentiel zêta a atteint son maximum et que le volume de sédiment est minimum. En ajoutant davantage de dispersant, la viscosité et le volume de sédiment augmentent, alors que le potentiel zêta diminue. L'utilisation d'une quantité excessive de dispersant entraîne à la fois un gaspillage d'argent et une baisse de la qualité de la sauce de couchage (21).

2.2.5.1- Quantité de dispersant nécessaire pour avoir une viscosité minimale

2.2.5.1.1- Kaolin

Le kaolin est un pigment qui se disperse facilement à cause de sa surface de nature hydrophile. Le kaolin naturel possède un caractère acide et est floculé. En suspension aqueuse, il y a transfert de protons du kaolin vers l'eau,

créant des sites chargés négativement sur les particules. Le pH de l'eau dépend de ces protons transférés (22).

Les cristaux de kaolin possèdent la forme d'un hexagone plat, dont les faces sont chargées négativement sur une gamme étendue de pH. Les bords se comportent en oxydes, avec une charge variant de positive à négative à mesure que le pH augmente (22).

Avec le kaolin, trois genres d'interactions sont à considérer entre les hexagones : face-face, face-bord, et bord-bord. Des études montrent qu'à un pH supérieur à 10, ces interactions ont un caractère répulsif et sont suffisamment fortes pour prévenir la floculation et favoriser une bonne dispersion. À bas pH, l'interaction bord-face prédomine. Celle-ci crée des flocons semblable à un château de cartes ou à une chaîne. À mesure que le pH augmente, l'interaction bord-bord devient favorisée, et conduit à des flocons semblable à une feuille. La suspension a alors une viscosité plus grande, en raison du rayon axial des feuilles qui est plus grand. À pH alcalin, la viscosité diminue suite à la rupture des structures des flocons en particules individuelles dispersées.

La Figure 2.18 montre la relation entre le pH et la viscosité pour une suspension de kaolin de 5g/100 mL dans une solution de chlorure de sodium 10^{-4} M et ce, pour plusieurs taux de cisaillement spécifiques (4). Dans cette même figure on peut observer que la viscosité atteint un maximum dans la région de pH 5,75 et décroît rapidement lorsque le pH augmente. Pour de hautes valeurs de pH, les courbes sont extrapolées vers un point unique dans le but d'obtenir le pH auquel le système adopte les propriétés d'un fluide Newtonien.

A ce point-ci, il faut rappeler que la viscosité d'une suspension n'est pas seulement fonction de l'énergie qui provient des forces répulsives existant entre les particules ou

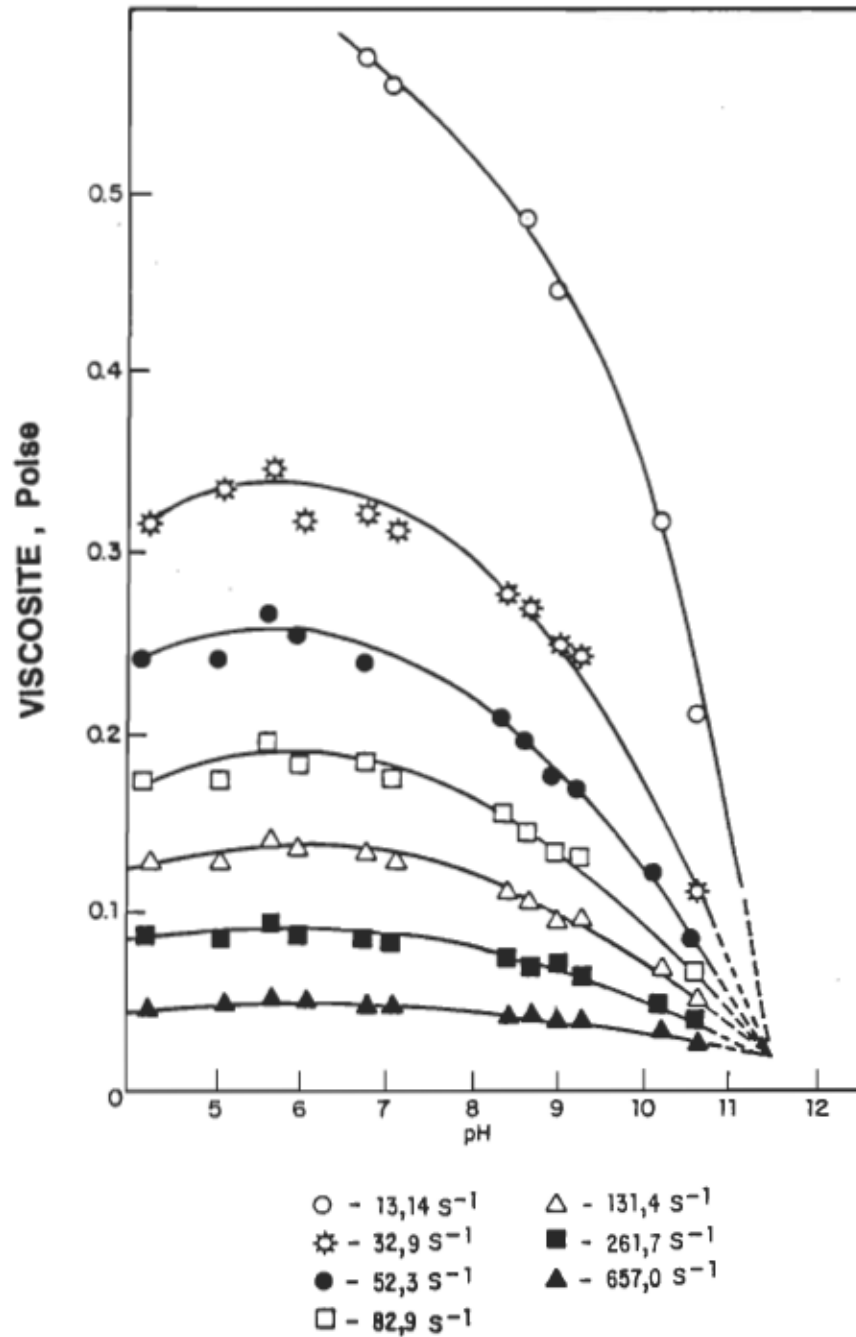


Figure 2.18- Viscosité versus pH d'une dispersion de kaolin à 5g/100mL en solution dans du chlorure de sodium 10^{-4} M à un taux constant de cisaillement (s^{-1})

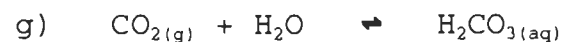
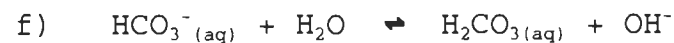
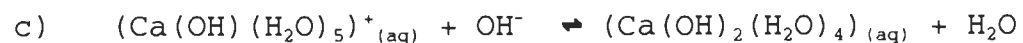
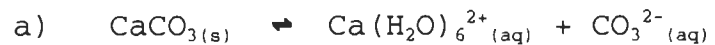
de réticules formés par l'action de forces attractives. Elle dépend également de l'énergie hydrodynamique impliquée dans le maintien de l'écoulement laminaire de dispersion (22).

Dewnison et Tons (23) ont étudié les propriétés superficielles du kaolin et leur effet sur les systèmes de préparation d'une sauce de couchage. Ils ont conclu que la variation dans les propriétés rhéologiques de suspensions de kaolin s'associe à l'adsorption de matériel anionique par le kaolin.

2.2.5.1.2- Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium précipité est plus difficile à disperser que le carbonate naturel. Il requiert des forces de cisaillement plus grandes et des concentrations de solides plus élevées dans la suspension.

D'après Greebe et Reder (16), une charge localisée en surface du carbonate de calcium, en suspension dans l'eau, est causée par plusieurs réactions. Ces réactions sont représentées par les équations suivantes :



De ces équations découlent plusieurs déductions pour les

suspensions aqueuses de carbonate de calcium :

- Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont des ions libres, qui passent de la solution vers le milieu solide, formant une double couche de charge dans l'interface de ce milieu.
- La concentration d'ions Ca^{2+} hydratés diminue à mesure que le pH augmente. Autrement dit, la dissolution d'ions Ca^{2+} à partir du CaCO_3 augmente à mesure que le pH diminue, tout comme celle du CO_3^{2-} (ou HCO_3^-).
- Le CO_2 atmosphérique peut affecter la dissolution et l'équilibre hydraulique de la suspension.

Pour une suspension de carbonate de calcium, il existe une valeur de pH (équations a-g) où il y a une compensation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} en solution (point isoélectrique) et sur la surface du solide (point de charge zéro). Au point de charge zéro, la dissolution d'ions Ca^{2+} du CaCO_3 est minime. Les saucés de couchage sont ainsi plus stables si elles sont préparées à partir de dispersions ayant un pH de 8,5 et ce, pour le carbonate de calcium naturel ou précipité. Une détermination rigoureuse du point de charge zéro peut être faite par la mobilité du CaCO_3 (16).

2.2.5.1.3- Méthode de détermination

La quantité de dispersant requise pour obtenir une viscosité minimum, ou une dispersion complète dans le cas de certaines suspensions de pigment, est déterminée en traçant une courbe de la viscosité en fonction de la quantité de dispersant ajouté, prenant en considération l'influence de diverses variables :

- nature du pigment
- contenu en solides dans la suspension de pigment
- genre de dispersant employé
- mode d'addition du dispersant
- préparation du mélange pigment-eau

- genre d'équipement utilisé pour la dispersion
- vitesse d'agitation de la suspension
- temps d'agitation
- mesure de la viscosité de la suspension
- température où la viscosité a été mesurée
- pH de la suspension

La détermination de la quantité minimum de dispersant vise à comparer des dispersants différents ou des mélanges différents de sauce. De plus, elle permet d'obtenir simplement une valeur de référence pour leur utilisation à l'échelle industrielle. Il est donc difficile d'établir une procédure précise pour déterminer la quantité minimum de dispersant.

Les normes qui existent aujourd'hui tentent de fixer les variables décrites. Les résultats diffèrent considérablement en modifiant légèrement ces normes, ou en utilisant différentes normes. Par exemple, lors de l'addition de dispersant dans une suspension de kaolin, deux procédures peuvent être utilisées. Dans le premier cas, on peut additionner de petites quantités de dispersant à la suspension en effectuant une lecture de viscosité après chaque addition. Dans le second cas, on prépare une nouvelle suspension de kaolin pour chaque addition de dispersant. Dans chaque cas, une viscosité minimum a été obtenue pour les mêmes conditions de dispersion, toutefois il a fallu utiliser 0,22% de dispersant dans le premier cas et 0,50% dans le deuxième cas (24).

Lorsque le but est de comparer uniquement des dispersants différents, une procédure qui prend en considération les variables mentionnées sera adéquate. Toutefois, quand l'objectif est d'obtenir une valeur utilisable à l'échelle industrielle, toute procédure doit être employée avec beaucoup de réserve. Car, en plus des variables considérées précédemment, l'eau et l'équipement utilisés peuvent influencer les résultats. En fait, même si les parties d'équipement utilisées en laboratoire ressemblent aux pièces correspondantes en usine,

leurs tailles diffèrent considérablement. Une suspension de pigments étant une solution colloïdale, la quantité et les types d'électrolytes présents dans l'eau peuvent exercer certaines influences sur la suspension.

2.3- Forme et taille des particules

2.3.1- Introduction

La taille et la forme des minéraux employés influencent directement leurs propriétés et leurs qualités en tant que charge ou pigment. La taille des particules, la granulométrie et la surface superficielle spécifique sont des paramètres courants pour caractériser un système solide sous forme de poudre. Ces paramètres donnent des informations relatives à l'épaisseur et aux propriétés superficielles du minéral. Ce sont des facteurs directement reliés à la rhéologie de leurs suspensions et à leur action comme charge ou pigment. Si toutes les particules étaient sphériques ou cubiques, leurs tailles seraient faciles à différencier. Elles seraient définies selon leur diamètre et leurs arêtes.

Comme la majorité des particules ne sont ni sphériques ni cubiques, la variation de leurs diamètres et de leurs arêtes augmente à mesure qu'elles s'éloignent de ces formes. Pour avoir une valeur significative de la taille d'une particule on doit, en théorie, déterminer la moyenne de toutes ses dimensions linéaires.

En pratique, on mesure la taille d'une particule à l'aide d'un diamètre choisi. Le tableau 2.3 donne la définition de plusieurs diamètres utilisés pour déterminer la taille d'une particule.

Tableau 2.3 Définition de différents diamètres utilisés pour déterminer la taille d'une particule.

| DIAMÈTRE | Symbole | DÉFINITION |
|--------------------------------|---------|---|
| Diamètre par volume | dv | Diamètre d'une sphère qui possède le même volume que la particule. |
| Diamètre par surface | ds | Diamètre d'une sphère qui possède la même surface que la particule. |
| Diamètre par surface et volume | dsv | Diamètre d'une sphère qui possède le même rapport de surface externe par volume que la particule. |
| Diamètre de trainée | dt | Diamètre d'une sphère qui possède la même résistance au mouvement que la particule, dans un fluide de la même viscosité et qui coule à la même vitesse. |
| Diamètre de chute libre | df | Diamètre d'une sphère qui possède la même densité et la même vitesse de chute libre que la particule, dans un fluide de mêmes densité et viscosité. |
| Diamètre de Stokes | dSt | Diamètre de chute libre d'une particule en une région d'écoulement laminaire ($Re < 0,2$). |
| Diamètre de surface projetée | da | Diamètre d'un cercle qui possède une surface égale à la surface projetée de la particule en repos dans une position stable. |
| Diamètre de surface projetée | dp | Diamètre d'un cercle qui possède une surface égale à la surface projetée de la particule orientée au hasard. |
| Diamètre périmétral | dc | Diamètre d'un cercle qui possède un périmètre égal au contour projeté de la particule. |
| Diamètre de tamis | dA | Largeur de l'ouverture carrée minimale par laquelle la particule passera. |
| Diamètre de Feret | dF | Valeur moyenne de la distance entre des paires de tangentes parallèles au contour projeté de la particule. |
| Diamètre de Martin | dM | Longueur moyenne des lignes qui forment le diamètre du cercle projeté de la particule. |
| Diamètre de Crofton | dC | Longueur moyenne d'un grand nombre de lignes qui forment le diamètre d'un cercle construit sur la sécante relative au contour de la particule. |

La forme de la particule est un facteur important dans la détermination de sa taille. La forme peut être responsable de l'obtention de valeurs différentes de taille pour une même particules et ce, dépendamment de la poudre étudiée de l'instrument utilisé et de la méthode employée pour la mesure.

2.3.2- Forme des particules

Les particules peuvent avoir une forme unidimensionnelle, bidimensionnelle ou tridimensionnelle. Les particules unidimensionnelles sont celles dont la longueur est supérieure à la section transversale. On distingue deux genres différents de particules unidimensionnelles, la différence se situe au niveau de la surface du contour où l'on pourra avoir une surface lisse ou ridée. Les particules bidimensionnelles sont assez fines. Leur dimension latérale est considérablement plus grande que l'épaisseur. Généralement, les contours de ces particules sont irréguliers; avec ce types de particules, la longueur et la largeur sont des paramètres importants.

La plus grande partie des particules sont tridimensionnelles et le cas le plus simple est de forme sphérique. Les normes de la British Standards Institution (25) permettent de classifier les particules selon leur forme, soit:

- . aciculaire - forme d'aiguille
- . angulaire - forme irrégulière avec des arêtes aiguës ou grossièrement polyédriques
- . cristalline - forme géométrique développée librement dans un milieu fluide
- . dendritique - forme géométrique cristalline ramifiée
- . fibreuse - forme de fibres régulières ou irrégulières
- . granulaire - forme à peu près équidimensionnelle mais pas sphérique
- . irrégulière - forme géométrique irrégulière, i.e. absence de toute symétrie
- . nodulaire - forme géométrique irrégulière aux

contours arrondis.

. sphérique - forme géométrique sphérique.

La figure 2.19 présente des esquisses de plusieurs des formes mentionnées.

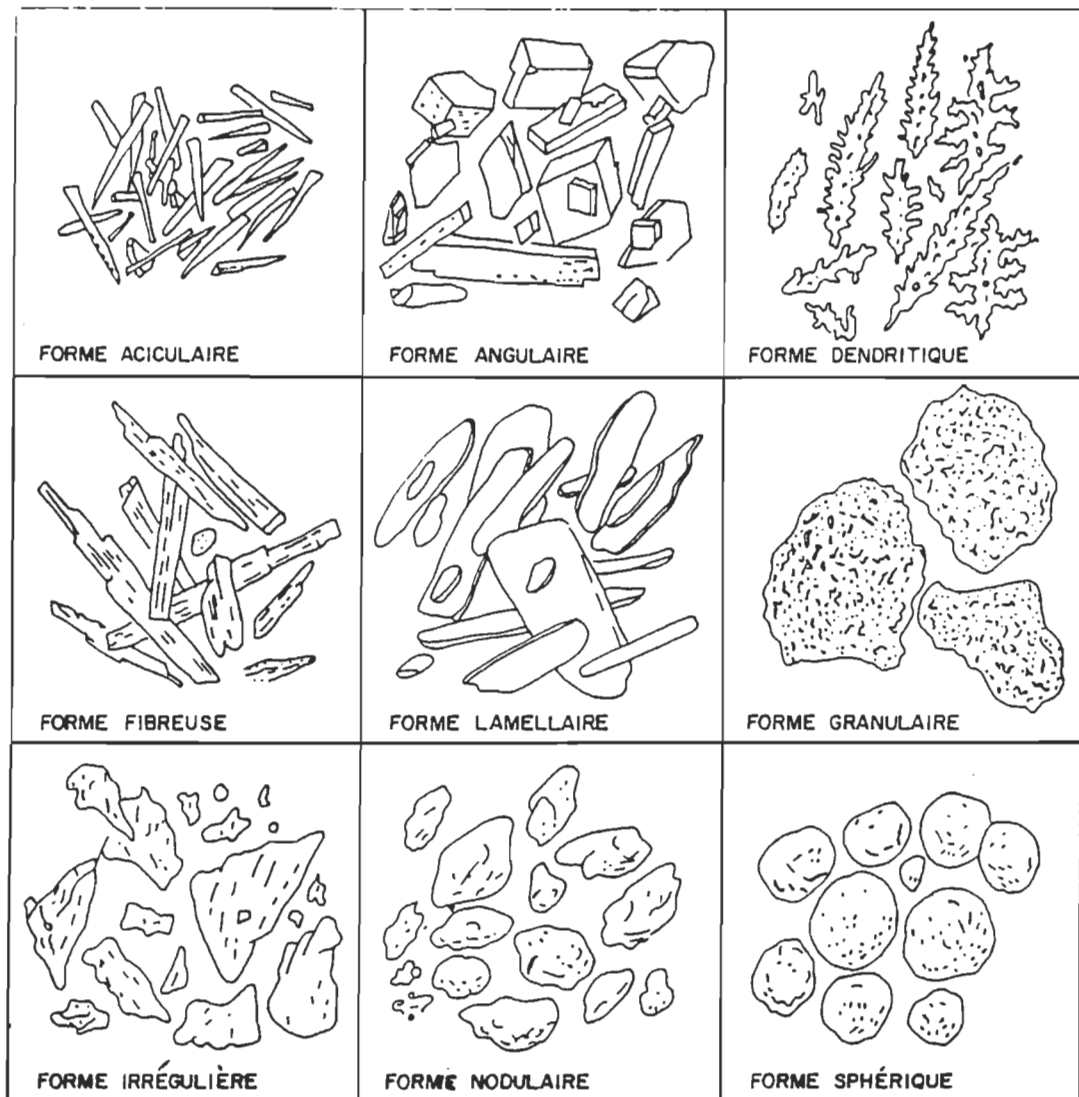


Figure 2.19 Formes de particules

Les termes grain et agglomérat doivent aussi être bien définis. Le grain est un fragment de la particule, et l'agglomérat est la réunion de particules, unies de manière rigide par fusion ou par accroissement (26).

L'analyse de la forme et de la taille des particules est généralement difficile, à cause de la présence d'agglomérats. Pour effectuer des observations expérimentales, il faut que les particules de poudre soient bien dispersées.

La forme des particules est déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, en employant des facteurs de forme et une caractérisation spéciale de la forme (25, 27).

2.3.3- Analyse de la taille de particules

La définition de la taille de particules devient simple pour celles qui sont dotées d'une géométrie simple, soit sphérique ou cubique. La particule qui s'éloigne de ces formes peut avoir une taille définie par une dimension caractéristique, qui représente mieux sa forme. La dimension caractéristique choisie pour représenter la taille de la particule dépend de la technique utilisée et de l'objectif de la mesure.

La majorité des systèmes de particules, indépendamment de leur composition, possèdent une gamme étendue de particules de différentes tailles assez bien distribué. En d'autres mots, les particules d'un échantillon quelconque seront de tailles variées, distribuées en une bande, et à partir de laquelle il sera généralement possible de définir un diamètre moyen. Les méthodes directes d'évaluation du diamètre sont basées sur la mesure de la taille géométrique des particules. À cette catégorie appartiennent l'analyse par microscopie et par tamisage. Les méthodes indirectes ont pour base des propriétés qui dépendent également de la taille. Dans ces cas, la taille

est calculée d'après des formules théoriques ou empiriques.

2.3.3.1- Méthodes directes

2.3.3.1.1- Méthodes microscopiques

Le microscope permet de mesurer la taille des particules et d'observer les particules individuellement. De plus, l'examen microscopique fournit des informations sur la morphologie, la couleur et la minéralogie. Dans la détermination de la taille des particules par microscopie, le prélèvement de l'échantillon à analyser est critique lorsque le produit considéré est en petite quantité. Les techniques d'échantillonnage et de préparation d'échantillon doivent alors être soignées, de même que les analyses statistiques à être appliquées.

Dans les techniques microscopiques (25, 29, 30, 31), les diamètres les plus employés pour mesurer la taille de particules peu ou pas sphériques sont : le diamètre de Feret, le diamètre de Martin, le diamètre de surface projetée, le diamètre périmétral et le diamètre de Crofton. Le diamètre de Feret est celui dont la mesure est la plus facile à effectuer manuellement, alors que celui de Martin, tenant compte de la surface de la particule et du diamètre de la surface projetée, fournit la meilleure estimation de la surface sectionnelle réelle entourant la particule. Généralement, on observe que $d_M < d_a < d_F$.

Indépendamment de la méthode de mesure utilisée, la distribution de la taille des particules, obtenue par examen microscopique, provient du comptage d'un nombre déterminé de particules. Le critère de base de cette technique est qu'au moins dix particules, ayant un effet significatif sur la distribution de la courbe, doivent être examinées et classées selon leur tailles.

La détermination de la taille des particules par microscopie demande le comptage d'une grande quantité de celles-ci. C'est une méthode ennuyante, dispendieuse et qui laisse place à des erreurs humaines.

Les microscopes communs se divisent en deux catégories: optique et électronique. Les microscopes optiques sont normalement utilisés pour la caractérisation de particules plus grandes que $1\text{ }\mu\text{m}$, alors que les électroniques en mesurent jusqu'à $0,001\text{ }\mu\text{m}$.

Les microscopes électroniques peuvent être de transmission (MET) ou à balayage (MEB). Le microscope électronique de transmission est utilisé pour le comptage de particules de tailles entre $0,001$ et $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Cet équipement a une grande profondeur de champ; conséquemment toutes les particules sont mises au point dans leur champ visuel, indépendamment de leurs tailles. Habituellement, les particules ne sont pas comptées directement par la fenêtre d'observation, mais en photos agrandies ou sur l'image projetée des négatifs.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a une résolution d'à peu près 10 nm (100 Å) et grossit de 10 à $50,000$ fois. Il peut être utilisé pour compter des particules de $0,1\text{ }\mu\text{m}$ à 1 mm . Les particules plus petites que $0,1\text{ }\mu\text{m}$ contrastent peu avec le fond de l'image, compliquant ainsi leur comptage. Le MEB a une profondeur de foyer 300 fois plus grande qu'un microscope optique. Le comptage des particules est fait soit directement par la fenêtre d'observation, par des photos ou en utilisant un analyseur automatique d'images.

Les analyseurs d'images sont des équipements contrôlés par ordinateur. Ils nécessitent un écran cathodique, pour l'analyse directe, et celui-ci est relié à un microscope optique. Ces équipements changent l'image optique en impulsions électriques,

qui sont analysées en les comparant aux modèles enregistrés dans la mémoire de l'équipement. De cette façon, des informations quantitatives de l'image sont obtenues. Ces équipements peuvent être liés directement au MEB. En plus des informations sur la distribution de la taille et de la forme des particules, les analyseurs d'images peuvent également fournir des données sur le contour des particules, leur surface, le rapport entre la plus grande et la plus petite dimension, la distribution des grains individuels en une seule particule et la densité moyenne.

La limite inférieure de la taille des particules, pouvant être analysée à l'aide de l'analyseur d'images, dépend du pouvoir de résolution du microscope.

2.3.3.1.2- Méthode par tamisage

Le tamisage (25, 29, 30) est une technique habituellement employée pour séparer des solides selon la taille des particules. Une fois chaque fraction de ce solide séparé, nous pouvons étudier la taille des particules constituantes. C'est la méthode la plus rapide permettant d'analyser convenablement des particules dont la taille est supérieure à 50 μm . Des développements récents ont permis d'obtenir des tamis possédant des ouvertures de l'ordre du micromesh, rendant ainsi possible l'analyse de particules aussi petites que 1 μm .

Les tamis peuvent avoir des ouvertures carrées ou circulaires, selon que la toile est faite de tissu ou de métal. Les tamis dont la maille est de l'ordre du micromesh sont fabriqués par attaque photo-électrique, permettant d'obtenir des ouvertures circulaires ou carrées.

Les tamis utilisés pour ce projet possèdent des ouvertures normalisées, et les normes courantes sont:

- . ASTM E 11-70 (États-Unis)

- . "Tyler" (États-Unis)
- . AFNOR (France)
- . BS 410 (Angleterre)
- . DIN 1171 (Allemagne)
- . ABNT-E-22B (Brésil)

Dans l'analyse par tamisage, une série de tamis est choisie de façon à inclure toutes la gamme des particules présentes dans le matériel. Les tamis sont déposés les uns sur les autres en fonction de la taille de leurs ouvertures; celui ayant la plus grande maille étant placé sur le haut. Dans l'analyse par tamisage, une certaine agitation mécanique ou vibratoire est essentielle pour faciliter le passage des particules au travers des tamis. L'efficacité de l'opération de tamisage est fréquemment définie comme étant : la proportion de la masse du matériel qui a passé au travers d'un tamis, d'une certaine maille, par rapport à la masse totale du matériel qui est resté retenu au tamis de plus petite maille.

L'analyse de la taille de particules par tamisage est une méthode relativement imprécise, car l'efficacité de l'opération n'est pas de 100%. La probabilité, qu'une particule soit retenue par le tamis ou passe au travers de celui-ci, dépendra:

- . de la taille de la particule;
- . du nombre de particules dans le tamis (charge);
- . de certaines propriétés physiques des particules (par exemple la surface);
- . de la façon d'agiter le tamis;
- . de la dimension et de la forme des particules;
- . du rapport géométrique de la surface de tamisage (par exemple le rapport surface ouverte/surface totale);
- . de l'angle avec lequel la particule arrive à la

- surface du tamis;
- . de la déformation, de l'usure, et de l'encrassement du tamis.

La distribution de la taille de particules de poudre obtenue par tamisage dépend également de certains paramètres, dont :

- . du temps de tamisage;
- . de la variation de l'ouverture de la maille (élasticité ou manque d'uniformité);
- . de l'agglomération des particules;
- . de l'épaisseur du fil qui forme la maille;
- . des erreurs d'observation et de manipulations;
- . des erreurs à l'échantillonnage;
- . du mode de fonctionnement des équipements et de l'effet d'opérations complémentaires.

Des études révèlent que les meilleures conditions pour obtenir le maximum d'efficacité varient selon la taille des particules. Une amplitude de vibration très basse peut causer un blocage des ouvertures des tamis. À l'opposé, une amplitude de vibration trop élevée peut amener le matériel à demeurer en suspension au-dessus de la surface du tamis, diminuant ainsi ses chances de passer par les ouvertures.

Un des problèmes, reliés à la détermination de la taille des particules par tamisage, est de définir le point d'arrêt de l'opération d'agitation. Cette difficulté provient du fait que les particules, possédant une taille semblable à celle de l'ouverture du tamis, exigent un plus grand nombre de collisions pour passer au travers du tamis. Cependant, un tamisage prolongé risque de provoquer un bris des particules lors de la collision de celles-ci les unes contre les autres; ceci entraînera une augmentation accidentelle de la fraction

des particules fines. Les résultats ainsi obtenus ne seront plus le reflet de la réalité.

L'analyse de la taille des particules par tamisage peut être faite à sec ou humide. Pour les particules ayant une tendance à s'agglomérer, le tamisage humide est préférable. Ce problème arrive principalement avec des poudres montrant une basse granulométrie. Le tamisage humide diminue l'émission de poussière et les risques d'erreurs analytiques.

D'autre part, le tamisage à sec est suffisamment précis pour des particules montrant une granulométrie élevée. Cette méthode est relativement rapide, car elle ne nécessite pas de période de séchage à la fin d'opération.

2.3.3.2- Méthodes Indirectes

2.3.3.2.1- Sédimentation des particules

Le principe des méthodes basées sur la sédimentation des particules (28, 29, 31, 32), est de déterminer la vitesse avec laquelle une particule tombe dans un milieu fluide. La vitesse de sédimentation d'une particule est relié à sa taille selon la loi de Stokes. Cette loi présume que la particule est de forme sphérique et que sa chute s'effectue selon un état laminaire constant.

En pratique, la chute des particules dévie des conditions idéales édictées par Stokes. Ainsi, la forme non sphérique des particules entraîne une diminution de leur vitesse de chute, ceci cause l'introduction d'un facteur relié à la forme des particules. De plus, il faut considérer le mouvement de tout l'ensemble de particules qui sédimentent. Ce mouvement aura lui aussi pour effet de réduire la vitesse de chute de chaque particule en suspension dans le fluide.

On rencontre également des cas où une population de

particules possède des propriétés hétérogènes d'un élément à l'autre. Cette situation augmente le nombre de variables nécessaire pour décrire le système.

Au sujet de l'analyse par sédimentation, on doit savoir que :

- . il y a des méthodes de sédimentation par incréments, pour lesquelles les variations de concentration ou de densité de la suspension sont vérifiées à plusieurs profondeurs déterminées. Ces données sont par la suite utilisées pour obtenir une distribution des particules;
- . il y a des méthodes de sédimentation cumulatives, où la vitesse de sédimentation est mesurée de façon à déterminer la distribution de la taille des particules.
- . il y a deux techniques fondamentales de sédimentation qui sont : "suspension uniforme" et "bi-couches". Dans la première, les particules sont dispersées uniformément dans le fluide, alors que dans la deuxième, la poudre est introduite en une couche fine sur le haut d'une colonne liquide transparente.

Les méthodes de sédimentation sont classées directes ou indirectes. Normalement, les méthodes indirectes sont les plus précises; elles peuvent être gravitationnelles ou centrifuges.

La mesure de la taille de particules par sédimentation est influencée par plusieurs facteurs, tels que la concentration des particules, la force ionique du milieu en suspension, la forme des particules (qui n'est généralement pas sphérique), l'agglomération de particules et le potentiel électrique

présent à la surface des particules. En plus des facteurs reliés au processus de sédimentation, il y a ceux qui concernent la méthode employée pour la mesure.

2.3.3.2.1.1- Méthodes gravitationnelles par incréments

Dans les méthodes gravitationnelles par incréments, la distribution de la taille des particules est déterminée à l'aide de variations dans la concentration ou de la densité de la suspension au cours de la sédimentation en fonction du temps et ce, à une hauteur connue. Dans cette méthode, on peut également fixer la variable du temps; toutefois ce processus n'est pas courant. Avec ces méthodes, on peut employer aussi bien la technique de "suspension uniforme" que celle des "bi-couches". Ces méthodes sont préférées aux méthodes cumulatives parce que les analyses sont faites plus rapidement et que les concentrations nécessaires sont plus petites, diminuant ainsi l'interaction entre les particules.

Méthode de la pipette

Cette méthode indirecte de sédimentation est appliquée aux stratifications de poudre. Dans cette méthode, des prélèvements de particules de chacune des classes granulométriques sont effectuées par pipettage et ce, à des intervalles de temps définis et à une hauteur connue. Comme l'équipement nécessaire, et son opération, sont relativement simples, son utilisation est assez courante. La pipette d'Andreasen est la plus employée.

Méthode du densimètre

Cette méthode indirecte mesure la densité d'une suspension à des intervalles de temps déterminés; elle utilise un densimètre que l'on immerge dans la suspension dès le début de la sédimentation commence.

Bien que cette méthode soit imprécise, elle permet

d'obtenir un ordre de grandeur de la mesure intéressant. L'utilisation de petits densimètres, complètement immergés dans la suspension, découle de cette méthode. Ce type de mesure a été développé par Berne (29) sous le nom de *plongeurs* (divers).

Méthode de la photo-sédimentation

C'est une autre méthode indirecte, elle contrôle la sédimentation gravitationnelle par mesure photo-électrique. Un faisceau lumineux d'intensité contrôlée traverse le récipient de sédimentation. Une cellule photoélectrique capte l'intensité de lumière traversant la suspension de façon continue. Cette technique présente les avantages suivants :

- elle est précise et rapide;
- il n'y pas de perturbation dans la suspension;
- elle nécessite un petit volume d'échantillon;
- elle réduit les interactions entre les particules (étant donnée la faible concentration de la suspension);
- enregistre automatiquement les résultats obtenus.

D'autre part, cette technique a des limites quant à la taille des particules qu'elle permet d'étudier. Lorsque les particules s'orientent, elles constituent un obstacle et réduisent la surface de la section transversale. Elles obstruent ainsi le faisceau lumineux.

Méthode par rayon-X

Le principe de cette méthode indirecte est que la densité du rayon-X traversant la suspension est inversement proportionnelle à la concentration des particules.

Méthode de balance de masse spécifique

L'instrument est constitué de deux pendules, accrochés aux deux bras d'une balance. L'un des pendules est plongé dans la suspension et l'autre est immergé dans le fluide pur utilisé

dans la suspension. La profondeur d'immersion du pendule, baignant dans la suspension, varie et, ces fluctuations sont compensées par des solénoïdes reliés à un enregistreur. À partir des données enregistrées, la distribution selon la taille des particules peut être déterminée.

2.3.3.2.1.2- Méthodes gravitationnelles cumulatives

Avec les méthodes dites cumulatives, on détermine le taux de sédimentation des solides contenus dans une suspension. Ces données permettent de déterminer la granulométrie du solide.

Méthode de balance de sédimentation

C'est la plus commune des méthodes de sédimentation cumulative. La masse de poudre qui sédimente est mesurée en fonction du temps qu'elle passe dans le dispositif d'une balance.

Le microméetrographe est une balance de sédimentation de type bi-couches; il emploie du gaz comme fluide de sédimentation. L'échantillon est introduit dans une chambre sur le haut de la colonne de sédimentation. Un courant d'azote à haute pression entraîne l'échantillon au travers d'un dispositif de désagrégation. De là, les particules tombent par un tube de sédimentation dans un récipient de la balance; celle-ci enregistre la quantité de poudre déposée dans un laps de temps donné. À l'aide de formules basées sur la loi de Stokes, on détermine la courbe de distribution de la taille des particules.

Ces équipements présentent des limitations, mais ils sont utiles lorsqu'on ne peut trouver de suspension liquide adéquate. Parmi les autres méthodes gravitationnelles cumulatives, on trouve les méthodes de colonnes de sédimentation, manométriques, de décantation et de diffusion de la radiation.

2.3.3.2.1.3- Méthodes centrifuges

Les méthodes de sédimentation gravitationnelle demandent un long temps d'analyse pour les poudres fines (plus petite que $5\text{ }\mu\text{m}$). De plus, ces méthodes comportent un risque d'imprécision à cause des vibrations, des courants de convexité et du mouvement Brownien. Tous ces problèmes sont éliminés ou minimisés avec les méthodes directes par centrifugation. Les méthodes par centrifugation permettent d'obtenir les données désirées par les techniques d'incrément ou cumulative et de suspension uniforme ou en bi-couches. Une particule qui sédimente dans un champ centrifuge est influencée par deux forces, l'une centrifuge et l'autre de traînée. Ceci rend les calculs de distribution de taille de particules plus difficiles que dans le cas de données obtenues par des méthodes gravitationnelles.

2.3.3.2.2- Méthodes basées sur l'élutriation

L'élutriation (28) est un processus de séparation de particules fonctionnant en sens inverse de la sédimentation gravimétrique. Le flux est constitué d'un courant de fluide ascendant (air ou eau). La loi de Stokes s'applique également pour ces méthodes. Les principales sources d'erreurs de cette technique sont liées à des tourbillons. Les élutriateurs par courant d'eau sont recommandés pour des particules de 10 à 200 μm et pour des matériaux ayant un volume spécifique supérieur à $2,0\text{ g/cm}^3$ (31).

Les élutriateurs par courant d'air sont spécialement utiles pour les matériaux contenant des particules de différentes densités, où les vitesses de déposition ne dépendent pas uniquement de leurs tailles.

2.3.3.2.3- Méthodes basées sur les propriétés optiques

Quand un faisceau de radiation passe par un ensemble de

particules, il peut être transmis, absorbé et diffusé. La radiation diffuse est composée de radiations diffractées et réfractée. La taille moyenne d'un ensemble de particules peut être déterminée en mesurant la variation de l'intensité de la radiation diffuse selon l'angle de la radiation incidente, ou, plus fréquemment, en mesurant la différence entre les intensités de radiation diffuse pour des faisceaux incidents d'angle connu.

L'intensité de la lumière diffuse est fonction du diamètre de la particule. Lorsqu'un procédé de séparation comme la sédimentation est incorporé au système, l'interaction d'un faisceau de radiation, avec un ensemble de particules, permet de déterminer la distribution de la taille de ces particules. Toutefois, lorsqu'une poudre est constituée de petites particules dont les dimensions sont très proches, leur taille moyenne peut être déterminée en utilisant uniquement cette technique.

La mesure de turbidité constitue une autre technique optique employée pour déterminer la distribution selon la taille des particules. Les méthodes utilisant la turbidité sont basées sur le fait que la taille des particules affecte l'intensité de la lumière transmise.

2.3.3.2.4- Méthodes basées sur l'adsorption d'un gaz

Pour ces méthodes (28, 31, 33), la taille est calculée à partir de la mesure de la surface des particules, en assumant qu'elles sont des sphères uniformes. La surface des particules peut être déterminée indirectement en mesurant le volume d'un gaz, comme l'argon et l'azote, adsorbé sous des conditions spécifiques en une couche mononucléaire à la surface des particules.

L'adsorption peut être physique ou chimique. Une

adsorption physique forme une couche appelée de Van der Waals; elle résulte d'une attraction faible entre le gaz et le solide. L'adsorption chimique est le résultat d'une attraction relativement plus forte entre le gaz et le solide. Cette attraction est le fruit d'une interaction chimique. On peut déterminer expérimentalement lequel des deux types d'adsorption survient ou prédomine.

La méthode par adsorption assume que l'activité est la même partout à la surface de la particule. La précision du calcul de la surface dépend de celle avec laquelle on détermine le volume de gaz adsorbé et la section de la surface occupée par chaque molécule adsorbée.

L'adsorption est traitée théoriquement au moyen d'isothermes, représentés par des équations simples reliées directement au volume adsorbé et à la pression du gaz.

Méthodes basées sur la perméabilité

Par cette méthode (27, 28, 31), la taille moyenne des particules est déterminée à partir de la mesure de leur surface. Elle est déterminée par la perméabilité ou la diffusion du gaz dans des couches compactes de poudre. Le perméamètre le plus commun est vendu par la compagnie Fisher. De prix raisonnable, la précision qu'il permet d'obtenir est suffisante pour les besoins de l'industrie. La mesure de la perméabilité d'un volume déterminé de poudre permet non seulement de calculer la taille moyenne des particules, mais aussi sa porosité.

2.3.3.2.5- Méthodes basées sur la zone de résistance électrique de la particule (compteur de Coulter)

La technique de Coulter (27) est une méthode qui détermine le nombre et la taille des particules en suspension dans un électrolyte lorsqu'elles traversent l'orifice d'un tube immergé

dans cet électrolyte. Des électrodes sont situées de chaque côté de cet orifice, et à mesure qu'elle traverse l'orifice, la particule remplace le volume correspondant de l'électrolyte, provoquant une variation instantanée de la résistance entre les électrodes. La pulsation de voltage ainsi produite a une magnitude proportionnelle au volume de la particule. Cette pulsation de voltage est amplifiée, mesurée et comptée pour calculer la distribution de la taille des particules en suspension (28, 29).

Plusieurs versions commerciales du compteur de "Coulter" sont disponibles. Dans cette technique, pour obtenir une bonne précision, on doit diluer suffisamment la suspension, pour minimiser la chance de passage de plus d'une particule à la fois par l'orifice, ce qui mènerait à des erreurs significatives. Cette technique permet de déterminer la taille de particules de 0,6 à 400 μm .

2.3.4- Comparaison de techniques d'analyse de la granulométrie

Le tableau 2.4 résume et compare les techniques les plus importantes pour la détermination de la taille de particules (29). Sur ce tableau, les valeurs présentées à la colonne "bande granulométrique" ne sont pas absolues. La littérature fournit souvent des informations qui sont hors de ces limites.

Par exemple, le tableau 2.4 rapporte une bande granulométrique de 0,2 à 400 μm pour la méthode directe par microscopie optique. Certains auteurs (27) évaluent plutôt la bande entre 0,5 et 100 μm , prétextant que même si la résolution de ce type de microscope est très bonne dans la région de 0,25 μm , les effets de diffraction aux bords des particules sur cette bande de taille mènent à des erreurs significatives. Une résolution sous 0,1 μm peut être améliorée en utilisant de la lumière ultraviolette au quartz (27).

Les tableaux 2.5 et 2.6 donnent la granulométrie d'un kaolin et d'un carbonate de calcium précipité. Les techniques de sédimentation par la pipette d'Andreasen, de sédimentation centrifuge avec détecteur photoélectrique (équipement Shimadzu SA CP 220), de sédimentation par méthode de compteur à eau, de sédimentation avec détecteur à rayons-X (équipement Sedigraph 5000 ET) sont comparés, et les résidus sur tamis de 325 mesh (44 μm) sont donnés (1).

Pour les méthodes comparées aux tableaux 2.5 et 2.6, les instructions du fabricant de l'appareil et/ou l'expertise du laboratoire qui a réalisé l'essai ont été suivies lorsque la norme n'a pas été respectée entièrement. Un seul type de dispersant a été utilisé pour ces méthodes, aussi bien pour le kaolin que pour le carbonate de calcium.

Il faut aussi se rappeler que, exception faite du résidu en tamis de 325 mesh, les méthodes employées possèdent des facteurs limitants qui deviennent souvent source d'erreur. De plus, il existe des erreurs inhérentes à chaque laboratoire.

En observant les valeurs contenues aux tableaux 2.5 et 2.6, on note des divergences entre les résultats obtenus par les différentes méthodes. Celles-ci sont dues aux facteurs limitatifs de chacune de ces méthodes. Le mode d'échantillonnage choisi n'étant pas le plus adéquat, ceci a pu contribuer en partie aux variations entre les résultats obtenus (1).

La détermination de la granulométrie par microscopie aurait permis de savoir laquelle des techniques utilisées donne les meilleurs résultats. Les méthodes microscopiques mesurent directement la taille des particules (1), et c'est pourquoi elles sont des méthodes de référence. Avec les pigments pour papier, il est courant d'effectuer une mesure de résidus sur tamis de 325 mesh.

Tableau 2.4 : Méthodes de détermination de la taille des particules

| | METHODE | EQUIPEMENT | MILIEU | BANDE GRANULO- METRIQUE, en μm | PRECISION |
|---|------------------------|---------------------------------------|------------------------|--|-----------|
| D | | | | | |
| I | Microscopie | microscopie optique | poudre, liquide ou gaz | 0,2 à 400 | bonne |
| R | | microscopie électronique | poudre, liquide ou gaz | 0,002 à 15 | bonne |
| E | | analyseur d'image | poudre, liquide ou gaz | dépend précision microscope | bonne |
| C | | | | | |
| T | | | | | |
| E | Séparation physique | tamissage humide | liquide | 10 à 1000 | bonne |
| S | | tamissage à sec | liquide | 10 à 100 | bonne |
| | | microtamissage | liquide | 1 à 20 | passable |
| | | | | | |
| | Sédimentati | sédimentat. gravitationnelle | liquide | 0,1 à 100 | bonne |
| I | | sédimentation centrifuge | liquide | 0,002 à 20 | bonne |
| | | photosédimentation | | | |
| N | | .gravitationnelle | liquide | 1 à 100 | bonne |
| | | .centrifuge | liquide | 0,01 à 100 | bonne |
| D | | | | | |
| | Elutriation | fluides courants | liquide, gaz | 5 à 100 | — |
| I | | | | | |
| | Electrique | principe de Coulter | liquide | 0,5 à 800 | bonne |
| R | | | | | |
| | | diffusion("scattering") | | | |
| E | Optique | .angle droit | liquide | 0,1 à 50 | bonne |
| | | .angulaire | liquide | 0,1 à 50 | bonne |
| C | | .postérieur | liquide | 2 à 200 | bonne |
| | | .antérieur | liquide | 40 à 1200 | bonne |
| T | | polarisation | liquide | 0,05 à 1 | bonne |
| | | turbidimétrie | liquide | 0,5 à 50 | passable |
| E | | | | | |
| | Adsorption de gaz | mesure de la surface superficielle | liquide et gaz | — | passable |
| | | | | | |
| | Perméabilité | mesure de la surface superficielle | liquide et gaz | — | mauvaise |

Pour connaître la granulométrie d'un pigment dont la majorité des particules ont plus de 2 μm , la méthode de sédimentation par la pipette d'Andreasen peut être appliquée lorsqu'il n'y a pas d'équipement sophistiqué disponible. Pour les pigments dont la plus grande partie des particules est de taille inférieure à 2 μm , il devient indispensable d'utiliser des méthodes et des équipements plus sophistiqués.

2.3.5- L'influence de la taille des particules du pigment dans la fabrication de papier couché

Le comportement d'un pigment dépend en majeure partie de sa granulométrie et de la forme de ses particules; c'est pourquoi, il devient difficile de généraliser pour un même genre de pigment. Des pigments du même type, mais d'origines différentes, peuvent présenter des différences dans leur composition, ce qui influence aussi leur comportement.

D'autre part, des études démontrent que dans un même groupe de pigments, l'augmentation de la taille des particules aura les effets suivants :

- diminue la viscosité de la sauce de couchage;
- augmente la résistance à l'arrachage IGT;
- augmente l'absorption de l'encre K&N du papier;
- réduit sa brillance et son opacité (35).

2.4- Couchage

2.4.1- Objectifs

Le couchage vise à améliorer la qualité de l'impression, l'apparence du papier, ou donner des propriétés fonctionnelles particulières au produit final. Le couchage se classifie en trois grands groupes:

- couchage pour impression : Permet d'améliorer la qualité de l'impression.

- couchage décoratif : Permet d'améliorer l'apparence du papier.
- couchage fonctionnel : Permet de donner des propriétés fonctionnelles particulières au papier (résistance à l'humidité, à la vapeur d'eau, au gaz, à l'huile, à la chaleur, etc.)

Le couchage provoque une amélioration dans l'apparence et dans les caractéristiques superficielles du papier avant et après l'impression.

Avant l'impression, le couchage améliore :

- la blancheur;
- la brillance;
- le lissé;
- la couleur;
- l'uniformité.

Après l'impression, il améliore :

- la brillance de l'encre d'impression;
- l'uniformité de la superficie pour absorption (absence de taches);
- le détail de l'image (fidélité dans la réception de l'encre sur le papier);
- le contraste de l'image;
- l'opacité.

Le couchage a aussi pour objectif :

- d'augmenter la résistance mécanique superficielle du papier en milieux humide et sec;
- de réduire la consommation d'encre;
- d'améliorer l'esthétique (apparence) du papier

- final;
- de réduire les coûts.

Le papier couché est le produit d'une séquence d'opérations complexes, dont la qualité dépend d'une interaction parfaite entre les facteurs suivants :

- propriétés du papier support;
- composition de la sauce de couchage (composantes et facteurs rhéologiques);
- application sur le papier (procédé et équipement);
- séchage ou refroidissement;
- finition.

2.4.2- Variables du procédé du couchage

2.4.2.1- Papier support

L'application d'une sauce de couchage sur une feuille de papier aura tendance à en faire ressortir les imperfections et non de les masquer. Par conséquent, la qualité du papier support utilisé sera d'une grande importance dans le procédé de couchage du papier. Les propriétés du papier support à vérifier sont :

- l'uniformité;
- la formation;
- la porosité;
- l'élasticité;
- le niveau d'humidité;
- la blancheur;
- l'opacité;
- la rugosité de la surface;

Dans une feuille de papier support, le vide représente

environ 50% du volume. Le volume et la répartition des espaces vides sont très importantes, elles déterminent la porosité de la feuille et l'acceptation par la feuille de l'enduit. De façon générale, le diamètre des vides varient entre 1 et 100 μm . Ceci représente près d'un dixième de l'épaisseur des fibres utilisées. L'utilisation de pâtes mécaniques réduit le volume des vides.

Lorsque l'on désire obtenir une application d'enduit uniforme sur le papier, nous devons avoir une certaine uniformité dans les propriétés du papier. Un papier non uniforme tend à absorber l'enduit de façon préférentielle, créant des marbrures sur le produit fini.

Un haut lissé est essentiel pour obtenir une distribution uniforme de l'enduit. La force interne du papier support est responsable en grande partie de la force finale du papier enduit. Le couchage et le calandrage ont tendance à réduire celle-ci, d'où la nécessité de développer les forces au maximum lors du raffinage des fibres.

L'utilisation d'agents de charge cause une réduction des forces physiques du papier support.

2.4.2.2- Formulation

Lorsque les quantités des différents produits entrant dans la composition de la couche sont calculées, leurs rapports sont exprimés en fonction de la quantité de pigments entrant dans la composition de la sauce. Ainsi, la somme totale des pigments est toujours égale à 100 parties, ce qui est la référence de base. Les formulations de couche ont environ une composition de 120 parties. Les 100 premières sont les pigments, et le reste comprend les liants et les additifs (8).

Une sauce de couchage est généralement composée des

matériaux suivants:

1. Pigments : 100 parties, base sèche
2. Liants : 10 à 20 parties, base sèche sur le pigment
3. Additifs : 1 à 5 parties, base sèche sur le pigment
4. Eau : 5 à 100 parties (30 à 70% solides)

2.4.2.3- Pigments

Les pigments (1, 2, 8) possèdent une structure cristalline; elle est obtenue par des interactions entre ses atomes constituants. Ces interactions produisent des liaisons, ionique ou covalente, et peuvent mener à la formation de ponts hydrogène ou générer des forces de Van der Waals.

Les particularités des liaisons entre les atomes d'un minéral influencent certaines de ses propriétés dont : les propriétés optiques, la dureté et la densité. La présence d'impuretés dans le minéral pourra influencer significativement ses propriétés. La structure cristalline d'un pigment correspond à un des sept systèmes cristallins présentés à la figure 2.20. Ces systèmes sont caractérisés par les unités de longueur a , b , et c et par les angles α , β et γ de leurs axes (1). L'unité de base du cristal se nomme cellule unitaire, elle se répète dans les trois dimensions de l'espace. La perfection du cristal dépend de facteurs externes affectant le processus de répétition. La forme cristalline du pigment peut être aciculaire, fibreuse, cubique, lamellaire, etc (1).

Le pigment est, en pratique, le composant le plus important du papier couché, car il est responsable de l'uniformité de l'absorption de la surface à être imprimée, et de l'apparence du produit final (2).

Les principales caractéristiques que les pigments doivent présenter sont :



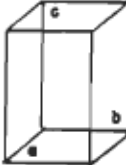


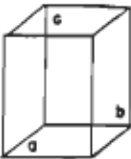
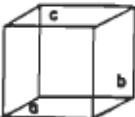
| | | |
|---|--|---|
| TRICLINIQUE |  | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |
| MONOCLINIQUE |  | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| ORTHORHOMBIQUE |  | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| HEXAGONALE DIVISION RHOMBOÉDRIQUE |  | $c \neq a$ $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| HEXAGONALE DIVISION HEXAGONALE |  | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |
| TÉTRAGONALE |  | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| ISOMÉTRIQUE (CUBIQUE) |  | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

Figure 2.20 Systèmes cristallins.

- dispersion facile dans l'eau;
- distribution uniforme de la taille des particules;
- grand pouvoir d'opacification;
- blancheur élevée;
- faible absorption d'eau;
- non abrasif;
- inertie chimique;
- compatibilité avec d'autres composants de la formulation;
- faible demande en adhésifs.

Les principaux pigments utilisés dans l'industrie du papier sont: le kaolin, le carbonate de calcium, le bioxyde de titane, sulfate de baryum, talc, blanc satin, pigment plastique.

2.4.2.3.1- La glaise (kaolin)

La glaise (1,2,8) est le pigment le plus utilisé pour le couchage de papier; elle est habituellement désignée sous le nom de *kaolin*. Ce terme décrit une glaise faible en fer et, est habituellement blanche. Cette glaise se retrouve à l'état naturel. Cependant, elle doit être traitée pour y éliminer les impuretés.

Les kaolins peuvent provenir de dépôts primaires ou secondaires. Les kaolins primaires se forment par l'altération de roches cristallines, tel le granit, et restent sur le lieu où ils sont formés. Les kaolins secondaires, quant à eux, sédimentent hors de leur lieu d'origine.

Le kaolin destiné à l'industrie du papier est constitué en majeure partie de kaolinite. Elle possède la formule empirique $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ et, sa structure est constituée d'une feuille octaédrique d'alumine et d'une feuille tétraédrique de silice. Ces feuilles forment des cristaux selon une symétrie

triclinique. De cette façon, les cristaux sont des pseudohexagones plats et normalement de taille microscopique. La kaolinite est le minéral le plus utilisé lors de la fabrication du papier, elle est employée comme charge et lors du couchage.

Le kaolin présente les caractéristiques suivantes:

- blanc;
- particules fines;
- dureté assez faible;
- non abrasif;
- inerte chimiquement.

Les principales impuretés présentes dans le kaolin sont les oxydes de fer et de titane. Ces derniers peuvent donner au kaolin une coloration jaune.

En raison de leur arrangement moléculaire, les particules de kaolin sont diélectriques. Les faces de chaque particule sont négatives, alors que les côtés sont chargés positivement. Lorsque les particules sont dispersées, une floculation se produit en raison de l'attraction des charges négatives et positives. Afin de disperser la plus grande quantité de solides, il faut rompre ces agrégats ou flocons au moyen de dispersants anioniques, normalement des sels solubles.

La taille des particules est importante. La figure 2.21 montre la distribution de la taille de particules de kaolin pour charge et couchage.

Les kaolins, pour être employés dans la fabrication de papier, doivent être purifiés, soit à sec ou humide.

Purification à sec

Le procédé de purification à sec est simple et utilise des produits bon marché, mais donne des kaolins de qualité

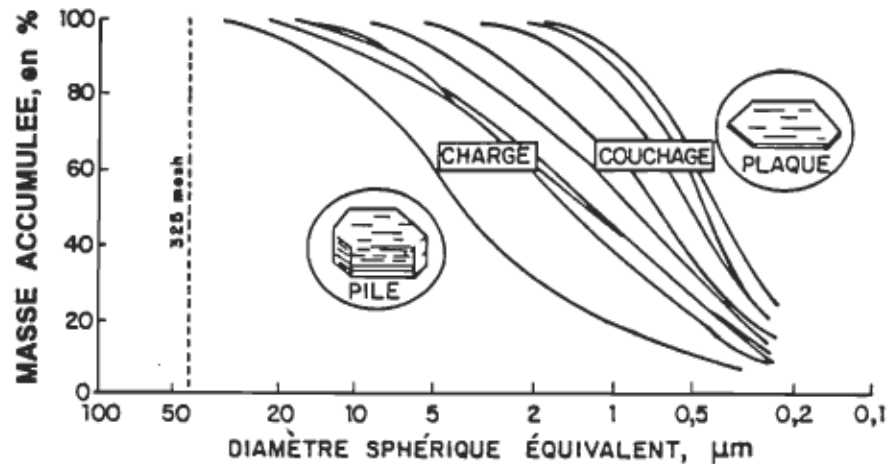


Figure 2.21 Distribution de la taille de particules de kaolin (glaise) (2)

inférieure à ceux obtenus par le procédé humide.

Dans le procédé à sec, le kaolin est d'abord désagréé, puis amené vers le centre d'un courant d'air, qui vient en sens inverse et à vitesse constante. Ce courant mène les particules situées dans une bande de taille déterminée vers des chambres collectrices. Les kaolins obtenus par le procédé à sec sont normalement employés comme charge, mais non dans les sauces de couchage.

Purification humide

Dans le procédé humide, le kaolin est séparé en petites particules et est mélangé à de l'eau ainsi qu'à des agents dispersants (généralement polyphosphate de sodium ou silicate de sodium), formant une boue. La boue de kaolin est tamisée pour enlever les "grits" (matériel abrasif de taille supérieure à 44 µm ou l'accepté du tamis de 325 mesh). Après l'enlèvement des

grits, la boue de kaolin est centrifugée afin de séparer les petites et les grosses particules. Ces dernières peuvent être utilisées comme charge pour le papier ou être broyées afin d'entrer dans la préparation de sauces de couchage. L'autre fraction du kaolin, c'est-à-dire celle contenant les particules les plus fines, peut être utilisée pour: les sauces de couchage du papier, pigment de haut éclat pour les peintures, comme encre d'impression, comme céramique spéciale ou comme produit industriel de caoutchouc. Cette fraction subit généralement une purification afin d'en améliorer la blancheur, d'en modifier la distribution de la taille des particules et d'en ajuster sa rhéologie.

Le procédé humide donne généralement des produits plus uniformes, de plus grande pureté et de blancheur supérieure à ce qui est obtenu par le procédé à sec.

Rhéologie

La rhéologie, ou propriétés d'écoulement, d'une suspension de kaolin est complexe et influence l'opération de couchage. Des suspensions de kaolin de basse viscosité peuvent être obtenues à de hautes teneurs de solides (71%). Ces suspensions peuvent être pompées et tamisées avec une certaine facilité.

À bas taux de cisaillement, la viscosité de la suspension sera inversement proportionnelle à la taille des particules de kaolin (1).

À haut taux de cisaillement, quelques suspensions ont tendance à devenir dilatantes. Ces suspensions, sous forme de boues à haute teneur en solides, sont difficiles à pomper et à tamiser. Normalement, elles produisent un papier couché à surface rugueuse (1).

La viscosité maximale acceptable pour une suspension de

pigment, indépendamment de son taux de cisaillement, varie selon le procédé de couchage employé. Pour une suspension de kaolin, la viscosité affecte davantage les propriétés finales du papier à haut taux de cisaillement plutôt qu'à bas taux de cisaillement. Certains auteurs ont relié la viscosité à haut cisaillement et les risques d'égratignures qui apparaissent au couchage (10).

2.4.2.3.2- Le carbonate de calcium

Après le kaolin, le carbonate de calcium est le pigment le plus utilisé par l'industrie des pâtes et papiers. Il est employé comme charge pour le papier et dans les sauces de couchage du papier. Dans ce cas, son incorporation vise normalement à augmenter la blancheur, l'opacité et l'absorption de l'encre lors de l'impression.

Le carbonate de calcium d'origine naturelle est obtenu par mouture de la pierre calcaire; on le retrouve sous deux formes cristallographiques : la calcite et l'aragonite. La calcite est l'unique forme thermodynamiquement stable; l'aragonite est métastable et change irréversiblement en calcite lorsqu'elle est chauffé à 440°C ou plus. En présence d'eau, ce changement peut survenir à la température ambiante (10). Pour ces raisons, l'aragonite est moins répandu dans la nature que la calcite. Le système cristallin de la calcite est hexagonal et celui de l'aragonite est orthorhombique. L'aragonite se rencontre normalement sous une forme prismatique allongée ou aciculaire, alors que la calcite possède des formes extrêmement variées.

Pour le couchage de papier, le carbonate de calcium est habituellement employé avec le kaolin. Le pourcentage de carbonate de calcium employé varie généralement entre 5 et 50% et ce, dépendamment des propriétés désirées pour le papier couché et du coût impliqué.

Les principales propriétés qui déterminent la performance du carbonate de calcium sont la forme et la dimension de ses particules, sa composition chimique, son potentiel de surface et sa compatibilité avec les autres composants de la sauce de couchage. Pour améliorer ses propriétés, le carbonate de calcium peut être soumis à un pré-traitement physique qui demande une compression des particules, une désactivation de surface des particules et une rupture des agrégats.

Les pigments de carbonate de calcium sont fabriqués commercialement à partir d'une simple mouture de la pierre calcaire (carbonate de calcium naturel) ou par calcination et recarbonatation de cette même pierre calcaire (carbonate de calcium précipité). La mouture de la pierre calcaire peut être faite à sec ou humide. Après la mouture, la séparation du produit est faite avec de l'eau ou de l'air.

Dans la séparation à l'air, les petites particules sont transportées par un courant d'air, pendant que le matériel plus gros retourne au moulin.

Dans la séparation à l'eau, le temps de décantation d'une particule étant fonction de son diamètre, les particules les plus grandes décantent avant les plus petites. Ainsi, on peut séparer le produit provenant du moulin en plusieurs fractions.

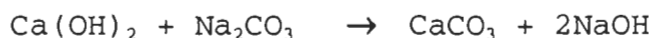
Dans la fabrication du carbonate de calcium précipité, la pierre calcaire est calcinée, et se décompose en bioxyde de carbone et en chaux. La chaux est tamisée et transformée, par addition d'eau, en boue de chaux. Les conditions de cette étape doivent être bien contrôlées, parce que les caractéristiques de la boue de chaux affectent les propriétés physiques du carbonate de calcium obtenu. La boue de chaux peut être convertie en carbonate de calcium par les procédés suivants:

Réaction avec le bioxyde de carbone

Malgré sa complexité, c'est le procédé le plus courant et ce, parce que les matières premières sont bon marché et disponibles. Dans ce procédé, la forme et la taille des particules sont déterminées par les conditions réactionnelles, dont la concentration, la température, le type et l'intensité d'agitation et le pH. Des additifs peuvent être employés pour modifier la taille des particules et le déroulement de la précipitation. La réaction chimique en jeu est la suivante:

**Réaction avec le carbonate de sodium**

La réaction de ce procédé est:



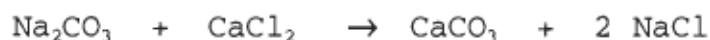
Les propriétés du carbonate de calcium obtenu dépendent des conditions de la réaction. Ce procédé, employé par des producteurs d'hydroxyde de sodium, a comme objectif principal la production de ce produit; le carbonate de calcium est un sous-produit de haute granulométrie qui facilite la récupération de la soude. Les conditions de cette réaction peuvent être modifiées afin de produire un précipité de carbonate de calcium sous forme de particules fines; toutefois, il en résulte une chute dans l'efficacité de récupération de l'hydroxyde de sodium.

Le carbonate de calcium, formé dans le procédé kraft lors de la conversion de la liqueur verte en liqueur blanche, peut être employé pour fabriquer des sauces de couchage de papier. La préparation se fait en neutralisant la soude avec du bioxyde de carbone, un acide ou un sel. Dans quelques cas, il sera nécessaire de moudre le CaCO_3 pour réduire la taille de ses particules. De plus, il doit être tamisé pour enlever les

grits (matériel abrasif de taille supérieure à 44 μm , ou qui est retenu sur un tamis de 325 mesh).

Réaction avec le chlorure d'ammonium

C'est le plus simple des trois procédés. Le lait de chaux réagit avec le chlorure d'ammonium pour former du chlorure de calcium (CaCl_2) avec dégagement de NH_3 . Le CaCl_2 est par la suite purifié et traité avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour obtenir le carbonate de calcium. La réaction impliquée est la suivante:



Dans tous ces procédés, la qualité du produit final dépend du choix et des manipulations des matières premières. Normalement, toutes les impuretés présentes dans la matière première ont tendance à demeurer dans le produit final. Des variations de concentration des réactifs et des conditions de réaction affectent aussi les propriétés physiques du produit final.

Le carbonate de calcium est disponible sous forme sèche ou sous forme de boue. Dans ce dernier cas, il survient des problèmes de stabilité de la viscosité et de décantation de la boue. Ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation de dispersants et autres produits favorisant une bonne suspension. La stabilité des suspensions de CaCO_3 varie en fonction du temps et de la température. Ces caractéristiques doivent être considérées si l'entreposage de la suspension se prolonge pour plus de 2 jours ou que la température excède 40°C.

Le carbonate de calcium naturel est pratiquement libre d'agglomérats et se disperse facilement; alors que celui de type précipité montre des agglomérats et se disperse difficilement. La taille, la quantité et la dureté de ces agglomérats tendent à augmenter lorsque les dimensions des particules de carbonate de calcium diminuent. Lorsque que la

présence d'agglomérats devient importante, l'utilisation de dispersants devient nécessaire. Dans ce cas, les polyphosphates sont moins indiqués que les polyacrylates pour améliorer la qualité des suspensions de carbonate de calcium.

Les caractéristiques physiques du carbonate de calcium varient selon la matière première et la méthode utilisée pour l'obtenir. Les particules de carbonate de calcium destinées au couchage du papier ont normalement une taille entre 0,1 et 30 μm . Le carbonate de calcium précipité a généralement des particules de taille inférieure à 2 μm . Les carbonates dont la granulométrie est inférieure à 0,1 μm sont difficiles à manipuler et ont tendance à être transparents.

Les particules de carbonate de calcium, obtenu par la mouture de la pierre calcaire, possèdent des formes irrégulières. Ceci implique qu'elles ont tendance à être solides et compactes. À l'opposé, le carbonate obtenu par précipitation tend à être poreux.

Une analyse chimique sommaire d'un carbonate permet d'obtenir une indication de son activité superficielle et identifie des impuretés abrasives ou décolorantes. Notons que:

- un pH élevé indique la présence de CaO et un potentiel superficiel haut;
- les oxydes métalliques ou les sels donnent au carbonate une nuance rouge, bleue ou jaune;
- l'oxyde de silice rend le pigment plus abrasif.

2.4.2.3.3- Les talcs

Le talc (8) est un minéral secondaire, c'est-à-dire qu'il résulte de la transformation d'un des minéraux suivants:

- Trémolite;
- Dolomite;

- Chlorite;
- Mica.

La structure des particules de talc est reliée au minéral d'origine. Sa formule chimique est $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Contrairement au kaolin, le talc possède très peu de groupements hydroxyle (OH), le rendant ainsi hydrophobe et par conséquent difficile à disperser dans l'eau. Pour obtenir une bonne dispersion, il faut lui ajouter des agents mouillants, de type polyéthylène/polyoxypropylène. Le talc s'incorpore bien aux pigments suivants:

- Kaolin : pour modifier la rhéologie de la sauce;
- TiO_2 : comme extenseur peu dispendieux;
- CaCO_3 : pour contrôler le taux d'absorption d'encre sans ajouter de liant à la sauce.

Le talc ultra fin est plus dispendieux que le kaolin ou le carbonate de calcium comme agent de remplissage. De plus, il est deux fois plus dur que le kaolin, donc plus abrasif. La structure du talc lui confère des propriétés organophiles et hydrophobes, le rendant apte à absorber des matières colloïdales.

Lorsque que le kaolin est remplacé par du talc, le remplacement se fait dans un rapport 1 pour 1. Toutefois, à haute concentration le talc a tendance à la dilatance, nuisant ainsi au fonctionnement des coucheuses.

2.4.2.3.4- Les pigments de titane

Le bioxyde de titane (TiO_2) se retrouve sous trois formes cristallines différentes:

- anatase;
- rutile;
- brookite.

Le bioxyde de titane possède l'indice de réfraction le

plus élevé de tous les pigments naturels. Il est chimiquement inerte et très blanc. De plus, ses particules sont fines, uniformes et faciles à disperser. Les deux formes de bioxyde de titane, utilisées commercialement, sont l'anatase et le rutilé.

L'anatase, lorsque des dispersants lui sont ajoutés, montre une viscosité plus élevée que le rutilé. Ses propriétés rhéologiques sont essentiellement Newtoniennes. Au niveau chimique, l'anatase est sensible aux rayons ultraviolets et à des agents réducteurs tels la formaldéhyde et les résines dérivées. Il perd alors de l'oxygène, modifiant ainsi ses propriétés optiques et électriques.

La structure moléculaire du rutilé est plus dense que celle de l'anatase. De ce fait, il possède une rigidité, une densité et un indice de réfraction supérieurs. En raison de son haut indice de réfraction, le bioxyde de titane utilisé lors du couchage accroît l'opacité et la blancheur de la sauce. Cependant, il est difficile de prévoir l'intensité d'accroissement de ces facteurs, ceux-ci ne dépendant pas seulement des pigments utilisés.

Le rutilé favorise davantage la blancheur que l'anatase, d'où un coût de couche moins élevé. L'utilisation de bioxyde de titane est justifiable uniquement lorsqu'un haut niveau de blancheur et d'opacité sont demandés, ou lorsque l'épaisseur de couche doit rester faible.

2.4.2.3.5- Le sulfate de baryum

Le sulfate de baryum est l'un des pigments les plus lourds qui existent. Il est pratiquement insoluble dans l'eau et n'est pas attaqué par les acides et les alcalis. Ce pigment est généralement employé pour le papier photographique et le papier à dessin. Toutefois, son utilisation est assez restreinte en

raison de son coût élevé.

2.4.2.3.6- Le blanc satin

Le blanc satin est un pigment employé depuis près de 100 ans. Sa formule chimique est $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, mais elle se modifie avec le pH et la température. Les principales caractéristiques de ce pigment sont son pouvoir couvrant, son imperméabilité et sa blancheur. La quantité d'agents dispersants est très importante en raison de la présence d'ions de calcium en solution. C'est un produit relativement dispendieux comparé au kaolin.

2.4.2.3.7- Les pigments plastiques

Parmi les pigments plastiques et d'un point de vue coût/performance, le choix le plus logique est le polystyrène. D'autres polymères, comme du polyvinyle toluène et des méthacrylates polyméthylliques, peuvent également être employés. Le polystyrène est une résine dure et transparente; il possède un haut indice de réflexion et une basse densité. La grosseur des particules est d'environ de $0,5 \mu\text{m}$. La quantité normale de pigments substituée par les pigments plastiques est normalement de l'ordre de 15 à 20% p/p. Les propriétés obtenues grâce à l'utilisation de pigments plastiques sont :

- une surface microscopique plus uniforme;
- un poids de couche moindre pour un volume équivalent;
- un accroissement du lustre, permettant de réduire la température et la pression des supercalandres;
- une meilleure imprimabilité.

2.4.2.4- Les agents liants

Les liants (2,8) sont essentiels pour permettre au pigment d'adhérer au papier support. Les principales fonctions des agents liants sont :

- lier les particules du pigment entre elles;
- fixer le pigment au papier support;
- caractériser le comportement rhéologique;
- contrôler le pouvoir de rétention d'eau de la sauce de couchage;
- contrôler l'absorption de l'encre pendant l'impression.

Les agents liants doivent posséder les propriétés suivantes :

- établissement d'une bonne cohésion entre les particules du pigment et le papier support;
- neutralité chromatique;
- ne pas masquer les propriétés des pigments;
- production avec le pigment d'une bonne surface pour l'absorption de l'encre d'impression;
- viscosité acceptable pour la teneur en solides utilisée dans la sauce de couchage;
- bonnes propriétés de formation de la pellicule afin d'empêcher une pénétration excessive de la sauce de couchage dans le papier support lors de l'application;
- haut degré de stabilité colloïdale afin d'empêcher l'altération des caractéristiques de la sauce de couchage;
- plasticité suffisante pour éviter le séchage de la sauce pendant le calandrage.

Les agents liants sont classifiés en deux groupes :

- Naturels : Amidon, caséine, colles animales.
- Synthétiques : Acétate de polyvinyle, latex styrène-butadiène (SBR), les acryliques et les alcools polyvinyliques (P.V.A.).

Le tableau 2.7 donne les quantités relatives nécessaires d'agents liants pour obtenir un pouvoir d'adhérence constant.

Tableau 2.7 Quantités (relatives) d'agents liants nécessaires pour obtenir un pouvoir d'adhérence constant (2).

| Agents liants | Quantité |
|---|----------|
| P.V.A | 1 |
| Amidon | 3 - 4 |
| Caséine | 2,5 - 3 |
| Styrène-butadiène | 2 - 2,5 |
| Acrylique | 2 - 2,5 |
| Acétate polyvinylique (homopolymère) | 2,5 - 3 |
| Acétate polyvinylique (copolymère) | 2 - 2,5 |

2.4.2.4.1- Styrène-butadiène

Il est possible de former un latex de styrène-butadiène (SBR) dans différentes proportions, ce qui lui confère des caractéristiques particulières. Le styrène donne au polymère sa dureté et sa stabilité dimensionnelle; le butadiène est responsable de l'élasticité, de la flexibilité, de l'adhérence et de la douceur du polymère. Normalement, les latex SBR utilisés pour le papier couché ont un pourcentage de styrène variant entre 60% et 66%. Les facteurs qui déterminent le comportement du copolymère styrène-butadiène sont :

- la dimension des particules;
- la répartition (mélange dans la sauce);
- le coefficient butadiène/styrène;

De plus, la grosseur des particules aura un effet sur le comportement du latex dans la sauce de couchage. Par exemple, plus les particules sont fines, plus :

- le pouvoir liant du latex est élevé;
- la quantité d'agents tensioactifs requise pour stabiliser la dispersion augmente;
- la viscosité du latex est élevée.

De la même façon, la proportion de styrène dans le copolymère influencera le comportement du latex dans la sauce de couchage. Par exemple, en augmentant la proportion de styrène dans le mélange on remarquera que :

- la tendance du latex à former une fine pellicule à de faibles températures diminue;
- le polymère devient rigide (cassant);
- le pouvoir liant diminue.

De plus, les latex SBR sont compatibles avec la plupart des agents liants et la majorité des pigments d'usage courant. Ils sont utilisés principalement en vue d'améliorer, pour la couche, les caractéristiques suivantes :

- imprimabilité et résistance à l'arrachage;
- flexibilité de la couche, donc réduction du peluchage;
- résistance à l'eau;
- durabilité du vernis;
- blancheur du produit fini.

Le styrène-butadiène a une viscosité beaucoup plus faible que la majorité des liants naturels.

2.4.2.4.2- Les acryliques

Les acryliques, tout comme les polymères de styrène-butadiène, peuvent être produits de différentes façons afin d'offrir une grande variété de produits possédant des

propriétés spécifiques. Les monomères, comme les acrylates d'alkyle ou les esters vinyliques à poids moléculaire élevé, donneront des polymères durs et résistants, comme le méthacrylate de méthyle. Au fur et à mesure que les chaînes s'allongent chez les monomères, les produits résultants auront des propriétés plus douces, plus adhésives, plus flexibles et plus résistantes à l'eau.

2.4.2.5- Les adhésifs

Ce sont des produits naturels ou synthétiques qui entrent en petites quantités dans la formulation de la sauce de couchage. Ils permettent d'obtenir, principalement, des propriétés rhéologiques bien spécifiques. Les principales fonctions des agents coliants sont :

- améliorer la fluidité de la sauce de couchage;
- améliorer le pouvoir de rétention d'eau;
- améliorer la fixation des agents fluorescents (agents de blancheur).

Les produits les plus employés sont :

- caséine;
- amidon;
- carboxyméthylcellulose (C.M.C.);
- hydroxyéthylcellulose;
- alcool polyvinylique (P.V.A.);
- émulsions de polyacrylates.

2.4.2.6- Additifs

Les additifs sont les substances entrant dans la composition d'une sauce de couchage qui ne sont pas des pigments, des liants ou de l'eau (34). Ils sont souvent utilisés pour remédier aux problèmes de couchage. Bien qu'utilisés en petite quantité, l'utilisation d'additifs entraîne parfois des problèmes plus complexes que ceux que l'on

désirait régler. Par conséquent, il faut être conscient des effets secondaires que ceux-ci peuvent entraîner pour les conditions spécifiques du procédé dans lequel ils sont utilisés.

Les principaux groupes d'additifs sont les suivants :

- les dispersants;
- les agents de contrôle de mousse;
- les modificateurs de viscosité;
- les lubrifiants;
- les préservatifs;
- les colorants;
- les insolubilisants.

2.4.2.6.1- Les dispersants

Les dispersants sont probablement les seuls additifs qui sont réellement indispensables dans la préparation de la sauce de couchage. Ils permettent de diminuer la viscosité des pigments et leur permettent de devenir fluides à des concentrations aussi élevées que 70% en solides. Ceci se produit parce que les dispersants contrebalancent les forces d'attraction entre les particules de pigments, libérant chacune de ces particules de l'emprise de sa voisine. Les dispersants sont essentiellement des agents tensioactifs qui se dissocient dans l'eau.

Les dispersants regroupent les composés suivants :

- dispersants synthétiques;
- polyphosphates;
- silicates;
- protéines.

Actuellement, les polymères anioniques sont les dispersants de suspension de pigments les plus efficaces parmi ceux disponibles sur le marché. En plus de réduire la viscosité des

dispersions de pigments et des sauces, ces produits se comportent comme des colloïdes protecteurs. Ils augmentent la stabilité du système et sont compatibles avec les produits entrant dans la composition des encres commerciales. Le principal polymère utilisé à cette fin est le polyacrylate. Il possède l'avantage d'être chimiquement stable, permettant d'emmagasiner des dispersions de pigments et d'encres pendant de longues périodes. Cet entreposage peut se faire à des températures allant jusqu'à 90°C et sans qu'il n'y ait d'altérations nuisibles au système.

Bien qu'ils ne soient pas aussi efficaces que le polyacrylate, d'autres produits sont parfois utilisés comme dispersants synthétiques de pigments, soit :

- les sels métalliques d'acides sulphoniques alkyl-aryl ou alkyl;
- les sels quaternaires d'ammonium alkyl-aryl ou alkyl;
- les éthers et les esters;
- les produits de condensation d'oxyde d'éthylène et alkyl-benzène;
- les produits de condensation d'acide gras et d'oxyde d'éthylène.

Avant l'avènement des dispersants synthétiques, les polyphosphates représentaient la classe la plus importante des dispersants inclus dans la formulation d'une sauce de couchage. Les plus communs sont :

- pyrophosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (cristallin);
- triphosphate de sodium ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$) (cristallin);
- tétraphosphate de sodium ($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) (amorphe).

Normalement, plus la teneur relative en P_2O_5 est élevée, plus le polyphosphate est efficace. Le polyphosphate a tendance

à s'hydrolyser en milieu acide ou à des températures élevées. Lors de l'hydrolyse, les polyphosphates se transforment en orthophosphates; ces derniers sont peu efficaces comme dispersants. Il faut donc éviter le stockage de dispersions de pigments ou d'encre traités avec du polyphosphate pendant de longues périodes de temps ou à des températures élevées.

Les silicates forment un autre groupe important de dispersants de pigments. Généralement, ils sont obtenus par la fusion du mélange Na_2CO_3 et SiO_2 en proportions convenables. Le sesquisilicate de sodium et le métasilicate de sodium sont les produits les plus courants de cette famille. Pour la plus grande partie des pigments appliqués en sauce de couchage, les silicates sont moins efficaces que les polyacrylates et les polyphosphates.

Les colles naturelles et les protéines augmentent aussi la fluidité du système. La caséine, par exemple, exerce une excellente action dispersante sur le kaolin, alors que la gomme arabique se montre efficace sur le blanc satin à une concentration d'environ 3%. Le tableau 2.8 montre les types de dispersant et leurs applications possibles.

Le dosage des dispersants doit être effectué avec minutie et selon les besoins du procédé; il existe normalement un dosage optimum où la viscosité de la suspension est à son minimum. L'efficacité des dispersants est généralement à son maximum en milieu alcalin. La quantité de dispersants à ajouter est reliée au type de pigments et d'adhésif utilisés. Lorsque la quantité de dispersant n'est pas suffisante, des problèmes de dilatance de la sauce sont à prévoir. Si ce problème rhéologique n'est pas corrigé, le papier couché portera probablement des marques.

Tableau 2.8 Types de dispersants et leurs applications (2)

| Types | Applications |
|--|---|
| Polyacrylate | Excellent pour le kaolin et le carbonate de calcium. Très efficace pour le bioxyde de titane. Efficace pour le blanc satin et d'autres pigments inorganiques dans l'eau. |
| Phosphates complexes | Excellent pour le kaolin, le carbonate de calcium et le talc. Efficace pour le bioxyde de titane, dépendamment du procédé de fabrication. Utile avec d'autres dispersants, pour le blanc satin. Dispersant universel pour pigments inorganiques dans l'eau. |
| Caséine, protéine de soya (en solution alcaline) | Excellent pour carbonate de calcium et blanc satin. Deuxième dispersant pour le kaolin. Certain effet sur le bioxyde de titane dû au choc protéique. Action dispersante universelle sur pigment inorganique dans l'eau. |
| Silicates | Efficace pour le bioxyde de titane entre autres. Efficacité limitée pour le kaolin. Peu d'action sur le carbonate de calcium. |
| Sels sodiques d'hydroxyacides (à l'exception de phosphates et silicates) | Efficacité limitée sur kaolin exempté de cations. Certains sont efficaces lorsqu'ils sont employés avec d'autres dispersants avec le blanc satin. |
| Carboxyméthyl cellulose (sel sodique) | Efficace pour le carbonate de calcium |
| Carboxyméthylamide (sel sodique) et hydroxyéthylamide | Efficace pour blanc satin. Efficacité limitée pour carbonate de calcium. |
| Lignosulfonate de sodium | Efficace pour carbonate de calcium. Efficacité limitée sur le kaolin. |
| Hydroxyde de sodium | Efficace pour le kaolin exempt de cations |
| Orthophosphate de de sodium (Na_2PO_4) | Efficace pour bioxyde de titane et kaolin, exempt de cations |

2.4.2.6.2- Les antimousses

La présence de mousse se décrit en théorie comme étant la dispersion d'un gaz (généralement de l'air) dans un liquide. Ceci amène le gaz à se loger dans une série de pellicules liquides inter-reliées. Il en résulte des bulles dont le diamètre varie d'un micron (ou moins) jusqu'à plusieurs centimètres. La formation de mousse est reliée à de nombreuses caractéristiques de la phase liquide et de la surface de

formation, dont :

- la surface et la tension d'interface;
- la viscosité de surface;
- le degré d'agitation;
- la température;
- le pH.

En plus de nuire à la préparation de la sauce, la mousse peut entraîner des défauts sur la surface du papier couché. Ces défauts sont attribuables aux bulles qui remontent à la surface au début du séchage et qui crèvent au moment où la sauce s'immobilise.

Avant d'ajouter des agents de contrôle de mousse, il faut s'assurer que la cause n'est pas d'origine physique. Plusieurs causes peuvent être responsables de la formation de mousse lors de la préparation de la sauce de couchage, soit :

- agitateur qui entraîne de l'air;
- conduites trop ventilées;
- pompes inadéquates;
- arrangement en cascades.

De plus, au niveau de la coucheuse elle-même, les points suivants sont à surveiller, soit :

- maintenir le réservoir de sauce à un niveau élevé;
- maintenir un niveau maximal de sauce dans les bassins d'induction;
- retourner le surplus de sauce dans un réservoir distinct pour effectuer une dé-aération;
- s'assurer que les conduites de retour sont raccordées dans le bas (pour éviter l'entraînement d'air) et que les conduites de sorties sont sur le côté.

Le problème de mousse, s'il n'est pas d'origine mécanique peut être causé par d'autres produits, tel que :

- Les liants : Ce sont sans doute les plus grands producteurs de mousse. Les liants protidiques ont plus tendance à mousser que les amidons. La variation de la qualité du produit peut causer des problèmes. De plus, les latex contiennent des émulsifiants qui favorisent le moussage. Pour compenser, des antimousses sont quelquefois ajoutés à leur formulation.
- Les additifs : Plusieurs formulations de couchage contiennent des savons solubles et insolubles, des surfactants et des modificateurs de viscosité. Un contrôle de ces produits et leur effet sur la fabrication de mousse est important.

Plusieurs produits peuvent être utilisés pour contrôler la mousse, allant d'une huile jusqu'aux mélanges les plus complexes. Deux types d'agent de contrôle de la mousse existent: les antimousses et les démoussants. Les antimousses sont utilisés au début de la préparation de la sauce pour empêcher la formation de mousse, alors que les démoussants sont employés pour contenir le problème de mousse aux endroits critiques. Ce genre de produit doit être employé avec beaucoup de retenue; ceux-ci peuvent créer altérer la qualité du papier couché. Par exemple, ils peuvent conduire à la formation de défauts de surface, tel des yeux de poisson. Le tableau 2.9 montre quelques agents contrôleurs de mousse.

Tableau 2.9 Agents contrôleurs de mousse

| TYPE | NATURE CHIMIQUE |
|---|---|
| Antimousses pour addition en début de procédé | <ul style="list-style-type: none"> . mélange de polyglycol et acides gras . esters de phosphate . silicones . savons métalliques . mélanges d'acides gras non ioniques . esters polyglycols |
| Démoussants | <ul style="list-style-type: none"> . esters . mélanges de polyglycols - acides gras . alcools . huiles végétales . esters d'acides gras . esters polyglycols |

2.4.2.6.3- Les modificateurs de viscosité

Les sauces de couchage sont des suspensions colloïdales relativement complexes. Dans ces systèmes, chaque composant peut affecter les caractéristiques d'écoulement. Lorsque la rhéologie de la sauce n'est pas bien adaptée spécifiquement à l'opération, il en résulte des pertes de production ou des baisses de qualité du produit fini. Afin d'optimiser le comportement rhéologique de la sauce, l'utilisation d'agent modificateur de viscosité peut être parfois nécessaire. Il existe deux catégories de produits qui permettent de modifier la viscosité, les agents réducteurs et les agents renforçateurs.

Les agents réducteurs de viscosité

Les additifs les plus couramment utilisés pour réduire la viscosité, sont l'urée, le dicyandiamide, les éthers estérifiés d'acide gras, les sulfones et sulfoxydes, et les latex.

L'urée agit en prévenant ou en retardant la dégradation de

l'amidon (formation de gel) ou des protéines. La quantité utilisée peut varier de 5 à 20% en poids de l'amidon. Cette valeur peut atteindre 30% lorsque l'on désire obtenir une réduction maximum de la viscosité. Le produit est ajouté avant cuisson.

Le dicyandiamide (ou cyanoquanidine), ressemble passablement à l'urée, bien qu'il soit plus efficace. Sa solubilité est seulement de 20% en eau chaude et tombe jusqu'à 3,5% en eau froide. Généralement, il est ajouté à sec à la dispersion aqueuse dans des proportions de 5 à 25% du poids de l'amidon.

Les éthers estérifiés d'acide gras n'ont pas le même effet sur tous les amidons. Selon la situation, ce type de produit pourra augmenter ou réduire la viscosité.

Les sulfones et sulfoxydes, contrairement à l'urée et au dicyandiamide qui neutralisent le glyoxal, peuvent être utilisés pour réduire la viscosité sans créer de problèmes d'insolubilisation et de couleur.

Le latex, bien que considéré comme un adhésif, en remplaçant des liants naturels va entraîner une réduction de la viscosité de la sauce.

Les agents renforçateurs de viscosité

Lorsque des amidons clairs ou des latex synthétiques sont utilisés comme liants, il devient parfois nécessaire d'augmenter la viscosité de la sauce pour obtenir le poids de couche désiré. Les principaux additifs utilisés sont les amines polyfonctionnels, les dérivés cellulosiques, les alginates, certains latex et les polyacrylates.

Le mécanisme proposé pour l'action des amines polyfonctionnelles implique la formation de liens entre les particules

de glaise grâce à la fonction amine. Au niveau des dispersions de glaise, ces liens provoquent des propriétés rhéologiques dilatantes. Cependant, dans la sauce, il semble que l'effet s'atténue et même que des propriétés thixotropiques apparaissent. Les composés qui semblent donner de bons résultats sont :

- le diamine d'éthylène;
- le diéthylènetriamine;
- le triéthylènetriamine;
- le tétraéthylènepentamine;
- le triéthylènediamine.

Les principaux dérivés cellulosiques employés sont :

- le carboxyméthylcellulose (C.M.C.);
- l'hydroxyéthylcellulose;
- le méthylcellulose.

Le carboxyméthylcellulose est un polymère anionique hautement hydrophile. Toutefois, il est difficile à mettre en solution. Les ions métalliques ainsi que les terres alcalines peuvent diminuer son efficacité. Le produit tend à donner à la sauce des propriétés rhéologiques pseudoplastiques et thixotropiques.

L'hydroxyéthylcellulose est un polymère non-ionique, qui n'est pas affecté par les ions métalliques et les terres alcalines. Le produit est sensible à la dégradation bactériologique. Les solutions à base de ce produit ont des propriétés Newtoniennes ou pseudoplastiques. Ce produit a une compatibilité limitée avec l'amidon.

Le méthylcellulose est un polymère non-ionique et donne un caractère thixotropique à la sauce à haute température.

Les alginates sont des dérivés d'algue dont on extrait

l'acide alginique. Ils sont normalement vendus sous la forme d'un sel de sodium. Les quantités employées sont normalement de 0,05 à 0,75% du poids de la sauce totale. Ces produits sont d'excellents rétenteurs d'eau, ils réduisent la migration des liants pendant le séchage et donnent des caractéristiques pseudoplastiques aux sauces de couchage.

Les latex et les polyacrylates sont des polymères synthétiques anioniques, leur viscosité a tendance à varier rapidement avec de faibles variations de pH.

2.4.2.6.4- Les lubrifiants

Les lubrifiants (2, 8) sont les composants basiques de la majorité des sauces de couchage. Idéalement ils doivent :

- améliorer les caractéristiques d'écoulement de la sauce;
- assurer un couchage plus lisse;
- améliorer l'aspect final de la couche;
- améliorer l'imprimabilité du papier;
- réduire la tendance au craquelage ou peluchage;
- réduire ou éliminer le poussierage à la supercalandre.

Ils sont utilisés généralement en petites quantités, variant de 1 à 2% pour les solides; ceci permet d'éviter certains effets indésirables comme la réduction de la vitesse de séchage. Beaucoup de lubrifiants peuvent avoir d'autres effets, comme une modification de viscosité, une amélioration de l'arrachage à sec et humide, une amélioration du frottement à sec, etc. Les produits chimiques utilisés comme lubrifiants sont :

- les savons solubles à l'eau;
- les savons insolubles;
- les huiles sulfatées ou sulfonées

- les esters;
- les émulsions paraffiniques;
- les dérivés d'amine.

Les savons solubles a l'eau sont produits à partir d'alcali très soluble et d'acide gras. Les bases utilisées sont normalement l'ammoniaque, la soude et le potassium sous forme d'hydroxyde. Les acides stéarique, palmitique, oléique et linoléique sont les plus communs. Les savons les plus employés sont les stéarates d'ammoniaque et de soude, ainsi que les oléates de potassium. Les stéarates de soude et d'ammoniaque sont susceptibles de modifier la viscosité des sauces.

Les savons insolubles sont formés par la réaction d'alcali métallique de basse solubilité avec un acide gras ou un savon soluble. Les bases utilisées sont normalement le calcium, le fer, le magnésium, l'aluminium, le lithium et le manganèse. Les acides sont les mêmes que pour les savons solubles. En raison de son coût et de ses propriétés, le stéarate de calcium est le savon insoluble le plus employé. Cependant, il est insoluble dans l'eau, le rendant difficile à disperser. Afin de le rendre plus soluble, des émulsifiants sont généralement ajoutés, risquant ainsi de provoquer des problèmes de mousse. Il est cependant très efficace pour contrôler la poussière aux calendres.

Les huiles sulfatées ou sulfonées sont généralement produites en faisant réagir un acide gras non saturé, ou un ester, avec de l'acide sulfurique. Ces produits abaissent la viscosité des sauces à base de protéine et de latex.

Les esters sont fabriqués en faisant réagir des acides gras ou des glucides gras en présence de polyéthylène glycol ou d'oxyde d'éthylène. Leurs principales fonctions sont celles d'agent plastifiant et d'agent de résistance aux plis.

Les émulsions paraffiniques peuvent avoir des charges anioniques, pronioniques ou cationiques. Elles sont surtout utilisées dans les presses encolleuses et dans les boîtes d'eau des calandres.

Les dérivés d'amines sont des produits formés par l'éthylènediamine, le diéthylènetriamine ou le triéthylènetétramine avec des acides gras. Leurs propriétés sont surtout au niveau du lustre; ils affectent peu le dépoussiérage.

2.4.2.6.5- Les préservatifs (2)

La détérioration des formulations et des composants lors du couchage représente un problème sérieux pour l'industrie du papier. Elle peut occasionner une réduction de la viscosité, une altération du pH, un développement d'odeurs indésirables et un changement de la couleur du système. Les sauces de couchage possèdent d'une façon générale, des composants organiques susceptibles d'être attaquées par des champignons et des bactéries. L'attaque de micro-organismes peut être contrôlée physiquement ou chimiquement.

Le contrôle physique est obtenu par le lavage des équipements avec de l'eau chaude, contenant un détergent ou un dispersant, et un raclage des surfaces avec des brosses appropriées. Un bon contrôle de la température et du pH peut minimiser l'action microbienne.

Le contrôle chimique consiste en l'incorporation de préservatifs au système. Les produits les plus courants sont:

- composés organosulfurés;
- organohalogénés;
- composés à caractère phénolique et leurs sels;
- composés quaternaires d'ammonium;
- sels inorganiques;

- composés organomercureux.

Les préservatifs chimiques (2) doivent être utilisés avec un contrôle rigoureux. Sans ce contrôle, ils peuvent induire un changement de couleur, une formation d'odeur, une altération à la stabilité de l'émulsion et à la stabilité physique de la formulation et de ses composants, en plus de produire des effets toxiques.

2.4.2.6.6- Les colorants

Les colorants sont utilisés lors du couchage pour modifier la couleur du papier. Certains produits sont utilisés pour accroître le degré de blancheur; ces colorants absorbent les rayons ultraviolets et les réfléchissent dans le spectre visible. Une vaste gamme de colorants existe sur le marché pour obtenir l'effet désiré.

2.4.2.6.7- Les insolubilisants

Lorsque le papier couché est imprimé en utilisant un procédé lithographique ou offset, il entre en contact avec de l'eau. Si l'adhésif est soluble à l'eau, la couche se ramollit et l'encre se soulève. Le rôle des insolubilisants est de rendre cette couche insoluble à l'eau.

Les agents liants ne se rendent pas tous facilement insolubles. Ainsi, l'amidon et ses dérivés seront très difficiles à insolubiliser; alors que ça sera plus facile pour la caséine et la protéine de soya. La facilité d'insolubilisation s'accroît graduellement pour le méthylcellulose, l'alcool polyvinylique, le carboxyéthylcellulose et le latex. Il y a trois façons d'améliorer la résistance à l'eau, soit :

- Produire une couche par réaction chimique qui est insoluble ou moins sensible à l'eau:
 - a) en ajoutant des sels métalliques qui formeront des

complexes avec l'amidon et le rendront moins soluble;

b) en produisant des liens interpolymères à l'aide d'aldéhydes ou de résines amines formaldéhydes;

- Incorporer un autre liant moins sensible à l'eau (latex ou polymère);
- Ajouter des matières hydrofuges telles que des cires ou des sels métalliques.

Les principaux insolubilisants utilisés appartiennent à quatre groupes :

- formaldéhyde;
- glyoxal;
- résines amines (mélamine et urée formaldéhyde);
- sels métalliques.

La formaldéhyde est un insolubilisant qui est efficace avec les protéines. Cependant, elle est de moins en moins utilisée, en raison de l'existence de dérivés, tels l'urée formaldéhyde et la mélamine, et de son caractère toxique.

Le glyoxal est un dialdéhyde (OHC-CHO) qui est très instable sous sa forme monomérique. On le retrouve sous la forme dimérique, trimérique etc. En phase aqueuse, le glyoxal est très acide, et s'hydrolyse pour former un acide glycolique. Le glyoxal est un bon insolubilisant pour les protéines, les alcools polyvinyliques et l'amidon. Il améliore la résistance humide à la pénétration d'eau. Le glyoxal est surtout employé dans lors de couchages utilisant l'amidon ou un mélange amidon-latex. Les avantages d'utiliser le glyoxal au lieu d'autres insolubilisants sont :

- une insolubilisation rapide de la couche à basse température;

- aucune odeur de formaldéhyde;
- facilité d'entreposage.

Les désavantages sont :

- sensibilité à pH élevé (9);
- épaississement de la couche sous certaines conditions;
- limitation dans l'utilisation de pigments alcalins.

Le glyoxal devrait normalement être employé à un pH entre 7,0 et 7,5. Le pH peut être ajusté avec de l'ammoniaque jusqu'à 8,0 et à 9,5 avec de la soude caustique.

Afin d'obtenir une insolubilisation maximum, le glyoxal doit être ajouté avant la cuisson de l'amidon. Cependant, les produits que l'on doit ajouter par la suite sont difficilement miscibles. Pour cette raison, il est fréquent de l'ajouter en dernier.

Les résines aminées sont des produits de condensation de la formaldéhyde avec des amides polyfonctionnels comme l'urée et la mélamine. Il est possible d'obtenir différentes sortes de résines à partir des produits de base.

Le temps de durcissement de la couche avec ces résines est plus lent qu'avec le glyoxal, même lorsque des catalyseurs comme le chlorure d'ammonium ou le sulfate d'ammonium sont ajoutés pour accroître la vitesse de réaction. De plus, des odeurs de formaldéhyde peuvent se dégager.

L'avantage de ce genre de résine, surtout la mélamine est le fait qu'il peut produire des liens avec les latex carboxylés et ainsi accroître l'insolubilisation à long terme.

Les sels métalliques sont employés avec l'amidon. Ils ne sont pas très en demande au niveau des sauces de couchage.

3- EXPÉRIMENTATION

3.1- Matériel utilisé

Les produits utilisés au cours de cette étude sont énumérés au tableau 3.1. Ces produits, de provenance brésilienne, sont disponibles sur le marché.

3.2- Description générale des méthodes

Au cours de l'expérimentation, les méthodes standard d'analyses suivantes ont été utilisées afin de vérifier certaines caractéristiques des pigments et du papier.

| Méthode | | code |
|---------------|---|--|
| Papier couché | conditionné grammage blancheur opacité Brillance spéculaire rugosité print surf rigidité spécifique résistance à l'arrachage absorption d'huile (IGT) Absorption d'encre K&N | NBR 6740-1981 NBR 5981-1980 ISO 2470-1977 ISO 2471-1977 APPI T480 OM-78 ANNEXE 1 Merckblatt V/21-1970 SO 3782-1980 GT W-24 BR 7154-1982 |
| Pigment | Humidité Viscosité pH | ABTCP NF 15/77 TAPPI T648 OM-81 ABTCP NF 16/77 |

3.2.1- Évaluation des pigments

Les essais ont été effectués en utilisant cinq pigments différents. Parmi ceux-ci on retrouve : quatre carbonates de calcium, dont trois de type précipité et un de type naturel, et une glaise de type kaolin. Les caractéristiques de ces pigments ont été déterminées à l'aide des tests énumérés ci-après.

Tableau 3.1 Composants de la sauce de couchage

| TYPE | CODE | NATURE CHIMIQUE |
|-----------------------------|-------------|---|
| PIGMENTS | K | Silicate d'aluminium hydraté (Kaolin) |
| | P1 | Carbonate de calcium précipité |
| | P2 | Carbonate de calcium précipité |
| | P3 | Carbonate de calcium précipité |
| | N1 | Carbonate de calcium naturel |
| ADDITIFS | | |
| Dispersant | | Polyacrylate de sodium |
| Antimousse | | Hydrocarbure tensioactif non ionique, dérivé de la silice |
| Insolubilisant | | Résine de mélamine-formaldéhyde |
| Agent blancheur fluorescent | | Dérivé de l'acide diamine-stilbène-disulfonique |
| Lubrifiant | | Stéarate de calcium |
| LIANT | | Latex de styrène-butadiène carboxylé |
| CO-LIANT | | Copolymère d'esters acrylique |
| PAPIER | | Papier support 80 g/m ² |

a) Humidité.

Le degré d'humidité des pigments est obtenu en déterminant la perte de poids en eau qui survient lorsqu'on place un échantillon dans une étuve à $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ et ce, jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

b) Résidu sur tamis de 325 mesh

Les pigments, placés sur un tamis de 325 mesh, sont lavés avec un jet d'eau et la partie retenue par le tamis est séchée et pesée. Le résultat est exprimé sous forme de pourcentage de résidu par rapport au poids initial.

c) Courbe de dispersion

Les courbes de dispersion sont obtenues en observant, à la température ambiante, la variation de viscosité d'une suspension de pigment en fonction de la quantité d'agent dispersant ajoutée à celle-ci. Les suspensions aqueuses sont préparées à une viscosité prédéterminée et leur teneur en solide est fixée à $71 \pm 1\%$. Les essais, utilisant les suspensions de carbonates de calcium, sont réalisés sans effectuer d'ajustement du pH. Toutefois, les essais avec la Kaolin nécessitent un ajustement du pH à une valeur d'environ 8.5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (2N). La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, modèle RVF-100, à une rotation de 20 rpm.

d) Analyse de la granulométrie

L'analyse de la granulométrie des pigments est réalisée à l'aide de l'appareil SEDIGRAPH. Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur l'absorption d'un rayonnement X par une particule possédant la même densité. Par conséquent, la densité des rayons X qui traversent une suspension de poudre sera inversement proportionnelle à la concentration de particules ayant une densité similaire.

e) Pouvoir abrasif

Le pouvoir abrasif des pigments est déterminé en utilisant un appareil EINLEHNER AT-1000. Celui-ci mesure l'abrasion produite par un type de pigment sur une toile de bronze. Le résultat est exprimé en $\text{g/m}^2/\text{min}$.

f) Blancheur ISO et jaunissement

Le niveau de blancheur des pigments est mesuré à l'aide d'un appareil Elrepho en utilisant le filtre 8 (457 nm). La préparation des échantillons consiste à placer le matériel dans une étuve à 105°C pour une période de quatre heures et, par la suite, de le pulvériser dans un appareil désintégrateur (moulin à café, Krups type 208, 110V, 130W) durant cinq minutes. Le matériel pulvérisé est alors séché à nouveau, à l'étuve, pour une durée minimale d'une heure, avant d'être formé en pastilles, à l'aide d'une presse à poudre, selon les spécifications de la norme TAPPI T534 pm-76. Les mesures de blancheur sont effectuées sur ces pastilles.

De plus, ces pastilles permettent de mesurer le jaunissement des pigments. Cette valeur est déterminée en mesurant la différence entre les valeurs de réflectance obtenues avec les filtres 10 (570 nm) et 8 (457 nm) de l'appareil Elrepho.

g) Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique utilisé pour cette étude est un Cambridge, modèle Stéréoscan S-180 (39). Étant donné que le matériel étudié n'est pas conducteur d'électricité, l'échantillon, mis sur un porte-échantillon du microscope électronique à balayage, est recouvert d'un film d'or à l'aide d'un appareil de déposition par "Sputtering" (Edwards-S-150).

Lorsque l'on étudie des pigments en suspension, on en dépose quelques gouttes sur le porte-échantillon et on attend qu'elles sèchent avant d'être métallisées.

3.2.2- Évaluation des liants, des coliants et des additifs

Pour ces produits, seules les mesures d'humidité et de pH ont été effectuées.

3.2.3- Détermination de la quantité optimale de dispersant pour les mélanges de pigments

La quantité optimale de dispersant pour chacun des mélanges kaolin/carbonate est déterminée en fonction de la courbe de dispersion, selon la méthode décrite à la section 3.2.1.

Pour ces essais nous avons utilisé les mélanges arbitraires suivants de pigments:

| Kaolin (%) | Carbonate (%) |
|------------|---------------|
| 100 | 0 |
| 85 | 15 |
| 70 | 30 |
| 50 | 50 |
| 0 | 100 |

Après l'analyse des résultats obtenus grâce aux tests énumérés aux sections 3.2.1 et 3.2.3, trois types de carbonate de calcium ont été choisis pour les étapes suivantes; un naturel et deux précipités.

3.2.4- Couchage du papier

Lors du couchage du papier, on distingue quatre phases : la préparation de la sauce, son évaluation, son application sur le papier et la caractérisation du papier couché.

3.2.4.1- Préparation de la sauce

Pour la préparation des sauces, on emploie le disperseur de marque Dispermix DL de Oliver & Batlle SA.

La composition de la sauce a été déterminée suite à l'analyse de travaux antérieurs et à des consultations faites auprès de fournisseurs de matières premières pour le couchage du papier. La sauce se compose comme suit :

| | |
|--------------------------------|------------------------|
| Teneur en solides | (65 ± 1)% |
| pH | (8,7 ± 0,1) |
| Composants fixes | |
| Liant | 12 parties* |
| Coliant | 1 partie* |
| Dispersant | - , ** |
| Antimoussant | 1 partie* |
| Insolubilisant | 1 partie* |
| Agent blanchissant fluorescent | 0,5 partie* |
| Lubrifiant | 1% sur la masse totale |

Composants variables

Pigments

P1, P2 - Carbonate de calcium précipité

N1 - Carbonate de calcium naturel

K - Kaolin

Rapport kaolin/carbonate:

Parties de kaolin/parties de carbonate

100/0
85/15
70/30
50/50

* Partie relative à 100 parties de pigments

** La quantité de dispersant est déterminée pour chaque mélange kaolin/carbonate. Cette valeur a été déterminée avec des dispersions de mélanges (item 3.2.3).

Il est à noter que les quantités indiquées correspondent à la masse sèche de chaque composant incorporé, à l'exception du colorant blanc, dont la valeur correspond à la masse humide. L'antimoussant a été considéré à une teneur en solides de 100%. Un exemple de composition d'une sauce se retrouve à l'annexe I.

L'élaboration de la sauce débute en préparant une dispersion avec le mélange kaolin/carbonate, le dispersant et l'antimoussant y sont ajoutés et ce, en ajustant le pH à 8,0. Le mélange est agité à une vitesse de 3,000 rpm, pendant 30 minutes. Par la suite, le liant, le coliant et les additifs

sont ajoutés, tout en ajustant le pH de la sauce à $8,7 \pm 0,1$ par l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2N. L'agitation se poursuit durant 20 minutes, à la même vitesse.

Quatre essais ont été réalisés pour chaque rapport kaolin/carbonate pour un total de 40 essais (36 ont été obtenus par la combinaison des 3 niveaux du facteur "type de carbonate" et des 3 niveaux du facteur "quantité de carbonate" et les 4 derniers essais correspondent aux répétitions sans addition de carbonate). L'ordre de réalisation de ces 40 essais a été totalement aléatoire de façon à éviter des erreurs systématiques.

3.2.4.2- Évaluation de la sauce

Les analyses suivantes ont été effectuées sur chacune des sauces préparées:

a) Teneur en solides

La teneur en solide est déterminée par le séchage de la sauce à une température de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, jusqu'à l'obtention d'un poids constant. La teneur en solides doit être d'environ 65%.

b) Viscosité

La mesure faite avec le viscosimètre Brookfield modèle RVF 100 à une rotation de 100 rpm.

c) Caractéristiques rhéologiques

Le viscosimètre de haut cisaillement, Hercules Hi-Shear Viscosimeter de "Kaltec Scientific Instrument Inc.", a été utilisé pour obtenir une approximation des caractéristiques rhéologiques des sauces.

Cet équipement fournit un rhéogramme de chaque sauce de couchage. L'analyse de ce rhéogramme donne une idée du comportement d'une sauce lorsque qu'elle est soumise à l'action d'un haut taux de cisaillement. Le comportement peut être du type Newtonien, plastique, pseudoplastique, dilatant, thixotropique ou rhéopectique.

Lors des tests, la rotation du viscosimètre a atteint un niveau 4,400 rpm, et le "bob" FF a eu des taux de cisaillement jusqu'à $0,92 \times 10^5 \text{s}^{-1}$. On peut atteindre des taux de cisaillement de l'ordre de $1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ avec un équipement industriel d'application de sauce du type lame.

d) Pouvoir de rétention d'eau

Le pouvoir de rétention d'eau est le temps requis pour que l'eau contenue dans une sauce de couchage pénètre dans un papier servant de référence. La méthode est basée sur le test de S.D. Warren (40). L'équipement employé a été monté par le groupe de cellulose et papier de l'IPT.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer le temps nécessaire pour que l'eau, liée à la sauce, passe au papier de référence et forme un circuit électrique.

Les valeurs sont seulement comparatives, et se restreignent à l'équipement et aux conditions utilisés. Les valeurs obtenues permettent une évaluation comparative des sauces étudiées avec le même équipement, les mêmes conditions et le même papier.

3.2.4.3- Application des sauces sur le papier

Pour coucher le papier, on a employé un "Helicoater" de "Oliver & Battle S.A.", à une vitesse de 400 m/min. La lame a été réglée pour former une couche de sauce de $16 (\pm 4) \text{g/m}^2$.

Les papiers couchés ont été chauffés à $105 \pm 3^\circ\text{C}$ dans une étuve pendant une minute, et calandrés selon les conditions suivantes :

| | |
|--------------------|----------|
| pression linéaire | 98 N/mm |
| température | ambiante |
| nombre de passages | trois |

3.2.4.4- Caractérisation des propriétés physiques de la surface des papiers couchés

Après le calandrage, les papiers couchés ont été pré-conditionnés à un taux d'humidité relative de $25 \pm 5 \%$ et

conditionnés. Par la suite, les propriétés papetières ont été évaluées à une humidité relative de $65 \pm 2 \%$ et à une température de $20 \pm 1 ^\circ\text{C}$. Les propriétés suivantes ont été mesurées :

- Grammage;
- Blancheur ISO;
- Jaunissement;
- Opacité;
- Brillance Spéculaire à 75° ;
- Rugosité Print Surf;
- Rigidité Spécifique (Lhomargy);
- Résistance à l'arrachage sec, IGT;
- Absorption d'huile, IGT;
- Absorption d'encre K&N;
- Coefficient de transfert d'encre.

3.2.5- Augmentation de teneur en solides de la sauce de couchage

Le meilleur mélange kaolin/carbonate de calcium, selon les caractéristiques des sauces et papiers couchés, a été utilisé pour vérifier l'effet de l'augmentation de la teneur en solides des sauces. Le but était de tenter d'obtenir la plus haute teneur en solides possible pour les étapes de préparation et d'application de la sauce.

La préparation, l'évaluation et l'application de la sauce, ainsi que l'évaluation du papier couché et calandré ont été faites tel que décrit à la section 3.2.4.

4- RÉSULTATS OBTENUS

4.1- Caractéristiques des pigments

Le tableau 4.1 indique quelques valeurs obtenues lors de l'analyse des pigments.

Tableau 4.1 Caractéristiques des pigments

| | kaolin | PIGMENTS | | | |
|---|--------|----------|-------|-------|-------|
| | | P1 | P2 | P3 | N1 |
| Aluminium (% de Al_2O_3) | 38,5 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,15 |
| Fer (% de Fe_2O_3) | 1,84 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,03 |
| Calcium (% de CaO) | 0,05 | 55,4 | 55,0 | 55,0 | 50,5 |
| Magnésium (% de MgO) | 0,06 | 0,07 | 0,15 | 0,12 | 3,2 |
| pH | 5,1 | 9,1 | 9,4 | 9,3 | 9,1 |
| Humidité (%) | 0,64 | 0,38 | 0,26 | 0,30 | 34,1 |
| Blancheur-ISO (%) | 87,2 | 97,5 | 97,3 | 97,6 | 93,8 |
| Jaunissement (%) | 5,4 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 1,0 |
| Rétention sur tamis de 325 mesh (%) | 0,02 | 0,04 | 0,003 | 0,06 | 0,007 |
| Pouvoir abrasif (g/m ² /100 min) | 4,8 | 44,9 | 4,9 | 66,7 | 43,4 |

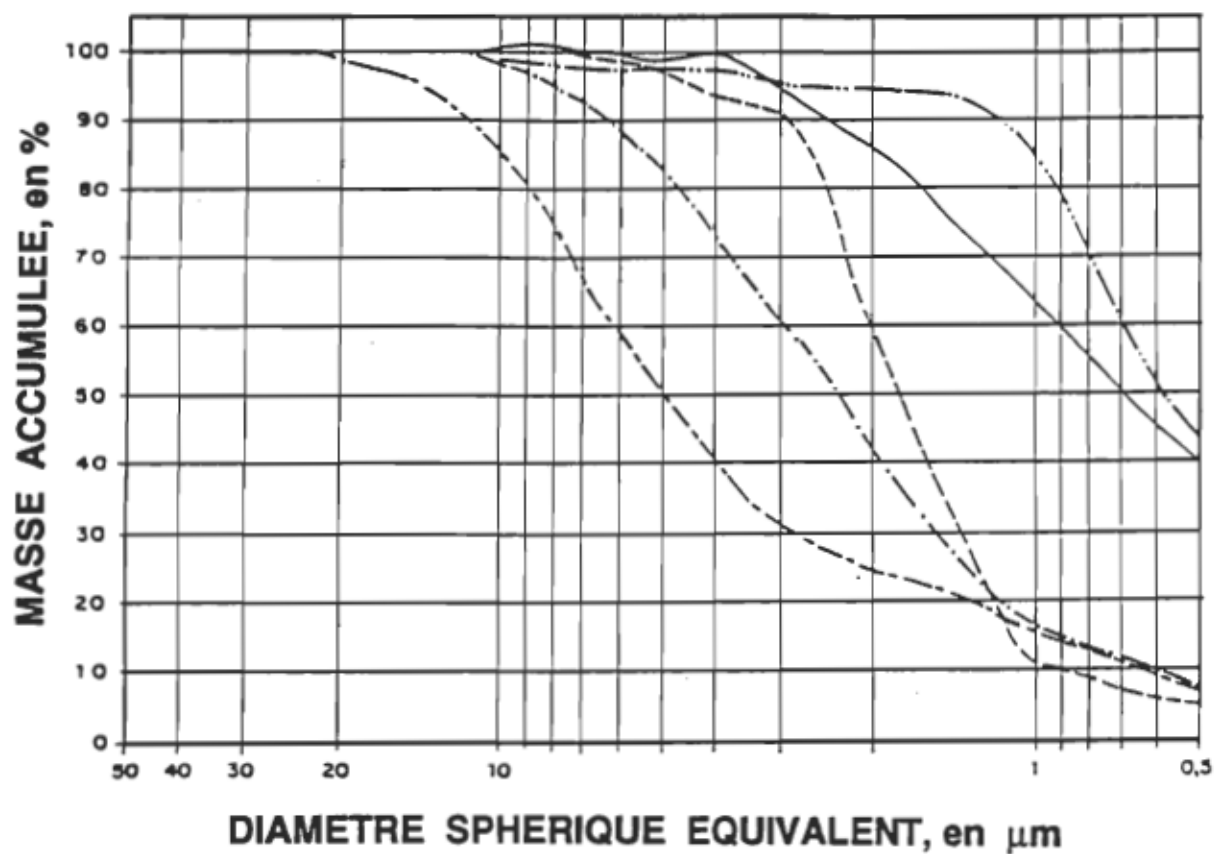
L'analyse qualitative des carbonates de calcium, faite par spectrométrie fluorescente de rayons-X et par spectrographie d'émission, a révélé la présence de divers éléments, énumérés au tableau 4.2.

Tableau 4.2 Analyse qualitative des carbonates de calcium

| SYMBOLE | ÉLÉMENT PRÉPONDÉRANT | ÉLÉMENTS SECONDAIRES |
|---------|-------------------------|--|
| P1 | calcium | Magnésium, strontium, silicium, fer, aluminium, cuivre, manganèse, soufre et chlore. |
| P2 | calcium | Magnésium, strontium, fer, silicium, manganèse, cuivre, soufre et chlore. |
| P3 | calcium | Magnésium, strontium, silicium, fer, aluminium, cuivre, manganèse et soufre. |
| N1 | calcium | Sodium, manganèse, aluminium, fer, titane, cuivre, potassium, chlore, soufre, strontium et baryum. |

La figure 4.1 montre l'analyse de la granulométrie des pigments par la méthode du rayon-X, à l'aide de l'équipement "Sedigraph".

Les figures 4.2 à 4.5 montrent la variation de la viscosité des dispersions aqueuses de pigments en fonction de la quantité de dispersant, où A, B et C représentent les essais effectuées. Le carbonate de calcium naturel, N1, a été utilisé à l'état de dispersion dans l'eau. Sa viscosité, déterminée par l'équipement Brookfield, est de 142 mPa.s.



LÉGENDE

| | |
|-------------|--------|
| — · — · — · | P1 |
| — — — — — | P2 |
| — · — · — · | P3 |
| — — — — — | N1 |
| — · — · — · | KAOLIN |

Figure 4.1 Granulométrie des pigments

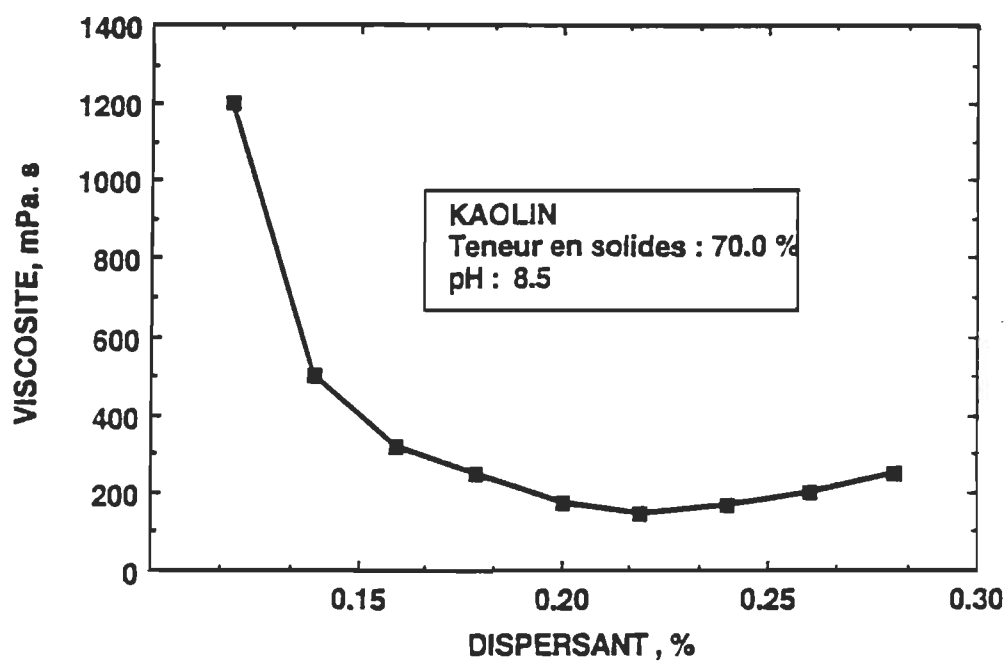


Figure 4.2 Dispersion du kaolin

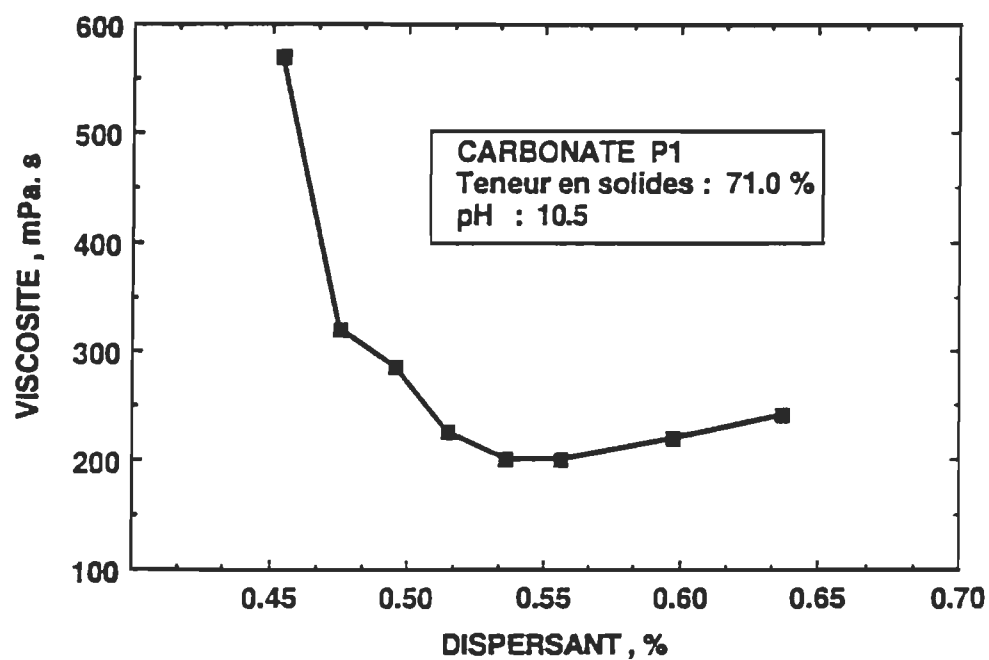


Figure 4.3 Dispersion du carbonate P1

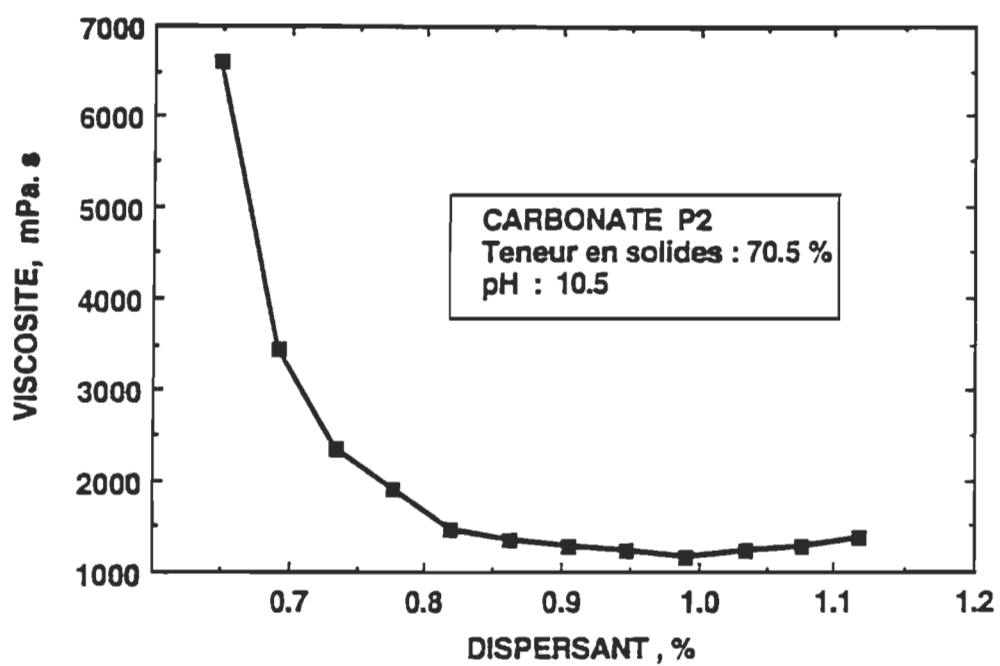


Figure 4.4 Dispersion du carbonate P2

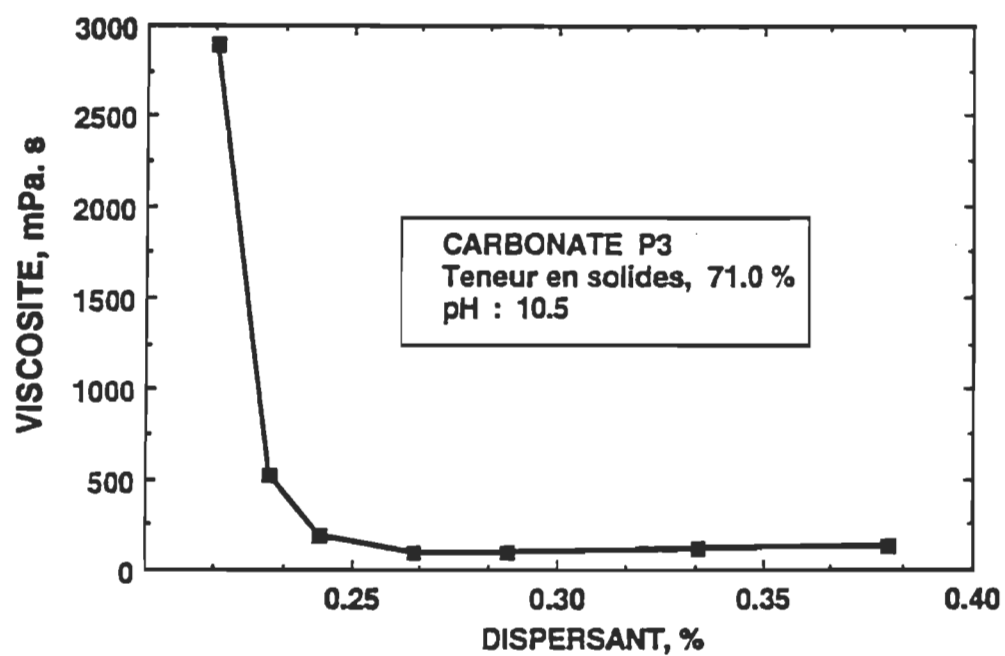


Figure 4.5 Dispersion du carbonate P3

4.2- Caractéristiques des liants, coliants et additifs

Le tableau 4.3 présente des données d'humidité et de pH pour les produits employés dans cette étude.

4.3- Caractéristiques du papier support

Le tableau 4.4 fournit les caractéristiques physiques du papier support.

Tableau 4.3 : Caractéristiques du liant, du collant et des additifs

| COMPOSANTES | HUMIDITE, (%) | pH |
|----------------------------------|---------------|------|
| Liant | 50.2 | 5.7 |
| Coliant | 74.8 | 6.2 |
| Additifs | | |
| . Dispersant | 55.7 | 9.1 |
| . Agent blanchissant fluorescent | 60.2 | 10.2 |
| . Lubrifiant | 52.4 | 9.3 |
| . Insolubilisant | 48.8 | 7.6 |

Tableau 4.4 : Caractéristiques du papier support

| | |
|---|------|
| Grammage, (g/m ²) | 81.0 |
| Blancheur - ISO, (%) | 85.6 |
| Jaunissement, (%) | 1.5 |
| Opacité, (%) | 85.7 |
| Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 8.0 |
| Rugosité Print Surf, (um) | 7.18 |
| Rigidité spécifique, (N.mm) | 0.39 |
| Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 50 |
| Absorption d'huile, IGT, dimension de tache, (mm) | |
| lecture immédiate | 30 |
| lecture après 24 h | 44 |
| Absorption d'encre K&N, (%) | 62.6 |
| Coefficient de transfert d'encre, (%) | 30.1 |

4.4- Optimisation de la concentration de dispersant dans les mélanges de pigments

Les figures 4.6 à 4.9 montrent les variations de la viscosité des dispersions aqueuses des différents mélanges de pigments en fonction de la quantité de dispersant, où A, B et C représentent les répétitions réalisées. Ces tableaux montrent aussi la valeur de la teneur en solides et le pH trouvés pour la dispersion finale de chaque mélange.

Ces essais permettent d'identifier la quantité optimale de dispersant pour chaque mélange kaolin/carbonate. Le tableau 4.5 indique la quantité optimale de dispersant pour obtenir le point minimum de viscosité dans la dispersion des mélanges kaolin/carbonate.

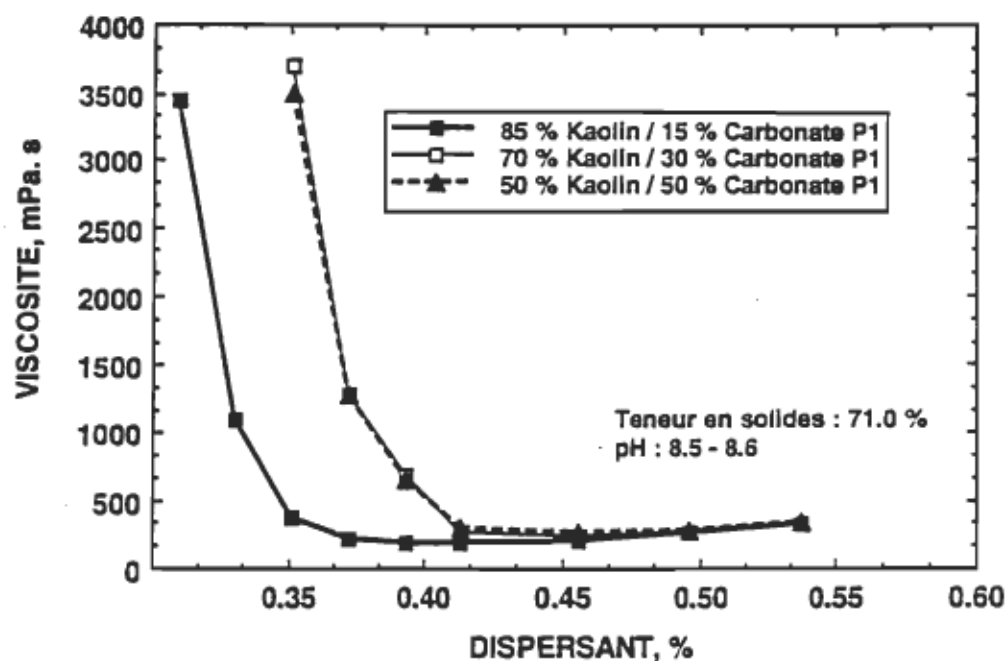


Figure 4.6 Courbe de dispersion kaolin/carbonate P1

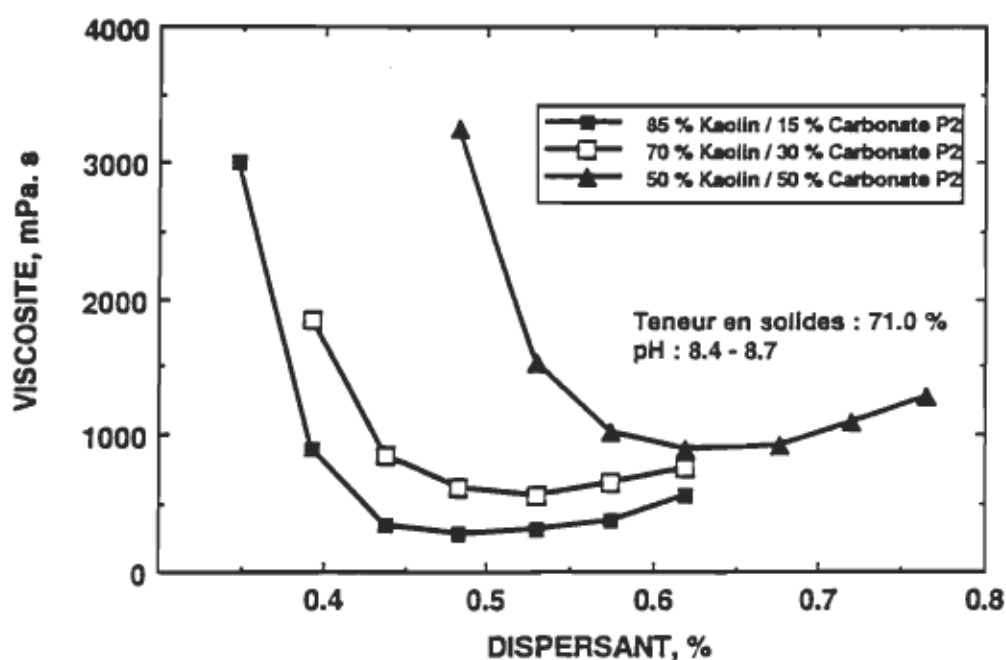


Figure 4.7 Courbe de dispersion kaolin/carbonate P2

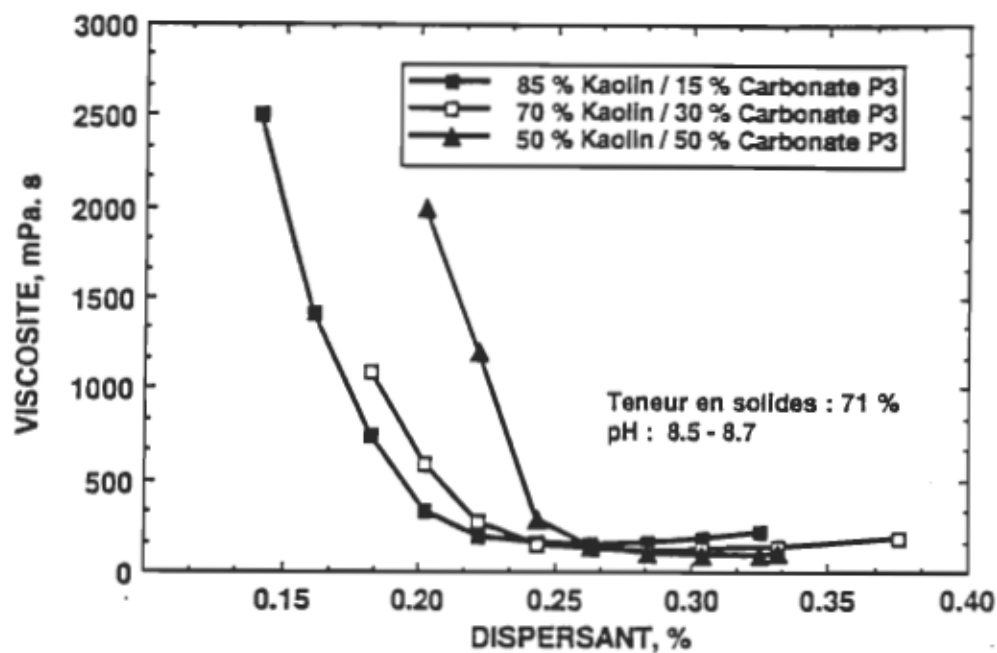


Figure 4.8 Courbe de dispersion kaolin/carbonate P3

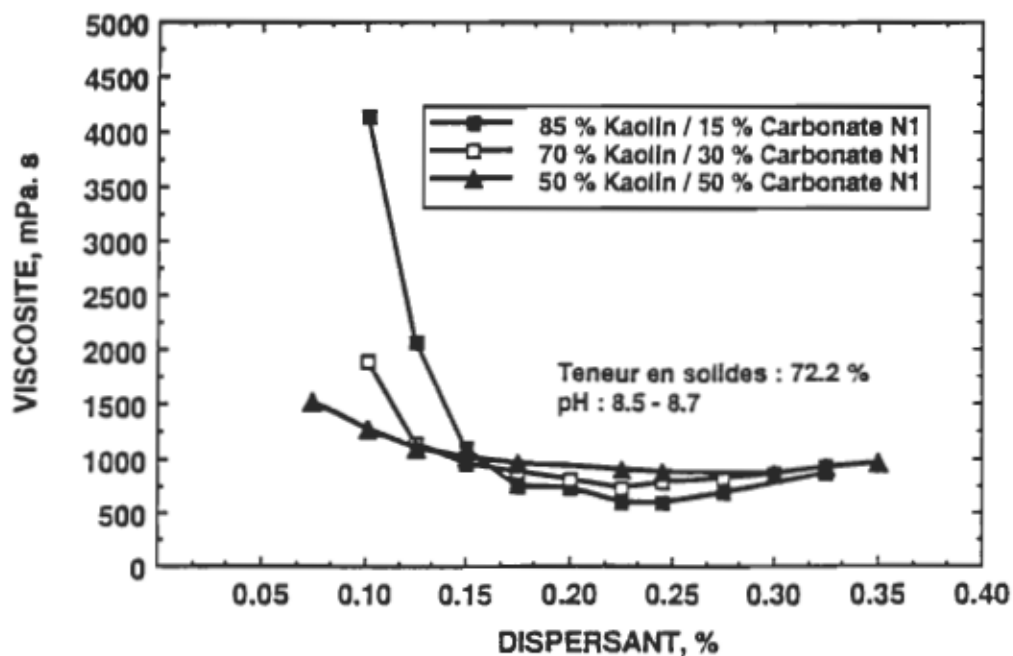


Figure 4.9 Courbe de dispersion kaolin/carbonate N1

Tableau 4.5 Quantité optimale de dispersant

| Rapport kaolin/carbonate en masse | Pigments | | | | |
|---|----------|------|------|------|------|
| | kaolin | P1 | P2 | P3 | N1 |
| 100/0 | 0,22 | - | - | - | - |
| 85/15 | - | 0,42 | 0,42 | 0,27 | 0,22 |
| 70/30 | - | 0,45 | 0,45 | 0,31 | 0,22 |
| 50/50 | - | 0,47 | 0,63 | 0,31 | 0,30 |
| 0/100 | - | 0,54 | 1,02 | 0,28 | * |

* reçu sous forme dispersée

Ces valeurs ont été utilisées pour la préparation des sauces de couchage.

4.5- Caractéristiques des sauces et des papiers couchés

Les données obtenues pour les sauces de couchage ainsi que pour le papier couché et calandré sont présentées aux tableaux 4.6 à 4.8. Au tableau 4.9, on trouve quelques caractéristiques d'un papier couché commercial. Ces données sont fournies à titre de comparaison.

Tableau 4.6 : Caractéristiques des saucés avec le carbonate P1

| | | RELATION KAOLIN/CARBONATE | | | |
|----------------------------|--|---------------------------|-------|-------|-------|
| CARACTERISTIQUE | | 100/0 | 85/15 | 70/30 | 50/50 |
| S A U C E | pH | 8.8 | 8.7 | 8.8 | 8.7 |
| | Teneur en solides, (%) | 64.0 | 64.5 | 65.0 | 65.1 |
| | Viscosité Brookfield, (mPa.s) | 1250 | 1200 | 1155 | 1025 |
| | Pouvoir de rétention d'eau, (secondes) | 32 | 28 | 25 | 22 |
| P A P I E R | Grammage du couchage, (g/m ²) | 13.5 | 13.4 | 15.6 | 15.0 |
| | Blancheur, (%) | 82.6 | 83.5 | 84.2 | 86.2 |
| | Jaunissement, (%) | 3.1 | 2.4 | 2.3 | 1.2 |
| | Opacité, (%) | 91.4 | 91.0 | 91.3 | 90.6 |
| | Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 63.0 | 58.2 | 54.7 | 35.9 |
| | Rugosité Print Surf, (um) | 1.88 | 2.01 | 2.08 | 2.29 |
| | Rigidité spécifique, (N.mm) | 0.99 | 1.10 | 0.88 | 0.85 |
| | Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 26 | 29 | 33 | 42 |
| | Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 132 | 128 | 129 | 122 |
| | Absorption d'encre K&N, (%) | 21.8 | 23.5 | 24.7 | 27.7 |
| | Coefficient de transfert d'encre, (%) | 43.9 | 43.5 | 44.4 | 45.6 |

Tableau 4.7 : Caractéristiques des sauces avec le carbonate P2

| | | RELATION KAOLIN/CARBONATE | | | |
|----------------------------|--|---------------------------|-------|-------|-------|
| CARACTERISTIQUE | | 100/0 | 85/15 | 70/30 | 50/50 |
| S A U C E | pH | 8.8 | 8.7 | 8.8 | 8.8 |
| | Teneur en solides, (%) | 64.0 | 64.3 | 65.2 | 64.8 |
| | Viscosité Brookfield, (mPa.s) | 1250 | 1285 | 1435 | 1400 |
| | Pouvoir de rétention d'eau, (secondes) | 32 | 31 | 29 | 22 |
| P A P I E R | Grammage du couchage, (g/m ²) | 13.5 | 15.8 | 15.6 | 17.1 |
| | Blancheur, (%) | 82.6 | 83.3 | 84.5 | 86.1 |
| | Jaunissement, (%) | 3.1 | 2.7 | 2.1 | 1.7 |
| | Opacité, (%) | 91.4 | 91.3 | 91.5 | 91.5 |
| | Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 63.0 | 65.8 | 58.0 | 50.6 |
| | Rugosité Print Surf, (um) | 1.88 | 1.63 | 1.66 | 1.69 |
| | Rigidité spécifique, (N.mm) | 0.99 | 0.99 | 0.89 | 0.91 |
| | Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 26 | 26 | 32 | 39 |
| | Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 132 | 133 | 132 | 129 |
| | Absorption d'encre K&N, (%) | 21.8 | 23.4 | 26.1 | 29.1 |
| | Coefficient de transfert d'encre, (%) | 43.9 | 43.2 | 44.8 | 46.4 |

Tableau 4.8 : Caractéristiques des sauces avec le carbonate N1

| | | RELATION KAOLIN/CARBONATE | | | |
|----------------------------|--|---------------------------|-------|-------|-------|
| CARACTERISTIQUE | | 100/0 | 85/15 | 70/30 | 50/50 |
| S A U C E | pH | 8.8 | 8.8 | 8.8 | 8.8 |
| | Teneur en solides, (%) | 64.0 | 64.2 | 64.2 | 64.3 |
| | Viscosité Brookfield, (mPa.s) | 1250 | 1485 | 1415 | 1350 |
| | Pouvoir de rétention d'eau, (secondes) | 32 | 34 | 35 | 35 |
| P A P I E R | Grammage du couchage, (g/m ²) | 13.5 | 15.0 | 13.4 | 13.3 |
| | Blancheur, (%) | 82.6 | 83.6 | 85.1 | 86.0 |
| | Jaunissement, (%) | 3.1 | 2.1 | 1.0 | 0.3 |
| | Opacité, (%) | 91.4 | 91.3 | 90.7 | 90.3 |
| | Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 63.0 | 65.2 | 56.2 | 47.1 |
| | Rugosité Print Surf, (um) | 1.88 | 1.80 | 1.98 | 2.35 |
| | Rigidité spécifique, (N.mm) | 0.99 | 1.28 | 1.40 | 1.45 |
| | Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 26 | 27 | 30 | 37 |
| | Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 132 | 152 | 141 | 135 |
| | Absorption d'encre K&N, (%) | 21.8 | 20.8 | 20.2 | 20.9 |
| | Coefficient de transfert d'encre, (%) | 43.9 | 50.8 | 50.9 | 51.7 |

Tableau 4.9 : Caractéristiques de papiers couchés en vente sur le marché brésilien

| Caractéristique | A | B | C | D | Valeur sur le marché |
|--|------|------|------|------|----------------------|
| Grammage du couchage, (g/m ²) | 86,1 | 97,3 | 92,7 | 92,9 | — |
| Blancheur, (%) | 77,6 | 86,1 | 75,9 | 84,1 | > 78 |
| Opacité, (%) | 93,4 | 93,0 | 94,9 | 92,4 | > 93,0 |
| Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 65,3 | 61,9 | 71,7 | 59,5 | 60 à 70 |
| Rugosité Print Surf, (um) | 1,90 | 1,45 | 1,16 | 1,50 | < 2,5 |
| Rigidité spécifique, (N.mm) | 0,28 | — | — | — | — |
| Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 138 | 124 | 129 | 135 | 125 à 145 |
| Absorption d'encre K&N, (%) | 20,0 | 24,1 | 20,9 | 27,9 | 15 à 25 |

4.6- Augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage

En accord avec les résultats obtenues, le pigment carbonate P2 a été choisi dans un mélange de 85/15 (kaolin/carbonate P2) comme étant le plus indiqué pour les essais d'augmentation de la teneur en solides.

A titre de comparaison, des essais ont été effectués à une teneur en solides de 65%. A une teneur de 70,4% en solides, la préparation de la sauce a été possible, mais pas son application sur le papier en raison d'une série de défauts. Une sauce de 70,9% en solides a également été vérifiée, sans donner de résultats positifs, à cause de la haute dilatançe de la sauce. On a obtenu une bonne application avec une teneur en solides de 69,7%. Le tableau 4.10 montre ces résultats, tandis que le tableau 4.11 présente la moyenne relative de ceux-ci.

Tableau 4.10 : Augmentation de la teneur en solides

| CARACTERISTIQUE | | REPETITION | TENEUR EN SOLIDES, en % | | |
|---|-------------------------------|------------|-------------------------|------|------|
| | | | 64.4 | 70.4 | 69.7 |
| S A U C E P A P I E R | pH | 1 | 8.6 | 8.7 | 8.8 |
| | | 2 | 8.8 | 8.9 | 8.8 |
| | | 3 | 8.7 | - | 8.8 |
| | | 4 | 8.8 | - | 8.8 |
| | | 5 | 8.8 | - | - |
| | Teneur en solides, (%) | 1 | 64.4 | 70.3 | 69.8 |
| | | 2 | 64.6 | 70.4 | 69.7 |
| | | 3 | 64.2 | - | 69.7 |
| | | 4 | 64.1 | - | 69.7 |
| | | 5 | 64.9 | - | - |
| | Viscosité Brookfield, (mPa.s) | 1 | 1180 | 5000 | 4200 |
| | | 2 | 1220 | 4900 | 4250 |
| | | 3 | 1400 | - | 4200 |
| | | 4 | 1340 | - | 3800 |
| | | 5 | 1400 | - | - |
| | Rétention d'eau, (secondes) | 1 | - | - | - |
| | | 2 | - | - | - |
| | | 3 | - | - | 76 |
| | | 4 | 31 | - | 53 |
| | | 5 | - | - | - |
| Grammage du couchage, (g/m2) | 1 | 15.4 | - | 12.5 | |
| | 2 | 14.3 | - | 14.5 | |
| | 3 | 15.3 | - | 15.7 | |
| | 4 | 18.2 | - | 14.1 | |
| | 5 | 16.2 | - | - | |
| Blancheur, (%) | 1 | 82.5 | - | 82.1 | |
| | 2 | 83.1 | - | 82.7 | |
| | 3 | 83.8 | - | 82.4 | |
| | 4 | 83.7 | - | 82.6 | |
| | 5 | 82.6 | - | - | |
| Jaunissement, (%) | 1 | 3.1 | - | 3.0 | |
| | 2 | 2.9 | - | 2.6 | |
| | 3 | 2.4 | - | 3.6 | |
| | 4 | 2.4 | - | 3.0 | |
| | 5 | 2.7 | - | - | |
| Opacité, (%) | 1 | 90.9 | - | 90.3 | |
| | 2 | 91.0 | - | 90.7 | |
| | 3 | 91.7 | - | 91.3 | |
| | 4 | 91.7 | - | 91.0 | |
| | 5 | 91.6 | - | - | |

Tableau 4.10 : Augmentation de la teneur en solides (suite)

| | | TENEUR EN SOLIDES, en % | | | |
|----------------------------|--|-------------------------|------|------|------|
| CARACTERISTIQUE | | REPETITION | 64.4 | 70.4 | 69.7 |
| P A P I E R | Brillance spéculaire, (unités de brillance) | 1 | 66.6 | -- | 60.2 |
| | | 2 | 67.6 | -- | 63.1 |
| | | 3 | 63.2 | -- | 67.2 |
| | | 4 | 65.6 | -- | 63.9 |
| | | 5 | 68.2 | -- | -- |
| | Rugosité Print Surf, (um) | 1 | 1.68 | -- | 1.40 |
| | | 2 | 1.58 | -- | 1.25 |
| | | 3 | 1.68 | -- | 1.26 |
| | | 4 | 1.56 | -- | 1.37 |
| | | 5 | 1.40 | -- | -- |
| | Rigidité spécifique, (N.mm) | 1 | 0.96 | -- | 0.93 |
| | | 2 | 1.05 | -- | 0.70 |
| | | 3 | 1.03 | -- | 0.78 |
| | | 4 | 0.91 | -- | 0.85 |
| | | 5 | 0.78 | -- | -- |
| | Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 1 | 32 | -- | 23 |
| | | 2 | 26 | -- | 34 |
| | | 3 | 24 | -- | 24 |
| | | 4 | 23 | -- | 34 |
| | | 5 | 23 | -- | -- |
| | Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 1 | 130 | -- | 136 |
| | | 2 | 129 | -- | 144 |
| | | 3 | 132 | -- | 141 |
| | | 4 | 142 | -- | 147 |
| | | 5 | 143 | -- | -- |
| | Absorption d'encre K&N, (%) | 1 | 24.0 | -- | 18.1 |
| | | 2 | 24.5 | -- | 17.4 |
| | | 3 | 22.2 | -- | 20.4 |
| | | 4 | 22.8 | -- | 18.1 |
| | | 5 | 19.6 | -- | -- |
| | Coefficient de transfert d'encre, (%) | 1 | 41.8 | -- | 45.8 |
| | | 2 | 43.7 | -- | 42.5 |
| | | 3 | 41.8 | -- | 43.5 |
| | | 4 | 45.5 | -- | 42.3 |
| | | 5 | 41.2 | -- | -- |

Tableau 4.11 : Moyennes relatives à l'augmentation de la teneur en solides

| CARACTERISTIQUE | | TENEUR EN SOLIDES, en % | | |
|----------------------------|--|-------------------------|------|------|
| | | 64.4 | 70.4 | 69.7 |
| S A U C E | pH | 8.7 | 8.8 | 8.8 |
| | Teneur en solides, (%) | 64.4 | 70.4 | 69.7 |
| | Viscosité Brookfield, (mPa.s) | 1308 | 4950 | 4113 |
| | Pouvoir de rétention d'eau, (s) | 31 | — | 65 |
| P A P I E R | Grammage du couchage, (g/m ²) | 15.9 | — | 14.2 |
| | Blancheur, (%) | 83.1 | — | 82.5 |
| | Jaunissement, (%) | 2.7 | — | 3.1 |
| | Opacité, (%) | 91.4 | — | 90.8 |
| | Brillance spéculaire, en unités de brillance | 66.2 | — | 63.6 |
| | Rugosité Print Surf, (um) | 1.58 | — | 1.32 |
| | Rigidité spécifique, (N.mm) | 0.95 | — | 0.82 |
| | Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 26 | — | 29 |
| | Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 135 | — | 142 |
| | Absorption d'encre K&N, (%) | 22.6 | — | 18.5 |
| | Coefficient de transfert d'encre, (%) | 42.8 | — | 43.5 |

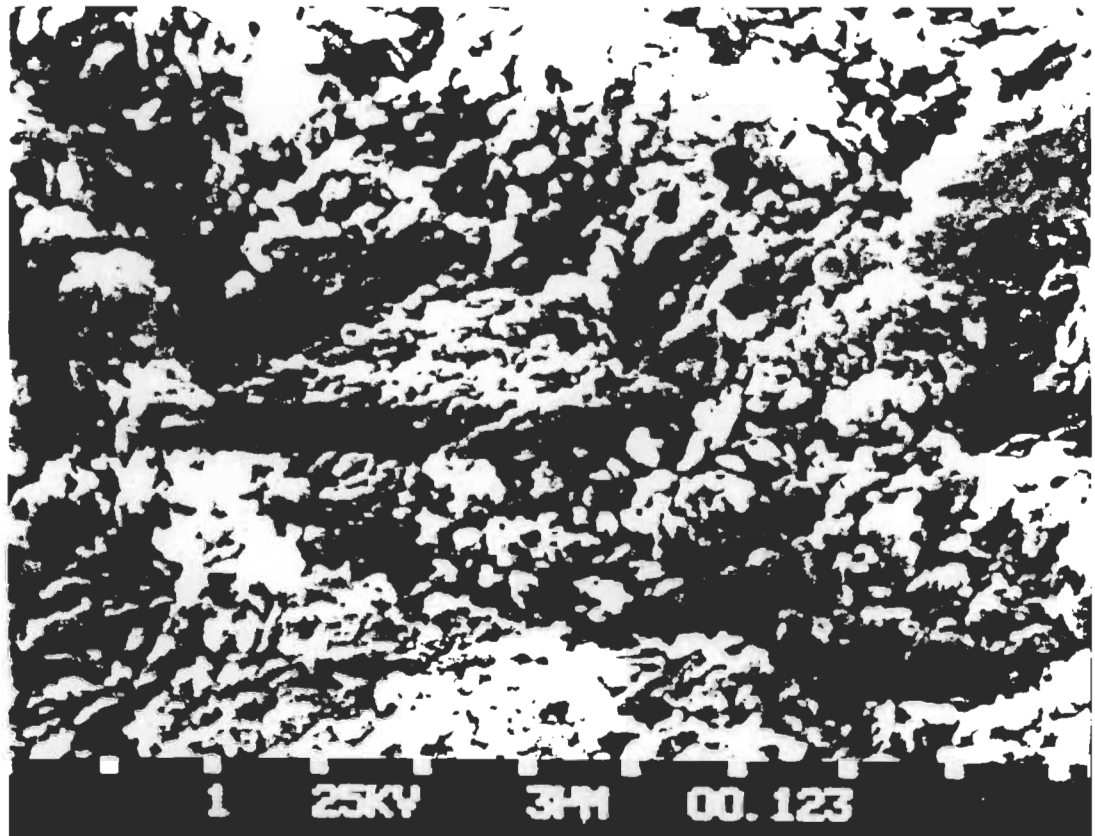


Figure 4.10 Photomicrographie : kaolin (5000x)

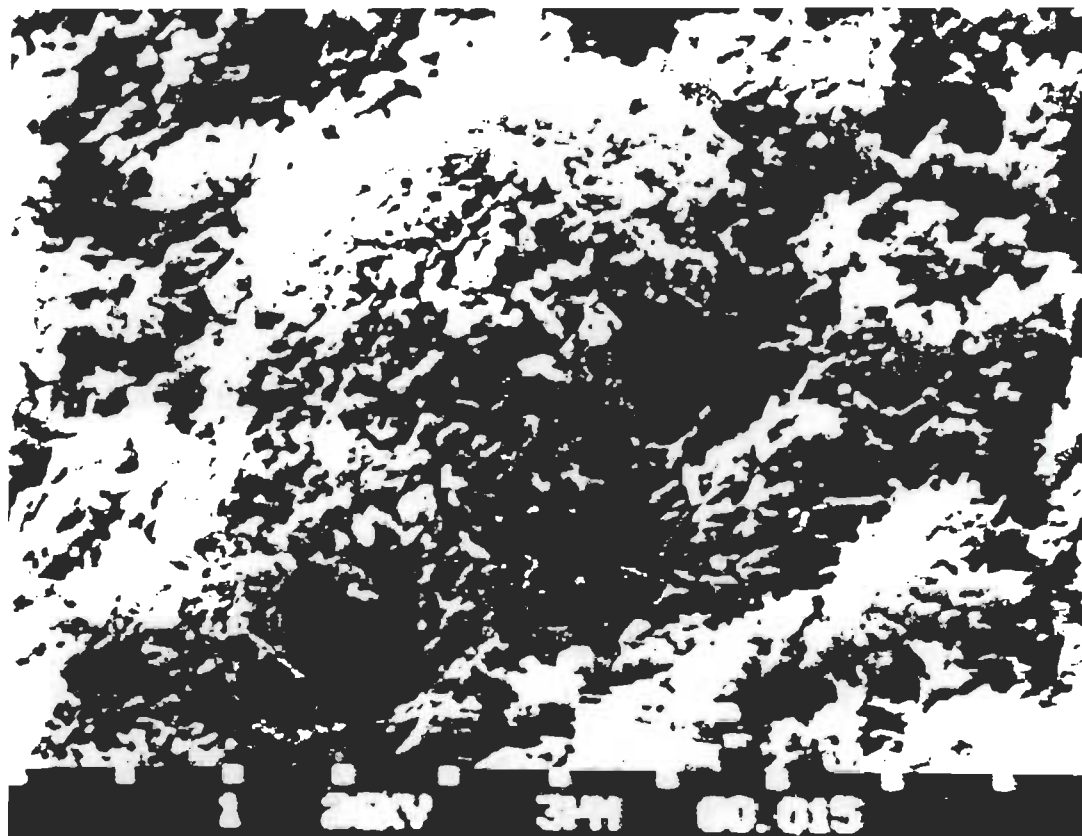


Figure 4.11 Photomicrographie : carbonate de calcium P1
(5000x)

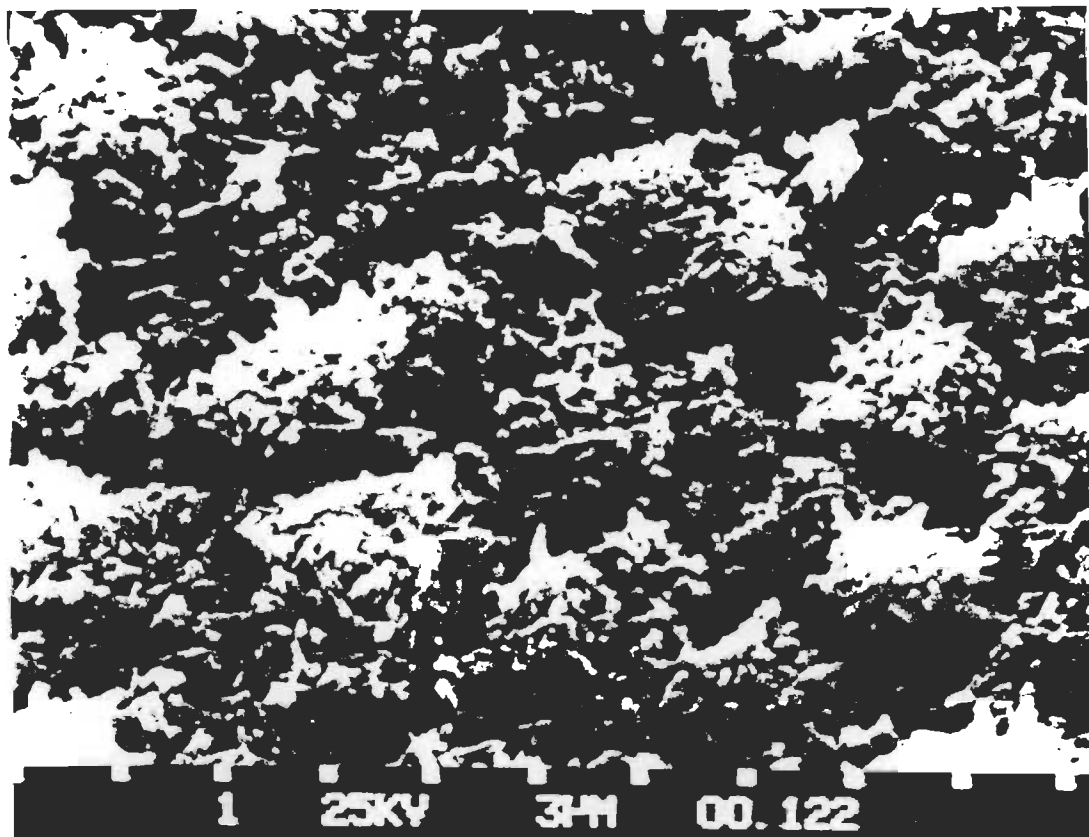


Figure 4.12 Photomicrographie : carbonate de calcium P2
(5000x)

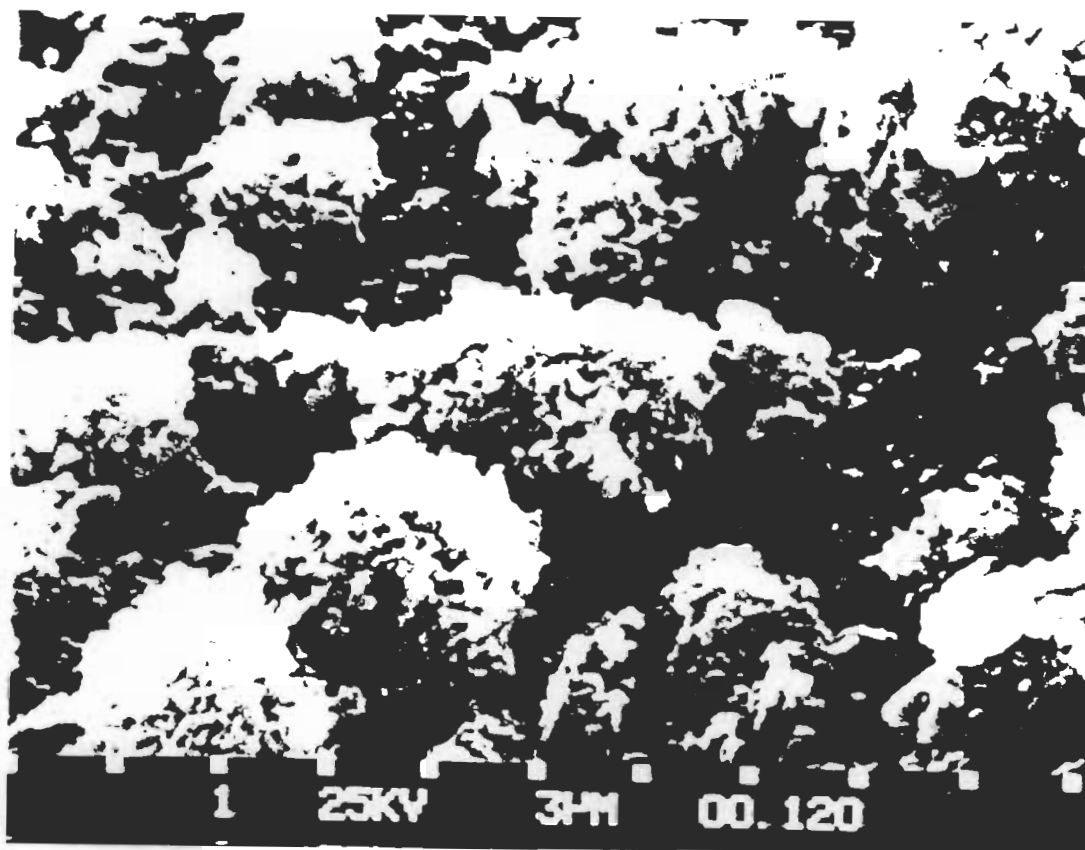


Figure 4.13 Photomicrographie : carbonate de calcium P3
(5000x)

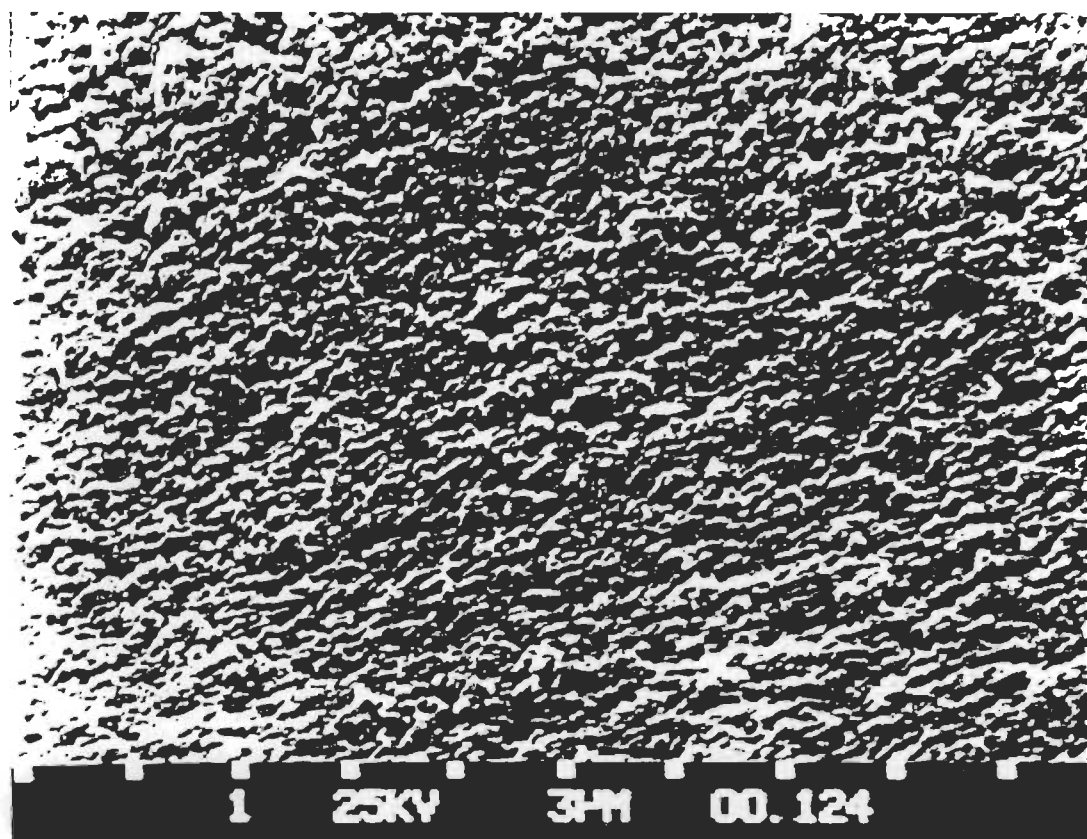


Figure 4.14 Photomicrographie : carbonate de calcium N1
(5000x)

5- DISCUSSION

5.1- Évaluation des Pigments

5.1.1- Blancheur et jaunissement

Tel que prévu, tous les carbonates de calcium présentent une blancheur élevée; toutefois, les carbonates précipités présentent une blancheur supérieure à celle des carbonates naturels. De plus, la blancheur des carbonates est supérieure d'environ 10 points à celle du kaolin. Le jaunissement des pigments a été plus accentué dans le cas du kaolin; ceci est probablement attribuable à la présence de fer dans l'échantillon. Les données, de teneur en fer et de jaunissement du carbonate N1 versus celles des carbonates précipités, sont montrées au tableau 4.1.

En résumé, les résultats du tableau 4.1 montrent que l'échantillon le plus blanc est le P3, suivi par ordre décroissant des échantillons suivants: $P3 \geq P1 \geq P2 > N1 > K$. En ce qui concerne le jaunissement, on obtient par ordre décroissant : $K > N1 > P2, P3 > P1$.

5.1.2- Pouvoir abrasif

Les pigments étudiés sont classés selon un ordre décroissant de leur pouvoir abrasif, c'est à dire: $P3 > P1 > N1 > P2 > K$ et ce, tel que montré au tableau 4.1. Ces valeurs laissent supposer qu'il existe un rapport, pour un même type de pigment, entre le pouvoir abrasif et la granulométrie. Dans le cas des carbonates précipités, le plus abrasif est celui de plus grande granulométrie P3, suivi de P1 et de P2. Le kaolin est moins abrasif que les carbonates analysés.

5.1.3- Granulométrie

Le kaolin possède la plus grande proportion de particules de petite taille, 97% de celles-ci ont un diamètre plus petit que 2 μm . Parmi les carbonates, le naturel (N1) est celui qui possède le plus de petites particules (87% de moins de 2 μm). Les carbonates précipités quant à eux, possèdent des particules de plus grand diamètre; les carbonates P1 et P3 contiennent respectivement 42% et 25% de particules dont le diamètre est plus petit que 2 μm .

Le classement des échantillons étudiés, selon un ordre décroissant de la taille des particules, est :

$$P3 > P1 > P2 > N1 > K.$$

5.1.4- Photomicrographies

Les photographies des pigments, prises au microscope électronique à balayage (figure 4.10 à 4.14), montrent pour le kaolin des particules de forme laminaire (plaques). Dans le cas des carbonates précipités (P1, P2 et P3), la forme des particules est aciculaire. Cependant, aucune conclusion ne peut être tirée pour le carbonate naturel (N1); dans ce cas, la photographie montre un film de la dispersion de particules et non la particule elle-même. Il est à noter que toutes les photographies présentent une grande quantité de flocons, rendant leur interprétation plus difficile.

5.1.5- Quantité Optimale de dispersant

La dispersion des pigments étudiés a nécessité des quantités variables de dispersant. Le pigment P2 a requis la plus grande quantité de dispersant et a montré la plus grande viscosité minimum (tableau 4.5). Les pigments peuvent être classés selon la quantité de dispersant nécessaire pour les disperser; en ordre décroissant, on retrouve : $P2 > P1 > P3 > K$. Le carbonate naturel (N1) n'est pas inclus dans cette liste, étant déjà dispersé lors de sa réception.

À l'inverse du carbonate précipité, P2, le kaolin pur a été le plus facile à disperser dans l'eau. Ceci était prévisible en raison du caractère hydrophile de sa surface (1).

Dans le cas des carbonates de calcium précipités, la facilité de disperser le produit est reliée à la grosseur des particules. Les particules les plus fines sont les plus difficiles à disperser; de plus, elles confèrent à la dispersion (et à la sauce) une haute viscosité (35). Cette relation est présentée aux figures 5.1 et 5.2. Dans ce cas, les carbonates possédant les plus petites particules nécessitent une plus grande quantité de dispersant et montrent une viscosité plus grande au point optimal de dispersion.

De la même façon, la facilité de disperser un mélange kaolin/carbonate est reliée à la quantité de carbonate présent dans le mélange. Étant donné que le kaolin est plus facile à disperser que les carbonates, toute augmentation de la proportion de ces derniers dans le mélange kaolin/carbonate rendra la dispersion plus difficile. Ceci a été noté dans le cas des carbonates P1, P2 et N1. Dans le cas du carbonate P3, dont les particules sont de plus grande taille (figure 4.13), il n'y a pas eu de variation notable. Ceci peut être expliqué par le fait que ce carbonate est celui qui se disperse le plus facilement.

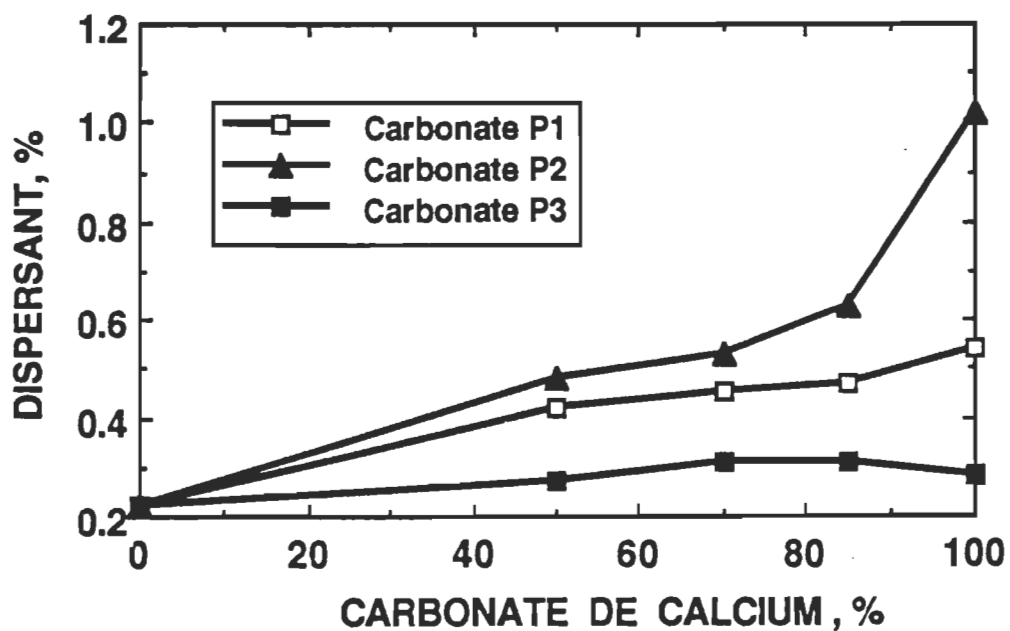


Figure 5.1 Optimisation du dispersant en fonction du carbonate de calcium.

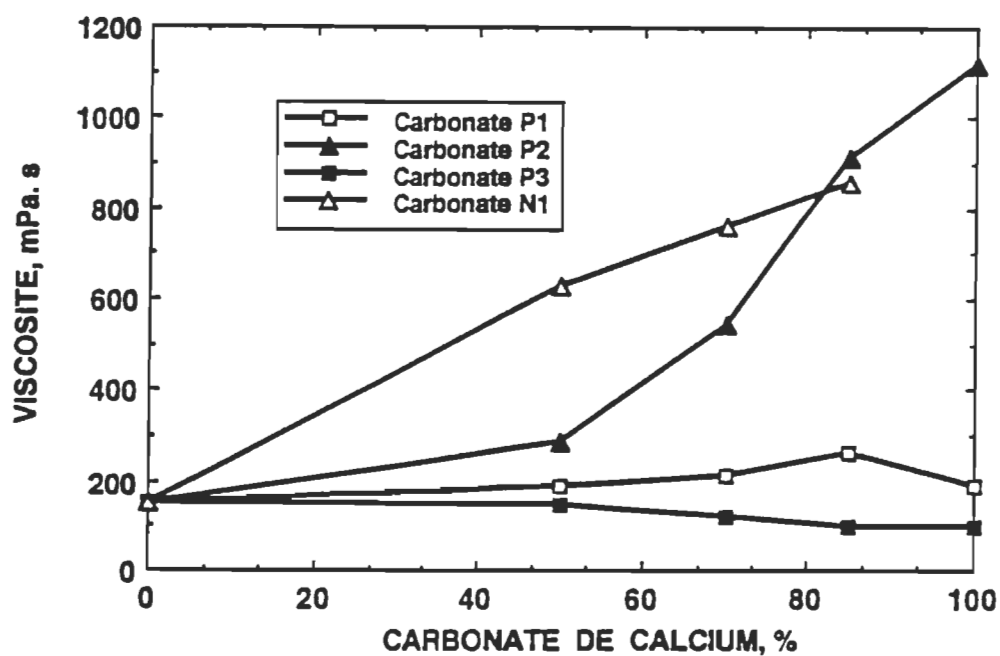


Figure 5.2 Optimisation de la viscosité en fonction du carbonate de calcium.

5.1.6- Caractéristiques rhéologiques de la dispersion d'un pigment pur

Les tableaux 5.1 à 5.5 présentent la rhéologie des pigments purs. En utilisant les équations fournies à la section 2.1.2, les valeurs caractérisant le comportement rhéologique de plusieurs dispersions de pigments purs ont pu être obtenues (figure 5.3).

La dispersion de kaolin et celle de carbonate de calcium naturel N1, présentent un comportement presque Newtonien avec peu de thixotropie.

Le pigment P1 présente un comportement pseudoplastique avec thixotropie. Le pigment P2, à bas taux de cisaillement, a présenté un comportement très peu dilatant. À des taux de cisaillement plus élevés, ce pigment a montré un comportement pseudoplastique et montrant de la thixotropie. Finalement, la dispersion du pigment P3 a présenté un comportement pseudoplastique à des taux de cisaillement bas. Il a tendance à devenir Newtonien à des taux de cisaillement plus haut. De plus, il présente une basse thixotropie. Un résumé de ces caractéristiques est donné au tableau 5.6.

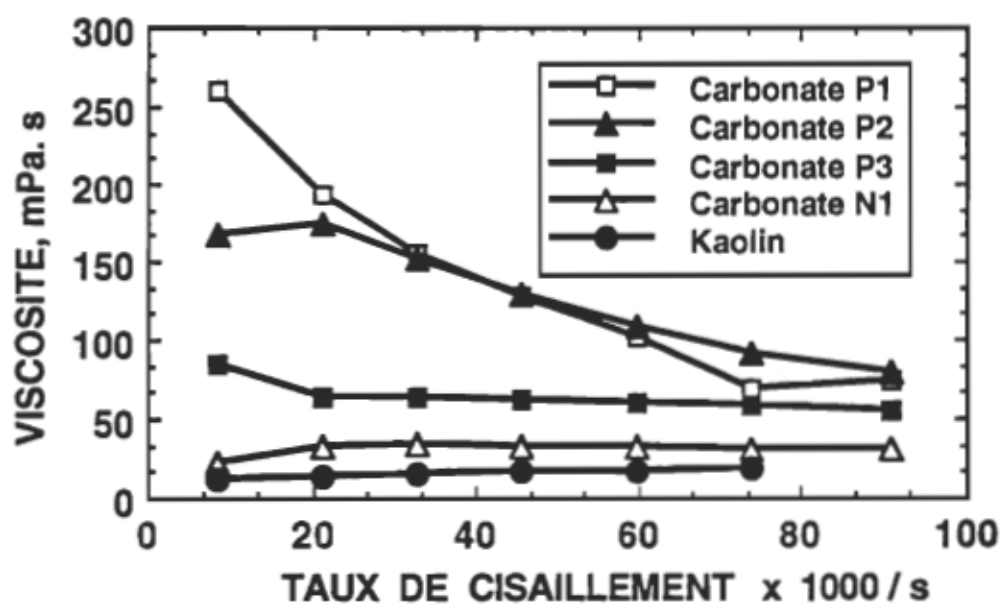


Figure 5.3 Rhéogramme de dispersion des pigments.

Tableau 5.1 : Rhéologie de la dispersion du kaolin

| Quantité de dispersant : 0.22 % | | | BOB: E | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|--------------|------------|--------------|
| ROTATION DU BOB | DEFLEXION DU RESSORT | | TAUX DE CISAILLEMENT | FORCE DE CISAILLEMENT | | VISCOSITE | |
| | vitesse | | | vitesse | | vitesse | |
| | croissante | décroissante | | croissante | décroissante | croissante | décroissante |
| rpm | cm | cm | s-1 | dyn/cm2 | dyn/cm2 | mPa.s | mPa.s |
| 14 | 0.00 | 0.00 | 146 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 412 | 0.20 | 0.20 | 4293 | 640 | 640 | 14.83 | 14.83 |
| 1012 | 0.40 | 0.40 | 10545 | 1280 | 1280 | 12.08 | 12.08 |
| 1572 | 0.60 | 0.70 | 16380 | 1920 | 2240 | 11.66 | 13.61 |
| 2172 | 0.90 | 1.10 | 22632 | 2880 | 3520 | 12.66 | 15.48 |
| 2868 | 1.40 | 1.50 | 29885 | 4480 | 4800 | 14.92 | 15.98 |
| 3532 | 2.00 | 2.00 | 36803 | 6400 | 6400 | 17.30 | 17.30 |
| 4356 | 2.65 | 2.65 | 45390 | 8480 | 8480 | 18.59 | 18.59 |

Tableau 5.2 : Rhéologie de la dispersion du carbonate P1

| Quantité de dispersant : 0.54 % | | | BOB: FF | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|--------------|------------|--------------|
| ROTATION DU BOB | DEFLEXION DU RESSORT | | TAUX DE CISAILLEMENT | FORCE DE CISAILLEMENT | | VISCOSITE | |
| | vitesse | | | vitesse | | vitesse | |
| | croissante | décroissante | | croissante | décroissante | croissante | décroissante |
| rpm | cm | cm | s-1 | dyn/cm2 | dyn/cm2 | mPa.s | mPa.s |
| 14 | 0.00 | 0.00 | 292 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 412 | 1.40 | 0.30 | 8607 | 8904 | 1908 | 259.61 | 55.63 |
| 1012 | 2.55 | 0.95 | 21141 | 16218 | 6042 | 192.51 | 71.72 |
| 1572 | 3.20 | 1.20 | 32839 | 20352 | 7632 | 155.52 | 58.32 |
| 2172 | 3.65 | 1.80 | 45373 | 23214 | 11448 | 128.39 | 63.31 |
| 2868 | 3.80 | 2.15 | 59913 | 24168 | 13674 | 101.23 | 57.27 |
| 3532 | 3.20 | 2.65 | 73783 | 20352 | 16854 | 69.22 | 57.32 |
| 4356 | 4.20 | 4.20 | 90997 | 26712 | 26712 | 73.66 | 73.66 |

Tableau 5.3 : Rhéologie de la dispersion du carbonate P2

Quantité de dispers 1,04 %

BOB: FF

| ROTATION DU BOB | DEFLEXION DU RESSORT | | TAUX DE CISAILLEMENT | FORCE DE CISAILLEMENT | | VISCOSITE | |
|-----------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|--------------|------------|--------------|
| | vitesse | | | vitesse | | vitesse | |
| | croissante | décroissante | | croissante | décroissante | croissante | décroissante |
| rpm | cm | cm | s-1 | dyn/cm2 | dyn/cm2 | mPa.s | mPa.s |
| 14 | 0.00 | 0.00 | 292 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 412 | 0.90 | 0.25 | 8607 | 5724 | 1590 | 166.89 | 46.36 |
| 1012 | 2.30 | 1.10 | 21141 | 14628 | 6996 | 173.64 | 83.04 |
| 1572 | 3.10 | 1.75 | 32839 | 19716 | 11130 | 150.66 | 85.05 |
| 2172 | 3.70 | 2.50 | 45373 | 23532 | 15900 | 130.15 | 87.94 |
| 2868 | 4.05 | 3.35 | 59913 | 25758 | 21306 | 107.89 | 89.24 |
| 3532 | 4.25 | 3.75 | 73783 | 27030 | 23850 | 91.93 | 81.12 |
| 4356 | 4.50 | 4.50 | 90997 | 28620 | 28620 | 78.93 | 78.93 |

Tableau 5.4 : Rhéologie de la dispersion du carbonate P3

| Quantité de dispersant 0.28 % | | | BOB: FF | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|--------------|------------|--------------|
| ROTATION DU BOB | DEFLEXION DU RESSORT | | TAUX DE CISAILLEMENT | FORCE DE CISAILLEMENT | | VISCOSITE | |
| | vitesse | | | vitesse | | vitesse | |
| | croissante | décroissante | | croissante | décroissante | croissante | décroissante |
| rpm | cm | cm | s-1 | dyn/cm2 | dyn/cm2 | mPa.s | mPa.s |
| 14 | 0.00 | 0.00 | 292 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 412 | 0.45 | 0.15 | 8607 | 2862 | 954 | 83.45 | 27.82 |
| 1012 | 0.85 | 0.50 | 21141 | 5406 | 3180 | 64.17 | 37.75 |
| 1572 | 1.30 | 1.00 | 32839 | 8268 | 6360 | 63.18 | 48.60 |
| 2172 | 1.75 | 1.50 | 45373 | 11130 | 9540 | 61.56 | 52.76 |
| 2868 | 2.25 | 2.05 | 59913 | 14310 | 13038 | 59.94 | 54.61 |
| 3532 | 2.70 | 2.70 | 73783 | 17172 | 17172 | 58.40 | 58.40 |
| 4356 | 3.20 | 3.20 | 90997 | 20352 | 20352 | 56.12 | 56.12 |

Tableau 5.5 : Rhéologie de la dispersion du carbonate N1

| Quantité de dispersant: Déjà dispersé | | | BOB: FF | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|
| ROTATION DU BOB rpm | DEFLEXION DU RESSORT | | TAUX DE CISAILLEMENT s-1 | FORCE DE CISAILLEMENT | | VISCOSITE | |
| | vitesse | | | vitesse | | vitesse | |
| | croissante cm | décroissante cm | | croissante dyn/cm2 | décroissante dyn/cm2 | croissante mPa.s | décroissante mPa.s |
| 16 | 0.00 | 0.00 | 334 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 |
| 348 | 0.10 | 0.05 | 7270 | 636 | 318 | 21.95 | 10.98 |
| 816 | 0.35 | 0.20 | 17046 | 2226 | 1272 | 32.77 | 18.73 |
| 1288 | 0.55 | 0.40 | 26906 | 3498 | 2544 | 32.62 | 23.73 |
| 1808 | 0.80 | 0.65 | 37769 | 5088 | 4134 | 33.81 | 27.47 |
| 2320 | 1.00 | 0.80 | 48465 | 6360 | 5088 | 32.93 | 26.34 |
| 2820 | 1.20 | 1.05 | 58910 | 7632 | 6678 | 32.51 | 28.45 |
| 3200 | 1.35 | 1.25 | 66848 | 8586 | 7950 | 32.23 | 29.84 |
| 3700 | 1.50 | 1.40 | 77293 | 9540 | 8904 | 30.97 | 28.91 |
| 4040 | 1.60 | 1.60 | 84396 | 10176 | 10176 | 30.26 | 30.26 |
| 4207 | 1.70 | 1.70 | 87884 | 10812 | 10812 | 30.87 | 30.87 |

Tableau 5.6 : Analyse du comportement rhéologique des pigments purs

| Pigment | Comportement Rhéologique | | |
|---------|--------------------------|-----|-----|
| | btx | atx | T/R |
| Kaolin | N | N | — |
| P1 | P | P | T |
| P2 | ID | P | T |
| P3 | P | IN | pT |
| N1 | IN | IN | pT |

SYMBOLES N - comportement Newtonien
 D - comportement dilatant
 P - comportement pseudoplastique
 T - comportement thixotropique
 R - comportement rhéopectique
 tx - taux de cisaillement
 a - haut
 b - bas
 f - fort
 p - peu
 l - légèrement

5.1.7- Conclusion

On retrouve ci-après un résumé des analyses exécutées sur les pigments. Ces analyses sont présentées en ordre décroissant de la caractéristique analysée.

Blancheur: $P3 \geq P1 \geq P2 > N1 > K$

Jaunissement: $K > N1 > P2=P3 > P1$

Pouvoir abrasif: $P3 > P1 > N1 > P2 > K$

Granulométrie: $P3 > P1 > P2 > N1 > K$

Quantité de dispersant: $P2 > P1 > P3 > K$

Suite à l'étude de ces résultats, le carbonate P3 a été éliminé de l'étude. Son rejet de la présente étude est principalement attribuable à sa granulométrie élevée et à son grand pouvoir abrasif. Ces caractéristiques sont critiques pour le couchage de papier et ce, au niveau de la qualité du papier couché et de la durabilité des équipements. Toutefois, la blancheur, le jaunissement et à la quantité de dispersant étaient acceptables.

L'étude de l'application des sauces de couchage sur le papier a donc eu lieu avec les pigments P1, P2, N1 et K. Cette portion de l'étude est décrite au chapitre 5.2.

5.2- Couchage du papier

L'analyse de la rotation du "bob" et de la déflexion du ressort nous permettent d'obtenir le taux de cisaillement, la force de cisaillement et la viscosité apparente de nos sauces de couchage. La formulation de notre sauce de couchage est décrite dans l'annexe I.

Une analyse statistique basée sur l'analyse de variance (ANOVA) et des tests de comparaisons multiples (test de Scheffé et Duncan) ont servi à l'interprétation de nos résultats. L'annexe I décrit la méthodologie.

5.2.1- Caractéristiques de la sauce de couchage

5.2.1.1- Comportement rhéologique

Les figures 5.4 à 5.6 représentent les rhéogrammes des sauces de couchage confectionnées avec différents pigments et mélanges de pigments.

PIGMENT:

a) kaolin

En utilisant seulement le kaolin comme pigment, le comportement des sauces de couchage, à bas taux de cisaillement, a été légèrement pseudoplastique et, à taux plus élevé, pratiquement Newtonien. De plus, les sauces n'ont présenté aucune thixotropie ou de rhéopectie.

PIGMENT MIXTE:

a) kaolin/carbonate P1

Les différents mélanges de kaolin et de carbonate de calcium précipité P1 ont présenté les comportements suivants :

- 85/15 - à haut taux de cisaillement, comportement pratiquement Newtonien avec peu de thixotropie;
- 70/30 - à bas taux de cisaillement, comportement dilatant et, à des taux plus élevés, légèrement pseudoplastique avec peu de thixotropie;
- 50/50 - à bas taux de cisaillement, comportement dilatant et, à des taux plus élevés, légèrement pseudoplastique avec peu de thixotropie;

b) kaolin/carbonate P2

Les différents mélanges de kaolin et de carbonate de calcium précipité P2 ont présenté les comportements suivants :

- 85/15 - Comportement pratiquement Newtonien avec peu de thixotropie;

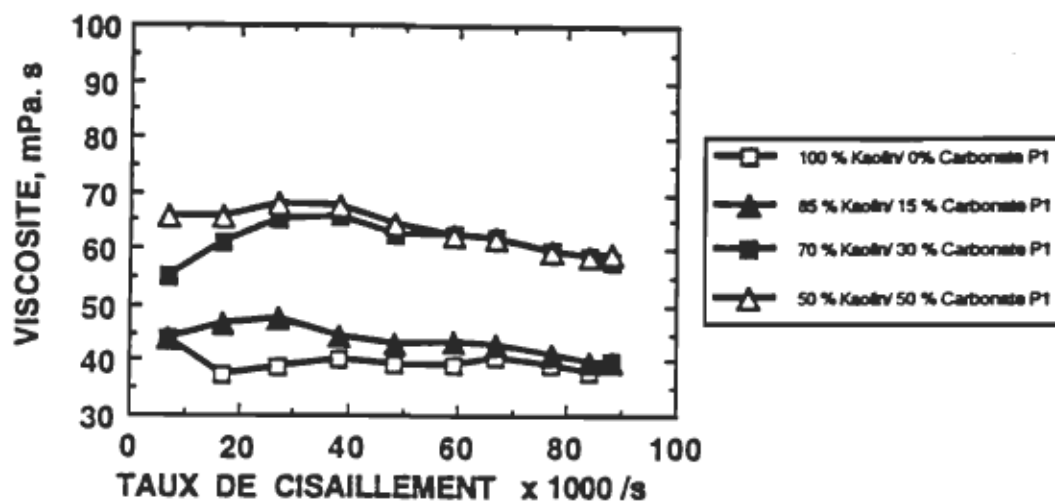


Figure 5.4 Rhéogramme de la sauce kaolin/carbonate P1.

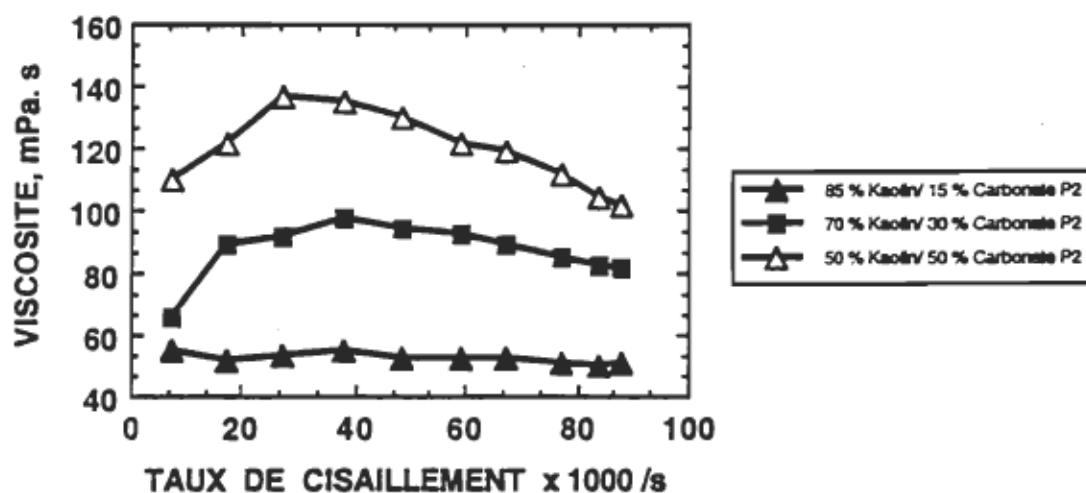


Figure 5.5 Rhéogramme de la sauce kaolin/carbonate P2.

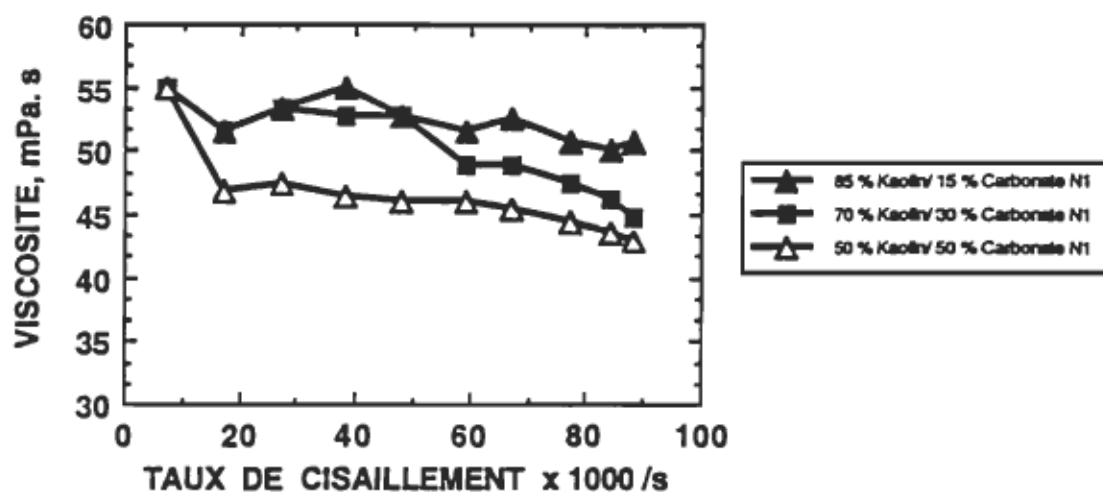


Figure 5.6 Rhéogramme de la sauce kaolin/carbonate N1.

- 70/30 - à bas taux de cisaillement comportement dilatant et, à des taux plus élevés, pseudoplastique avec thixotropie;
- 50/50 - à bas taux de cisaillement, comportement dilatant et, à des taux plus élevés, pseudoplastique avec thixotropie.

c) kaolin/carbonate N1

La substitution d'une partie du kaolin par du carbonate de calcium naturel a permis de faire les observations suivantes :

- 85/15 - Comportement pratiquement Newtonien avec peu de thixotropie;
- 70/30 - Comportement légèrement pseudoplastique avec peu de thixotropie;
- 50/50 - Comportement légèrement pseudoplastique avec peu de thixotropie.

En étudiant l'ensemble des rhéogrammes, nous constatons qu'en augmentant la proportion de carbonate de calcium précipité dans le mélange kaolin/carbonate et ce, à des taux de cisaillement élevés, la viscosité apparente des sauces de couchage aura tendance à augmenter. De plus, nous avons constaté qu'à de bas taux de cisaillement, on observe généralement un comportement dilatant. Lorsque le taux de cisaillement augmente, le comportement des sauces a tendance à devenir pseudoplastique avec une légère thixotropie.

Dans le cas des mélanges utilisant le carbonate de calcium naturel, on a observé, à des taux de cisaillement élevés, une élévation de la viscosité apparente par rapport au kaolin pur; par la suite, en augmentant la proportion de carbonate, elle aura tendance à diminuer. Les rhéogrammes montrent également qu'une augmentation de la substitution du kaolin par le carbonate de calcium naturel, fera passer le comportement de la sauce de Newtonien à pseudoplastique.

5.2.1.2- Viscosité Brookfield

La figure 5.7 illustre la viscosité Brookfield pour les différentes sauces de couchage. Le tableau 5.7 renferme les données utilisées pour établir le traitement statistique ANOVA, et les comparaisons multiples de Scheffé.

La viscosité Brookfield est influencée par la substitution d'une partie du kaolin par un carbonate de calcium. La substitution du Kaolin par le carbonate P1 entraîne la chute de la viscosité Brookfield. Dans le cas du carbonate P2, l'augmentation de la proportion de ce dernier a pour effet d'accroître la viscosité. Quant au carbonate N1, une faible substitution provoque une augmentation de la viscosité; toutefois, la viscosité chutera avec une forte substitution. Il est à noter que, dans tous les cas de substitution, la viscosité Brookfield est demeurée dans des valeurs acceptables pour l'application de la sauce sur le papier.

5.2.1.3- Pouvoir de rétention d'eau

La figure 5.8 montre qu'en augmentant la proportion de carbonates précipités P1 et P2, le pouvoir de rétention d'eau a tendance à diminuer. Quant au carbonate naturel N1, un accroissement de la substitution entraînera une augmentation du pouvoir de rétention d'eau. L'"ANOVA" nous indique cependant que ces variations ne sont pas significatives (tableau 5.8).

Les comparaisons multiples de Scheffé indiquent, qu'au niveau du type de carbonate, il n'y a pas de différence significative entre P1 et P2, et P2 et N1. Il y aura toutefois une différence une entre P1 et N1. Il est à noter que, comme dans le cas de la viscosité, le pouvoir de rétention est demeuré dans une gamme permettant une bonne application de la sauce de couchage et ce, indépendamment du carbonate de calcium utilisé ou de la quantité incorporée.

Le tableau 5.9 résume le comportement des différentes sauces (rhéologie, viscosité, pouvoir de rétention d'eau).

Tableau 5.7 : "ANOVA" de la viscosité Brookfield

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|---------------------------|------|--------|--------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 68733 | 22911 | 4.26 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 440467 | 220233 | 40.91 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 257667 | 42944 | 7.98 | 2.4 | * |
| RESIDU | 36 | 193800 | 5383 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 960667 | — | — | ALPHA= 5 % | |
| COEFFICIENT D'EXPLICATION | | | | | 0.80 | |

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE

P1: X50 X30 X15 X0
(1025) (1155) (1200) (1250)

P2: X0 X15 X50 X30
(1250) (1285) (1400) (1435)

N1: X0 X50 X30 X15
(1250) (1350) (1415) (1485)

- TYPE

15%: XP1 XP2 XN1
(1200) (1285) (1485)

30%: XP1 XN1 XP2
(1155) (1415) (1435)

50%: XP1 XN1 XP2
(1025) (1350) (1400)

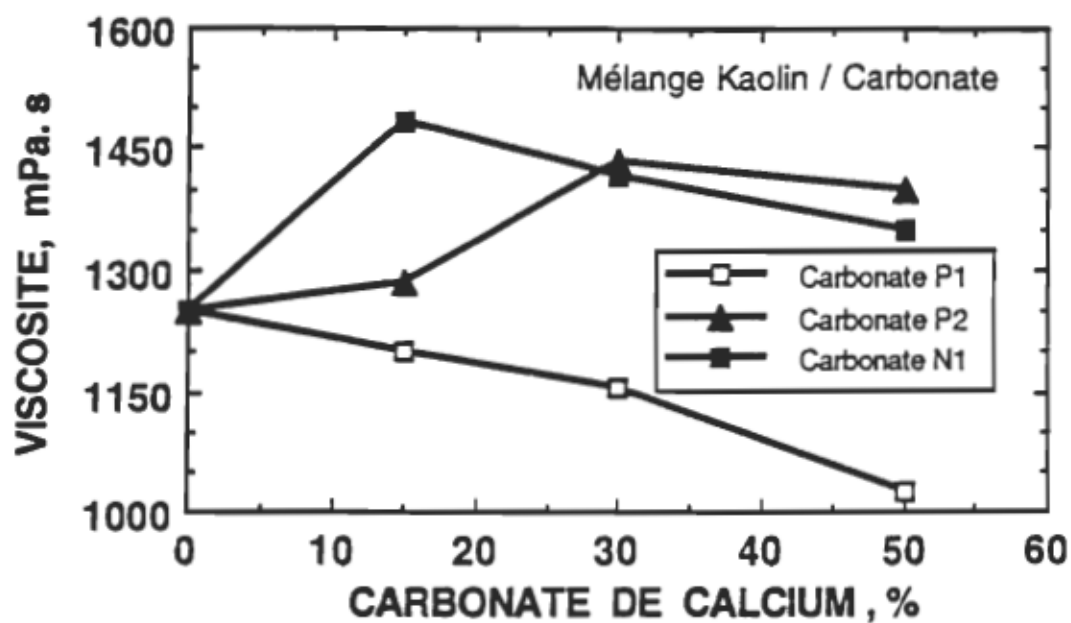


Figure 5.7 Viscosité Brookfield des sauces de couchage à base de kaolin et de carbonate.

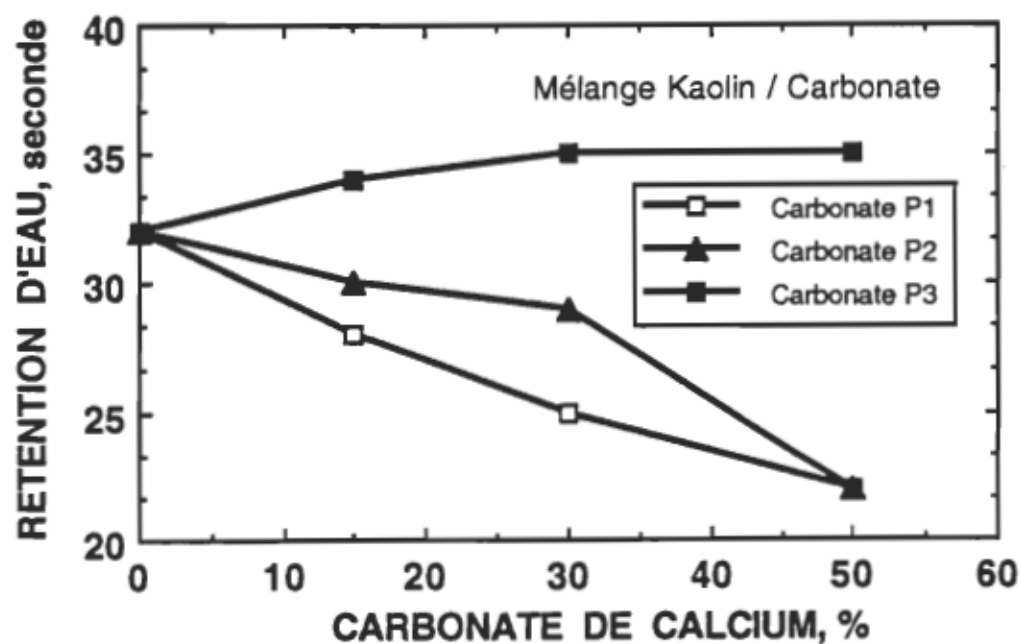


Figure 5.8 Pouvoir de rétention d'eau des diverses sauces.

Tableau 5.8 : "ANOVA" du pouvoir de rétention d'eau

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|----------|------|------|------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 2 | 33 | 16 | 2.00 | 6.94 | n.s. |
| TYPE | 2 | 147 | 74 | 9.35 | 6.94 | * |
| RESIDU | 4 | 31 | 8 | — | — | |
| TOTAL | 8 | 211 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFICIENT D'EXPLICATION :

0.85

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- TYPE

| | | |
|------|------|------|
| XP1 | XP2 | XN1 |
| (25) | (27) | (35) |

Tableau 5.9 : Analyse comparative des sauces de couchage

| Pigment | Comportement Rhéologique | | | Viscosité, (mPa.s) | | Rétention d'eau, (s) |
|----------|--------------------------|-----|-----|--------------------|------------|----------------------|
| | btx | atx | T/R | apparent | Brookfield | |
| Kaolin | N | N | — | 39 | 1250 | 32 |
| 85/15 | IN | IN | pT | 44 | 1200 | 28 |
| P1 70/30 | ID | IP | pT | 60 | 1155 | 25 |
| 50/50 | ID | IP | pT | 61 | 1025 | 22 |
| 85/15 | IN | IN | pT | 55 | 1285 | 31 |
| P2 70/30 | ID | IP | T | 94 | 1435 | 29 |
| 50/50 | ID | P | T | 102 | 1400 | 22 |
| 85/15 | IN | IN | pT | 51 | 1485 | 34 |
| N1 70/30 | IP | IP | pT | 46 | 1415 | 35 |
| 50/50 | IP | IP | pT | 43 | 1350 | 35 |

NOTE : Viscosité apparent - calculé à 80000 s⁻¹

SYMBOLES : N - comportement Newtonien
D - comportement dilatant
P - comportement pseudoplastique
T - comportement thixotropique
R - comportement rhéopectique
tx - taux de cisaillement
a - haut
b - bas
f - fort
p - peu
l - légèrement

5.2.2- Caractéristiques du papier couché et calandré

5.2.2.1- Blancheur - ISO

La figure 5.9 illustre l'influence des carbonates de calcium sur la blancheur ISO des papiers couchés et calandrés.

L'analyse des données nous montre que la substitution du kaolin par un ou l'autre des carbonates de calcium provoque une augmentation de la blancheur; ceci est évidemment lié à la plus grande blancheur des carbonates.

L'ANOVA (tableau 5.10) montre que le niveau de blancheur des papiers couchés ne varie pas de façon significative selon le type de carbonate employé. Les papiers couchés en laboratoire ont une blancheur variant entre 82 et 86%, ce qui est au-dessus de la valeur trouvée pour des papiers commerciaux (78%).

5.2.2.2- Jaunissement

La figure 5.10 représente l'effet de jaunissement causé par l'utilisation du carbonate dans la sauce de couchage. L'ANOVA et les comparaisons multiples par la méthode de Scheffé sont présentées au tableau 5.11.

Les résultats du jaunissement n'ont pas été comparés aux valeurs des papiers commerciaux, ces dernières n'étant pas disponibles.

La substitution d'une partie du kaolin par n'importe quel type de carbonate diminue la tendance au jaunissement et ce, comparativement au couchage avec le kaolin seul. Ceci était prévisible car les essais effectués avec les pigments purs ont démontré que le couchage avec le kaolin produisait un papier ayant une tendance plus grande au jaunissement que ceux couchés avec les carbonates de calcium. Le carbonate naturel (N1) produit une diminution plus marquée du jaunissement que les carbonates précipités P1 et P2. Les comparaisons multiples de Scheffé montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre P1 et P2. L'utilisation du carbonate N1 est recommandée pour obtenir un bas niveau de jaunissement.

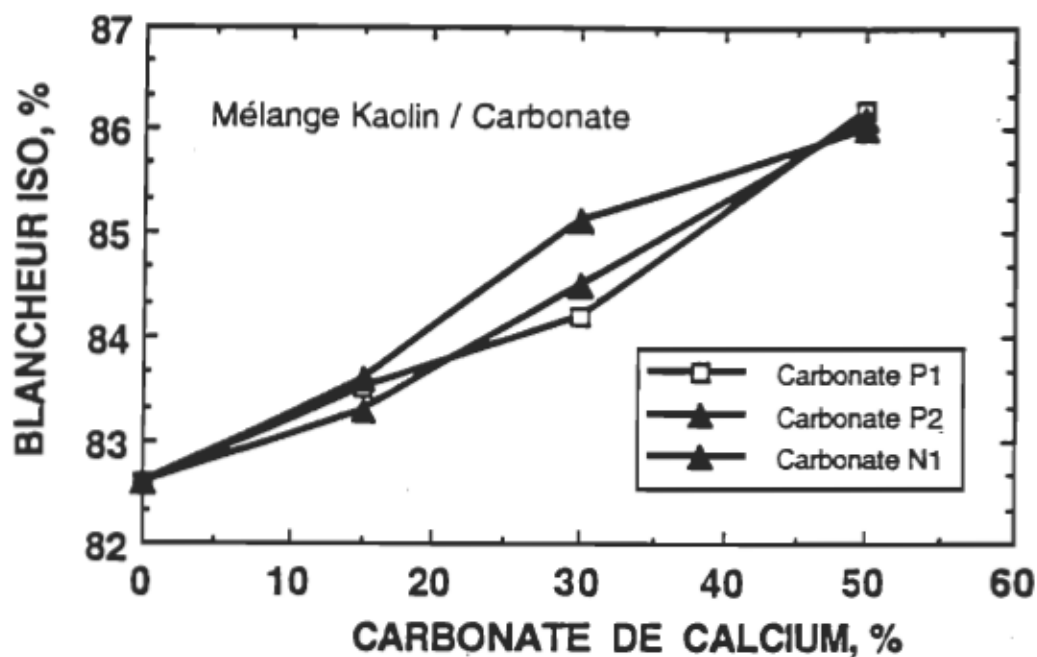


Figure 5.9 *Blancheur ISO des papiers couchés.*

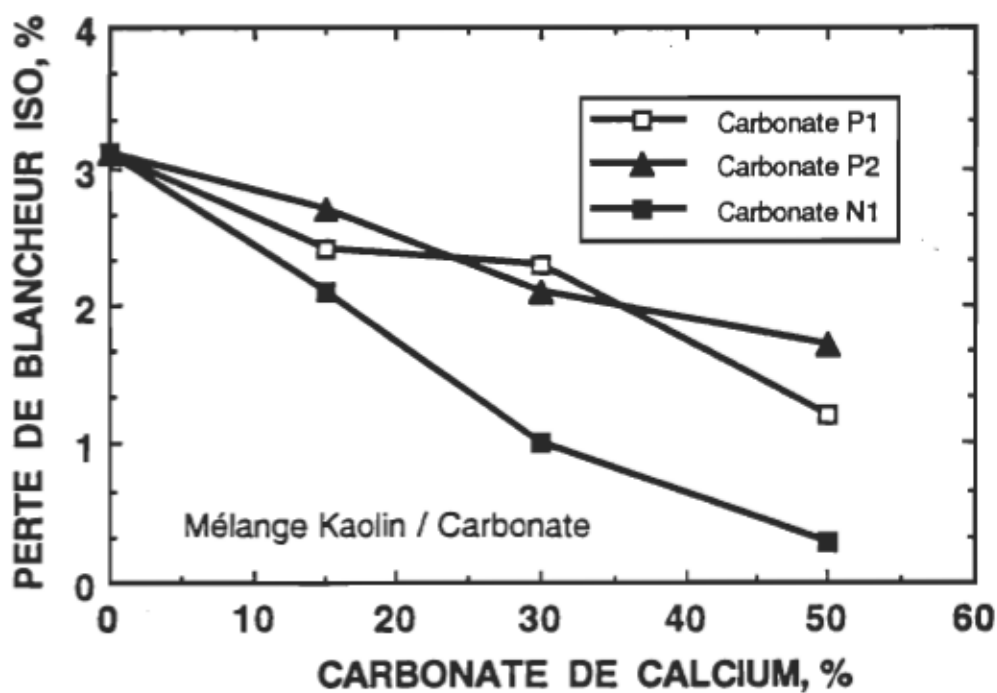


Figure 5.10 *Jaunissement des papiers couchés.*

Tableau 5.10 : "ANOVA" de la blancheur ISO

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|--------|-------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 80.84 | 26.95 | 45.31 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 0.48 | 0.24 | 0.40 | 3.3 | n.s. |
| QUANT.X TYPE | 6 | 1.54 | 0.26 | 0.43 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 21.41 | 0.59 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 104.27 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.79

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE - $\overline{X_0}$ $\overline{X_{15}}$ $\overline{X_{30}}$ $\overline{X_{50}}$
 (82,6) (83,5) (84,6) (86,1)

Tableau 5.11 : "ANOVA" du jaunissement

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|-------|------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 25.71 | 8.57 | 20.83 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 5.52 | 2.76 | 6.71 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 3.18 | 0.53 | 1.29 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 14.81 | 0.41 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 49.23 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.70

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE - $\overline{X_{50}} \quad \overline{X_{30}} \quad \overline{X_{15}} \quad \overline{X_0}$
 (1,1) (1,8) (2,4) (3,1)

- TYPE - $\overline{X_{N1}} \quad \overline{X_{P1}} \quad \overline{X_{P2}}$
 (1,6) (2,2) (2,4)

5.2.2.3- Opacité

La figure 5.11 présente les données reliées à l'opacité des papiers couchés et calandrés. Le traitement statistique ANOVA et les comparaisons multiples de Scheffé sont compilés à l'intérieur du tableau 5.12.

Les résultats obtenus dans cette étude sont comparés aux valeurs d'un papier commercial, dont la moyenne est d'environ 93%.

En analysant la figure et l'ANOVA, on arrive à la conclusion que la substitution du kaolin par les différents carbonates étudiés a légèrement altéré l'opacité du papier couché et calandré. La plus grande opacité a été obtenue avec le carbonate P2, mais dans des niveaux plus bas que les valeurs de notre papier de référence (93%). L'analyse de Scheffé indique qu'il n'y a pas de différence significative entre P1 et P2, et entre P2 et N1; toutefois on note certaine différence entre P1 et N1. Les données de la littérature sur l'augmentation d'opacité avec le carbonate de calcium n'ont pas été confirmées.

5.2.2.4- Brillance spéculaire

Les comparaisons multiples de Scheffé et l'ANOVA sont montrés au tableau 5.13. Sur le marché, la brillance spéculaire se situe entre 60 et 70 unités de brillance. Les résultats expérimentaux sont comparés à ces valeurs.

La substitution jusqu'à 15% du kaolin, par l'un ou l'autre des carbonates, ne produit pas de variation significative au niveau de la brillance spéculaire des papiers couchés. Au delà de cette valeur, la substitution provoque une chute de la brillance.

Les comparaisons multiples de Scheffé prouvent qu'il n'y a pas de différence significative entre les brillances obtenues avec les carbonates P2 et N1, mais qu'il y en a une avec les paires P1 - N1 et P1 - P2.

Tableau 5.13 : "ANOVA" de la brillance spéculaire

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|--------|--------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | ***** | 914.84 | 42.20 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 359.65 | 179.83 | 8.30 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 278.91 | 46.49 | 2.14 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 780.36 | 21.68 | — | — | |
| TOTAL | 47 | ***** | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.81

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

QUANTITE - X50 X30 X0 X15
(44,5) (56,3) (63,0) (63,0)

- TYPE - XN1 XP1 XP2
(90,0) (91,1) (91,4)

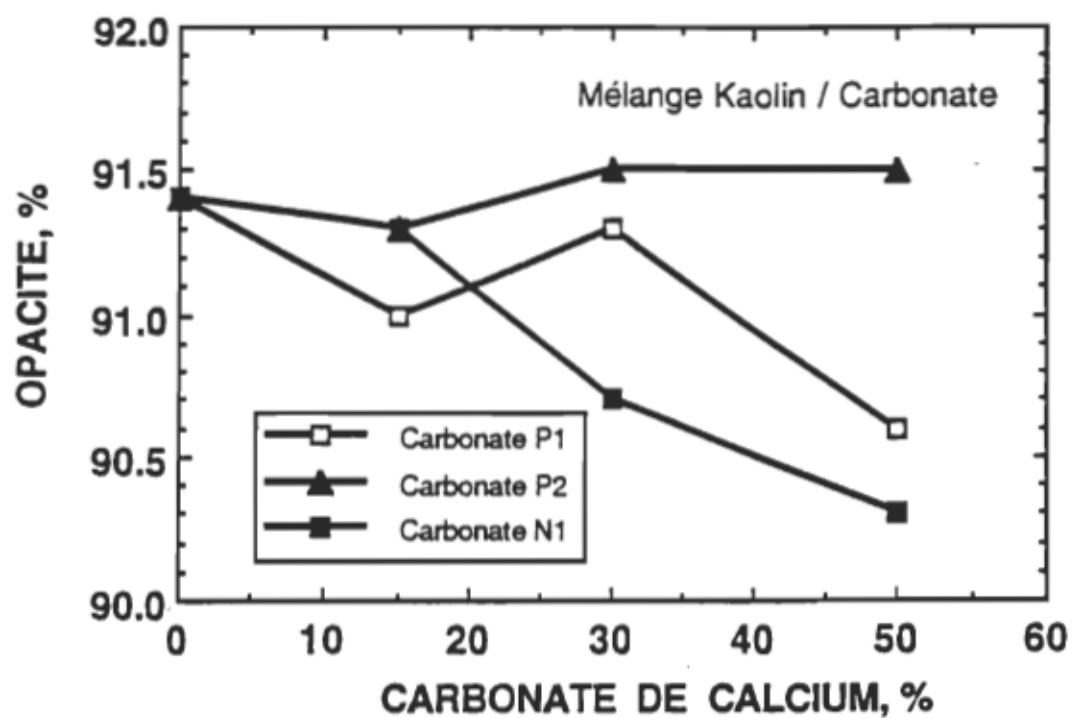


Figure 5.11 Opacité des papiers couchés.

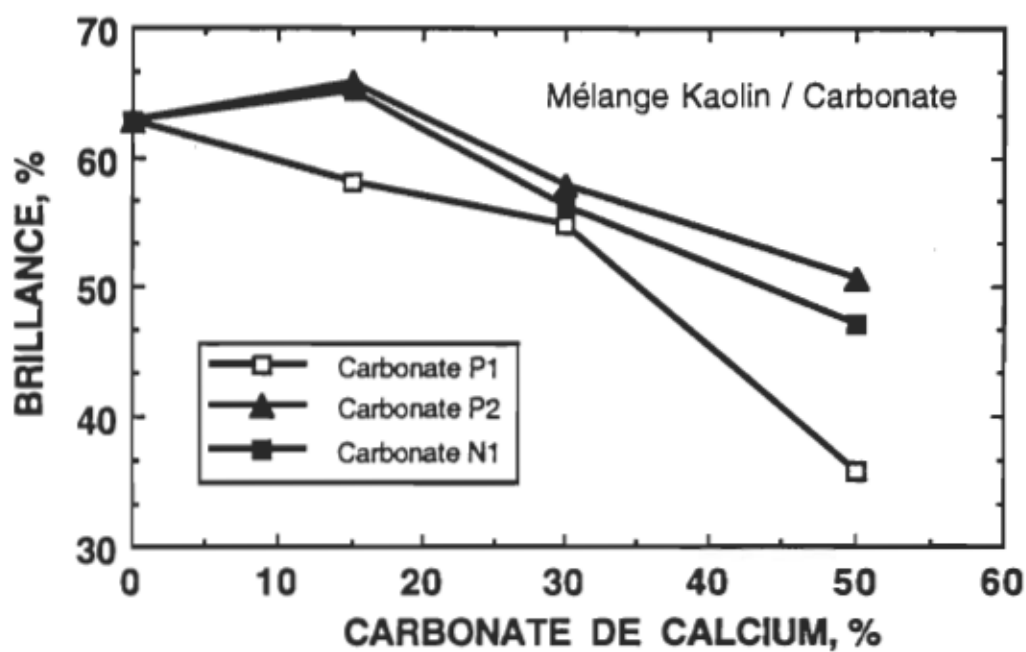


Figure 5.12 Brilliance des papiers couchés.

Pour obtenir des valeurs de plus de 60 unités de brillance, le kaolin ne doit pas être substitué à plus de 15% par les carbonates P2 et N1. À 15% de substitution, ce sont les échantillons P2 et N1 qui ont donné les meilleurs résultats.

5.2.2.5- Rugosité Print Surf

La figure 5.13 montre la relation entre la rugosité Print Surf et les carbonates utilisés. Les valeurs expérimentales de rugosité Print Surf sont comparées aux valeurs du marché et de la littérature. Ces dernières sont inférieures à 2,5 μm . Les valeurs de rugosité obtenues pour les papiers couchés et calandrés lors de cette étude sont inférieures aux valeurs des papiers commerciaux.

La substitution du kaolin par le carbonate P2 provoque une diminution de la rugosité; l'utilisation de ce carbonate sera préférable pour l'obtention d'un lissé élevé.

Les comparaisons multiples de Scheffé (tableau 5.14) montrent qu'il n'y a pas de différence significative de rugosité en substituant le kaolin par les carbonates P1 ou N1, mais qu'il y en a une en utilisant le carbonate P2.

L'ANOVA montre qu'il existe des différences significatives entre les proportions de carbonate utilisées. Toutefois, cette constatation n'est pas confirmée par le test de Scheffé ni par le test de Duncan qui est plus sensible. Cette différence peut donc être considérée comme étant non significative en termes pratiques.

5.2.2.6- Rigidité Spécifique

La figure 5.14 illustrant la rigidité spécifique et les comparaisons multiples de Scheffé (tableau 5.15) indiquent qu'il n'existe pas de différences significatives en utilisant les carbonates P1 ou P2. Dans le cas du carbonate N1, on a obtenu une rigidité un peu plus élevée, mais non de façon significative. L'ANOVA montre qu'il n'y a pas de différence

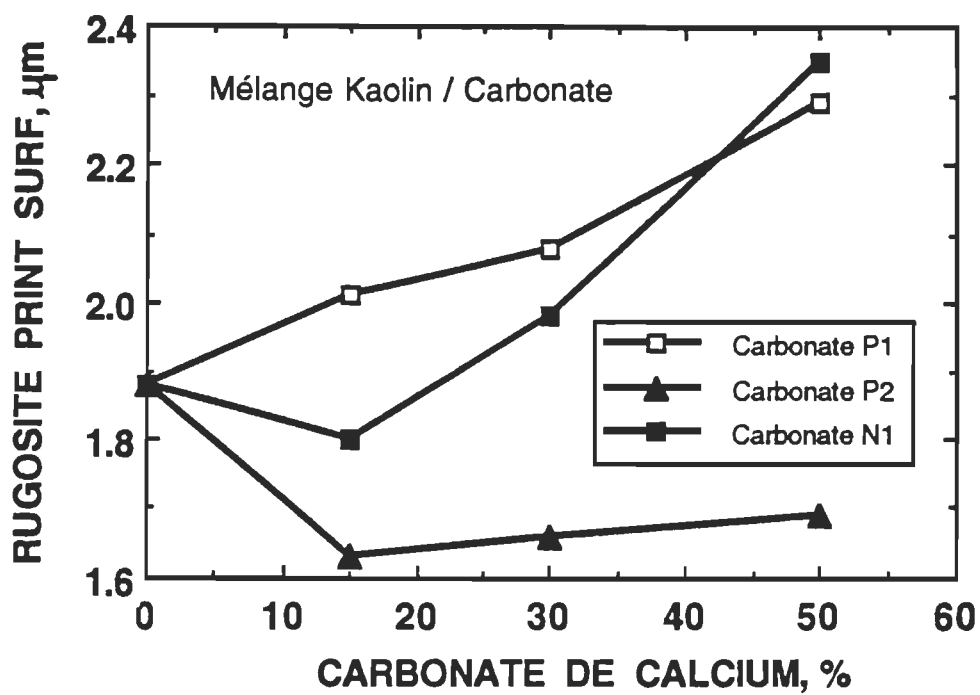


Figure 5.13 Rugosité Print Surf des papiers couchés.

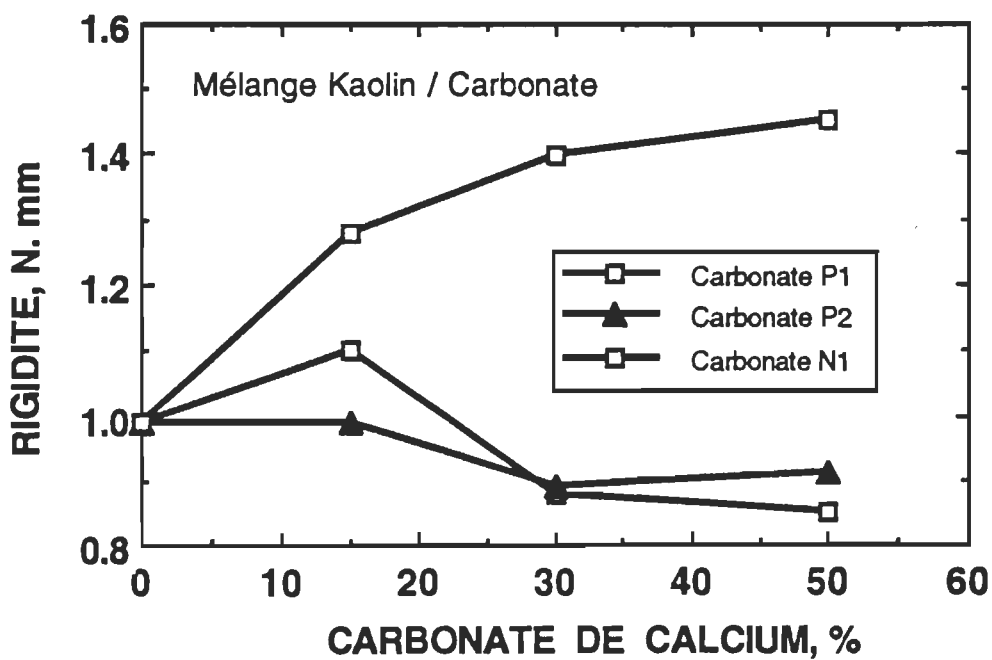


Figure 5.14 Rigidité spécifique.

Tableau 5.15 : "ANOVA" de la rigidité spécifique

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|------|------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 0.11 | 0.04 | 0.65 | 2.9 | n.s. |
| TYPE | 2 | 1.15 | 0.58 | 10.25 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 0.59 | 0.10 | 1.75 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 2.02 | 0.06 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 3.87 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION :

0.48

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- TYPE - $\overline{XP2}$ $\overline{XP1}$ $\overline{XN1}$
 (0,94) (0,95) (1,28)

significative de rigidité spécifique entre les papiers couchés dépendamment du taux de substitution du kaolin par les carbonates.

5.2.2.7- Résistance à l'arrachage à sec, IGT

Les papiers couchés peuvent présenter deux types d'arrachage. Dans le premier type, l'arrachage agit sur la partie couchée du papier; produisant une séparation totale ou partielle de celle-ci et laissant intact le papier. Dans certain cas, on peut observer des traces laissées par le couchage. Le deuxième type d'arrachage produit l'enlèvement de la couche de couchage et d'une partie des fibres du papier support. Dans ce cas, les forces d'adhérence du couchage avec le papier surpassent les forces de cohésion entre les fibres de ce même papier.

Les données de résistance à l'arrachage à sec IGT pour tous les papiers couchés et calandrés sont illustrées à la figure 5.15. Le tableau 5.16 présente l'ANOVA et les comparaisons multiples de Scheffé de ces données.

Quand on augmente la substitution de kaolin par un carbonate, la résistance à l'arrachage IGT a tendance à augmenter. De plus, toutes les sauces appliquées présentent un arrachage du deuxième type. L'ANOVA a permis de montrer qu'il n'existe pas de différence significative de l'arrachage IGT entre les différents carbonates.

5.2.2.8- Absorption d'huile, IGT

Les données d'absorption d'huile IGT, mesurée par la longueur de la tache, sont montrées à la figure 5.16. L'ANOVA et les comparaisons multiples de Scheffé sont présentées au tableau 5.17.

À partir des données du test d'absorption d'huile IGT, il est possible de calculer la pénétration de l'encre lors de l'impression.

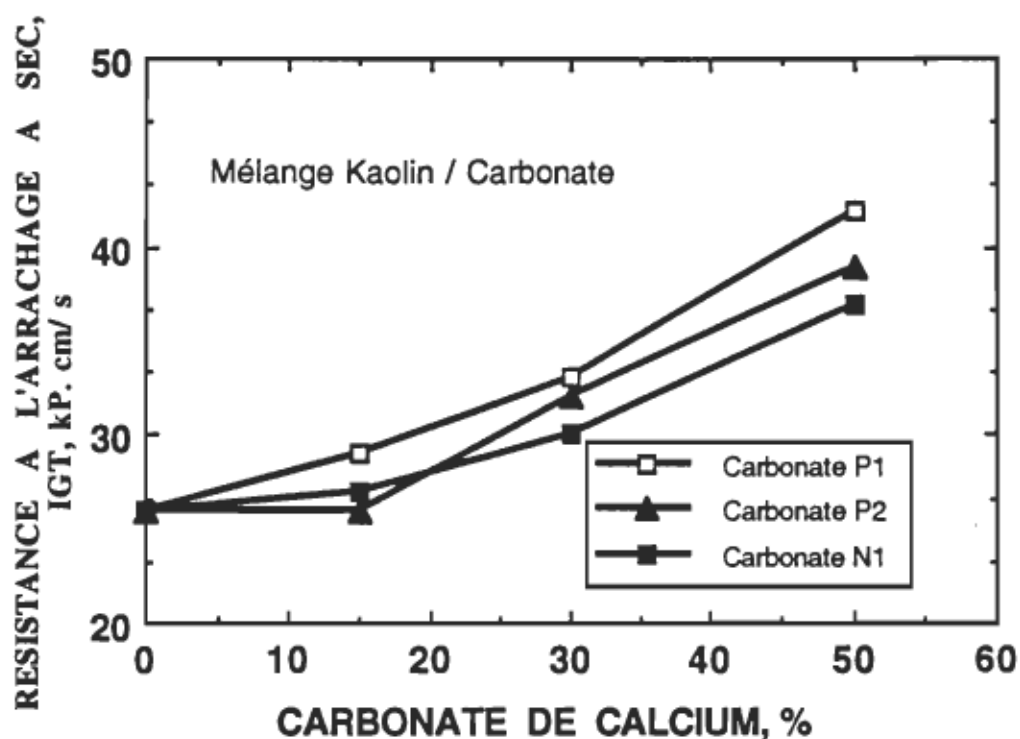


Figure 5.15 Résistance à l'arrachage.

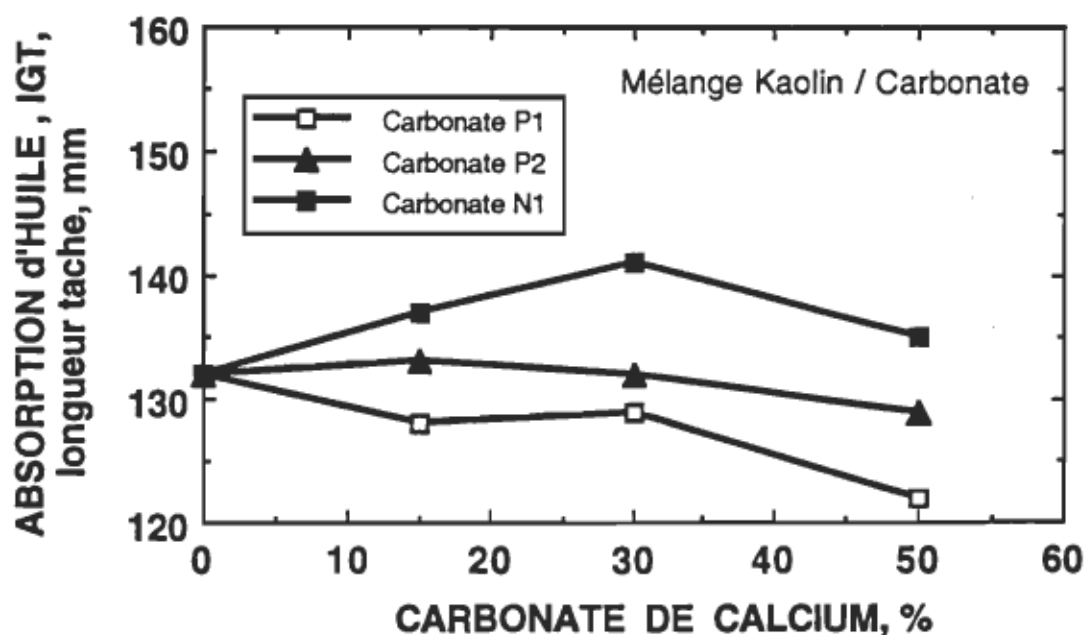


Figure 5.16 Absorption d'huile IGT.

Tableau 5.16 : "ANOVA" de la résistance à l'arrachage à sec (IGT)

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|------|------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 1198 | 399 | 17.28 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 48 | 24 | 1.04 | 3.3 | n.s. |
| QUANT.X TYPE | 6 | 40 | 7 | 0.29 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 832 | 23 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 2118 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.61

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE - X0 X15 X30 X50
(26) (27) (32) (39)

Tableau 5.17 : "ANOVA" de l'absorption d'huile (IGT)

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|------|------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 191 | 64 | 1.78 | 2.9 | n.s. |
| TYPE | 2 | 555 | 278 | 7.76 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 229 | 38 | 1.07 | 2.4 | n.s. |
| RESIDU | 36 | 1288 | 36 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 2263 | — | — | ALPHA= 5 | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.43

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- TYPE

| | | |
|-------|-------|-------|
| P1 | P2 | N1 |
| (128) | (131) | (136) |

$$\text{Pénétration de l'impression} = \frac{1000}{\text{longueur de la tache, en mm}}$$

La données disponibles dans la littérature, montrent que les valeurs de ce test sont comprises entre 125 et 145 mm pour les papiers commerciaux.

Lorsque les valeurs d'absorption d'huile sont inférieures à 125, le papier est trop absorbant. Ce problème est attribuable à une trop grande pénétration de la sauce sur le papier; provoquant ainsi des problèmes d'impression au niveau de la transparence ("show through"). Des valeurs au-dessus de 145 mm signifient que le papier est peu absorbant. Un des problèmes associés au faible pouvoir absorbant du papier couché est la difficulté à sécher les encres lors de l'impression.

L'ANOVA montre que les valeurs d'absorption d'huile IGT ne varient pas de façon significative lorsque l'on augmente la proportion de carbonate substitué au kaolin. Les comparaisons multiples de Scheffé montrent que le carbonate P1 n'est pas différent de P2, et que P2 n'est pas différent de N1. Cependant, il y a une différence significative entre P1 et N1.

À l'exception de l'échantillon dont 50% de kaolin est substitué par le carbonate P1, la majeure partie des résultats obtenus dans cette étude sont comparables aux valeurs des produits commerciaux, c'est-à-dire qu'ils sont situés entre 125 et 145 mm.

5.2.2.9- Absorption de l'encre K&N

La figure 5.17 illustre les résultats de la mesure de l'absorption de l'encre K&N sur les papiers couchés et calandrés. L'ANOVA et les comparaisons multiples de Scheffé sont compilés dans le tableau 5.18. Les valeurs d'absorption d'encre K&N pour les produits commerciaux se situent entre 15 et 25%.

Des valeurs au-dessous de 15% d'absorption d'encre K&N

indiquent que le papier est peu absorbant et des valeurs au-dessus de 25% correspondent à des papiers très absorbants. Les problèmes occasionnés par des papiers peu ou trop absorbant sont mentionnés à la section précédente.

L'analyse de l'ANOVA et des comparaisons multiples de Scheffé montre que la substitution du kaolin par un carbonate précipité (P1 et P2) provoque une augmentation de l'absorption d'encre K&N. On a constaté également qu'il n'existe pas de différence significative entre les influences des carbonates P1 et P2. Dans le cas du carbonate naturel (N1) aucun changement significatif n'a été noté. À l'exception des échantillons dont la substitution du kaolin par P1 et P2 est grande, les résultats obtenus concordent avec les valeurs des papiers commerciaux, soit entre 15 et 25%.

5.2.2.10- Coefficient de transfert d'encre

Les valeurs du coefficient de transfert de l'encre sont présentées à la figure 5.18. L'ANOVA et les comparaisons multiples de Scheffé sont compilés au tableau 5.19.

La substitution du kaolin par P1 et P2 n'a pas produit de variation significative sur les coefficients de transfert d'encre des papiers couchés. L'utilisation du carbonate naturel (N1) a entraîné, à faible % de substitution, une augmentation du coefficient de transfert. Le coefficient s'est stabilisé avec l'augmentation de la proportion de carbonate. Quant au type de carbonate employé, ceux des types précipités (P1 et P2) n'ont pas provoqué d'effet différent d'un à l'autre. Toutefois, ces deux carbonates précipités ont montré un comportement significativement différent du naturel (N1).

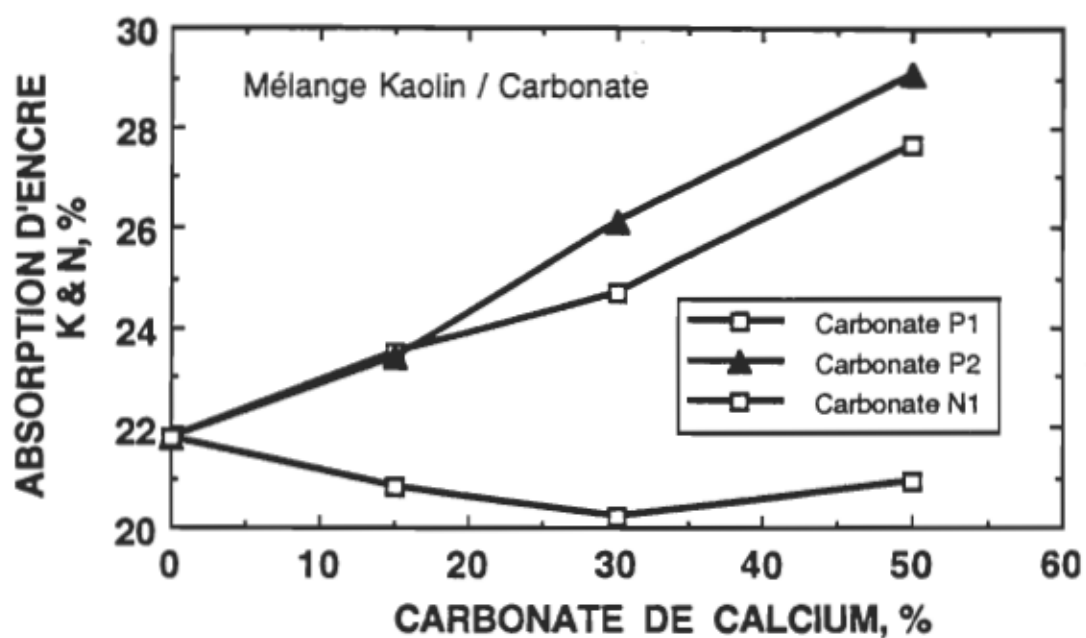


Figure 5.17 Absorption de l'encre K&N.

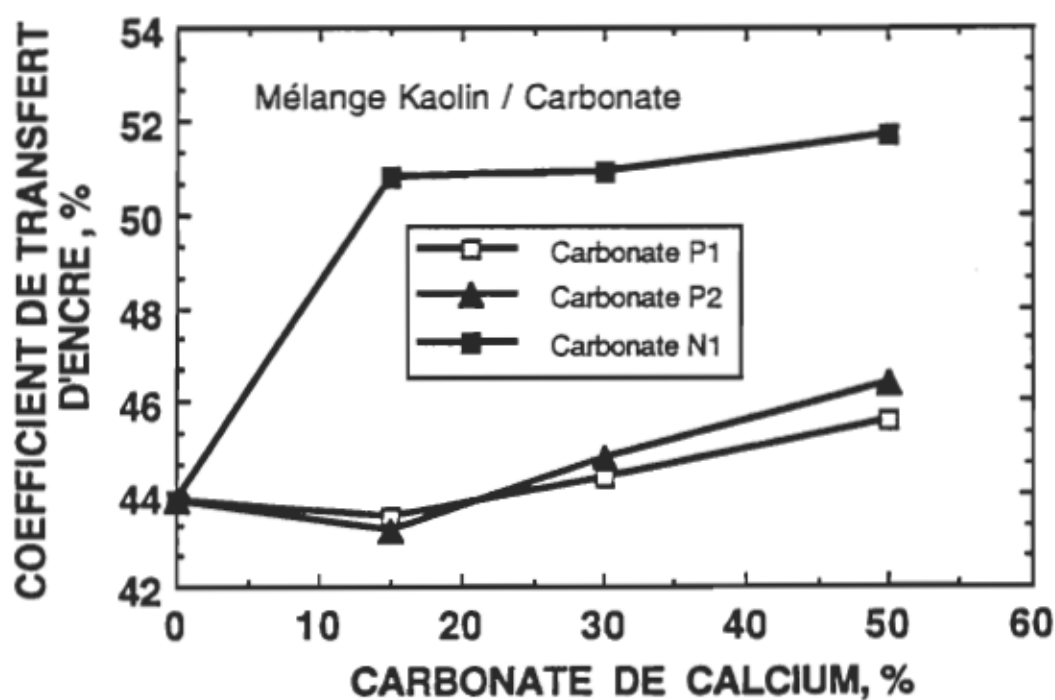


Figure 5.18 Coefficient de transfert d'encre.

Tableau 5.18 : "ANOVA" de l'absorption d'encre (IGT)

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|--------|-------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 111.03 | 37.01 | 17.90 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 159.20 | 79.60 | 38.50 | 3.3 | * |
| QUANT X TYPE | 6 | 88.13 | 14.69 | 7.10 | 2.4 | * |
| RESIDU | 36 | 74.44 | 2.07 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 432.80 | — | — | ALPHA= 5 % | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.83

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE - P1: $\overline{X_0 \quad X_{15} \quad X_{30} \quad X_{50}}$
(21,8) (23,5) (24,7) (27,7)

P2: $\overline{X_0 \quad X_{15} \quad X_{30} \quad X_{50}}$
(21,8) (23,4) (26,1) (29,1)

N1: $\overline{X_{30} \quad X_{15} \quad X_{50} \quad X_0}$
(20,2) (20,8) (20,9) (21,8)

- TYPE - 15%: $\overline{X_{N1} \quad X_{P2} \quad X_{P1}}$
(20,8) (23,4) (23,5)

30%: $\overline{X_{N1} \quad X_{P1} \quad X_{P2}}$
(20,2) (24,7) (26,1)

50%: $\overline{X_{N1} \quad X_{P1} \quad X_{P2}}$
(20,9) (27,7) (29,1)

Tableau 5.19 : "ANOVA" du coefficient de transfert d'encre

| F.V. | G.L. | S.Q. | Q.M. | F obs. | F critique | SIGNIFICATIVE |
|--------------|------|--------|--------|--------|------------|---------------|
| QUANTITE | 3 | 101.08 | 33.69 | 8.82 | 2.9 | * |
| TYPE | 2 | 252.26 | 126.13 | 33.04 | 3.3 | * |
| QUANT.X TYPE | 6 | 89.78 | 14.96 | 3.92 | 2.4 | * |
| RESIDU | 36 | 137.45 | 3.82 | — | — | |
| TOTAL | 47 | 580.58 | — | — | ALPHA= 5 % | |

COEFFICIENT D'EXPLICATION : 0.76

COMPARAISONS MULTIPLES - METHODE DE SCHEFFE

- QUANTITE - P1:

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| X15 | X0 | X30 | X50 |
| (43,5) | (43,9) | (44,4) | (45,6) |

P2:

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| X15 | X0 | X30 | X50 |
| (43,2) | (43,9) | (44,8) | (46,4) |

N1:

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| X0 | X15 | X30 | X50 |
| (43,9) | (50,8) | (50,9) | (51,7) |

- TYPE - 15%:

| | | |
|--------|--------|--------|
| XP2 | XP1 | XN1 |
| (43,2) | (43,5) | (50,8) |

30%:

| | | |
|--------|--------|--------|
| XP1 | XP2 | XN1 |
| (44,4) | (44,8) | (50,9) |

50%:

| | | |
|--------|--------|--------|
| XP1 | XP2 | XN1 |
| (45,6) | (46,4) | (51,7) |

5.2.2.11- Résumé de l'analyse comparative des papiers couchés et calandrés

Le tableau 5.20 donne une vision globale et résume l'influence de la substitution croissante du kaolin par les carbonates sur les caractéristiques physiques du papier couché et calandré. Ce tableau présente la gamme des valeurs obtenues pour chaque caractéristique étudiée, par rapport aux valeurs trouvées sur le marché brésilien du papier "off-set". Il nous montre aussi les tendances de chaque caractéristique, avec une substitution du kaolin par le carbonate, par rapport au type de carbonate, à la quantité utilisée, et aux interactions.

Le tableau fournit des recommandations menant à l'obtention de papier ayant une caractéristique spécifique souhaitée.

La vérification de l'influence de l'augmentation de la teneur de solides de la sauce de couchage sur le papier couché et calandré a été faite avec le carbonate P2, avec un rapport de 85/15 (kaolin/carbonate). Ce choix découle des recommandations issues du tableau 5.20.

Tableau 5.20 : Analyse des papiers couchés et calandrés

| Caractéristique | Bande | | Tendance en substituant kaolin par carbonate | | Recommandation type et niveau |
|--|-------------|-----------|--|---|-------------------------------|
| | obtenue | marché | type | quantité | ti; ci |
| Blancheur, (%) | 82,6 à 86,2 | > 78 | n.s. | augmente | ti;c50% |
| Jaunissement, (%) | 0,3 à 3,1 | — | P1 P2 N1 | diminue | N1;c50% |
| Opacité, (%) | 90,3 à 91,5 | > 93 | N1 P1 P2 | n.s. | P2;ci% |
| Brillance spéculaire, en unités de brillance | 35,9 à 65,8 | > 65 | P1 N1 P2 | diminue | P2,N1,c0,15% |
| Rugosité Print Surf, (um) | 1,63 à 2,35 | > 2,5 | P2 N1 P1 | n.s. | P2;ci% |
| Rigidité spécifique, (N.mm) | 0,85 à 1,45 | — | P2 P1 N1 | n.s. | — |
| Résistance à l'arrachage à sec, IGT, (kP.cm/s) | 26 à 42 | — | n.s. | augmente | ti;c50% |
| Absorption d'huile, IGT, longueur de la tache, lecture immédiate, (mm) | 122 à 141 | 125 à 145 | P1 P2 N1 | n.s. | ti;ci% |
| Absorption d'encre K&N, (%) | 20,2 à 29,1 | 15 à 25 | N1 P2 P1 à c15% | P1-augmente | N1;ci% P1 jusqu'à c30% |
| | | | N1 P1 P2 à c30% | P2-augmente | P2 jusqu'à c15% |
| | | | N1 P1 P2 à c50% | N1- n.s. | — |
| Coefficient de transfert d'encre, (%) | 43,2 à 51,7 | — | P1 P2 N1 à ci% | P1 - n.s. P2 - n.s. P3 - augmente | |

5.3- Augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage

Pour l'analyse des rhéogrammes de sauces de couchage utilisées dans cette partie, la rotation du "bob" et la déflexion du ressort ont été utilisés pour calculer le taux de cisaillement, la force de cisaillement et la viscosité apparente. La figure 5.19 illustre la viscosité apparente versus le taux de cisaillement de la sauce de couchage.

Les caractéristiques physiques de ces papiers sont données au tableau 5.21. Celui-ci contient les mesures des caractéristiques de la sauce et du papier couché et calandré. Le test de l'hypothèse a été utilisé pour comparer deux moyennes de propriétés à différentes concentrations en solides (annexe I).

5.3.1- Caractéristiques de la sauce de couchage

5.3.1.1- Rhéologie de la sauce de couchage

La rhéologie des sauces (figure 5.19) montre que, à différentes teneurs en solides pour un mélange kaolin/carbonate P2 dans un rapport 85/15, on aura :

- . 64,9% : comportement pratiquement Newtonien, avec peu de thixotropie;
- . 70,4% : comportement dilatant à bas taux de cisaillement, et pseudoplastique à des taux plus élevés. Présente une forte thixotropie;
- . 69,8% : comportement dilatant à bas taux de cisaillement, et pseudoplastique à des taux plus élevés. Présente aussi une forte thixotropie.

Une augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage amène un changement dans sa rhéologie. Elle est au départ pratiquement Newtonienne pour tous les taux de cisaillement. Lorsque le % de solide augmente elle devient dilatante à de bas taux de cisaillement et pseudoplastique à des taux plus élevés. Il y a eu aussi une augmentation de la

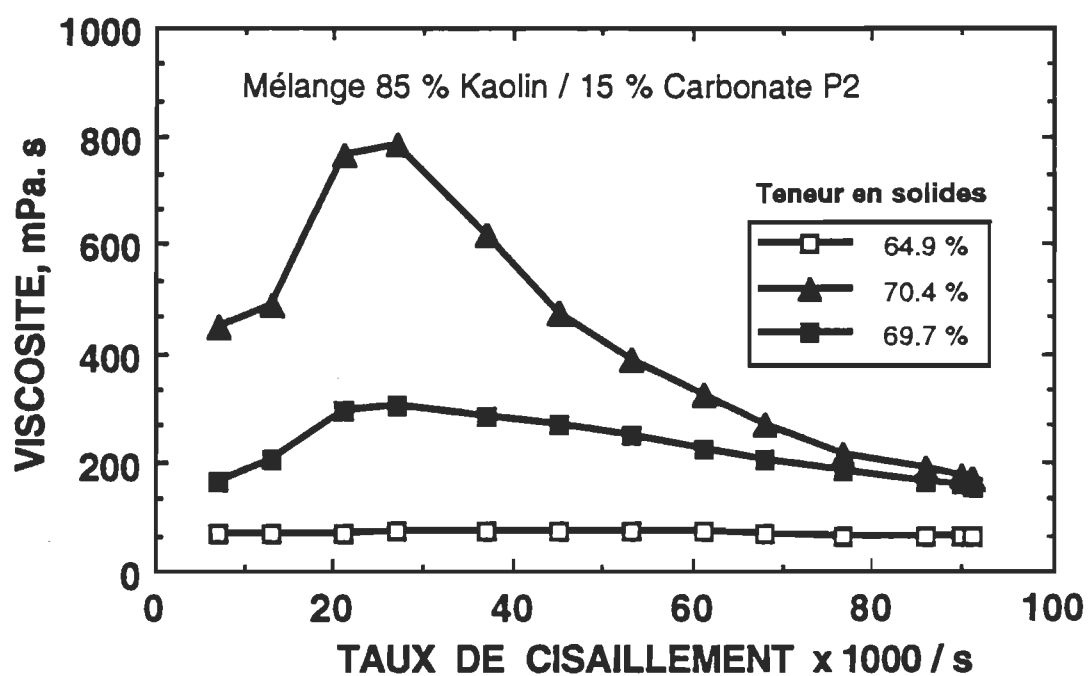


Figure 5.19 Influence de la teneur en solides de la sauce de couchage (viscosité vs taux de cisaillement).

thixotropie et de la viscosité apparente à un taux de cisaillement constant.

5.3.1.2- Viscosité Brookfield et pouvoir de rétention d'eau

Avec l'augmentation de la teneur en solides contenus dans les sauces de couchage, on a observé une augmentation de la viscosité Brookfield et du pouvoir de rétention d'eau.

5.3.2- Caractéristiques du papier couché et calandré

Basé sur le test d'hypothèse pour des comparaisons entre deux moyennes, une augmentation de teneur en solides dans les sauces de couchage n'a pas causé de différence significative dans les caractéristiques physiques suivantes du papier couché et calandré :

- blancheur;
- jaunissement;
- opacité;
- brillance spéculaire;
- rigidité spécifique;
- résistance à l'arrachage à sec IGT;
- absorption d'huile IGT;
- coefficient de transfert d'encre.

On a observé également qu'il y a une diminution de la rugosité Print Surf et de l'absorption d'encre K&N.

5.3.3- Résumé de l'effet observé en fonction de l'augmentation de la teneur en solides

Le tableau 5.21 résume les valeurs moyennes des caractéristiques physiques du papier après le calandrage et leurs tendances lorsque la teneur en solides de la sauce de couchage augmente.

L'augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage modifie la rhéologie. On note aussi que la viscosité de la sauce augmente, alors que la rugosité et l'absorption d'encre K&N du papier couché et calandré diminuent. Les autres caractéristiques demeurent constantes.

Tableau 5.21 : Effet de l'augmentation de la teneur en solides

| CARACTERISTIQUES | MOYENNE DE NIVEAU 64,4% | 69,7% | QUAND TENEUR EN SOLIDES AUGMENTE |
|---|----------------------------|----------------|--|
| Rhéologie | IN | D-btx P-atx | IN → D-btx P-atx |
| | pT | T | pT → T |
| Viscosité Brookfield (mPa.s) | 1308 | 4113 | augmente |
| Pouvoir de rétention d'eau (%) | 31 | 65 | — |
| Blancheur - ISO (%) | 83,1 | 82,5 | n.s. |
| Jaunissement (%) | 2,7 | 3,1 | n.s. |
| Opacité (%) | 91,4 | 90,8 | n.s. |
| Brillance spéculaire (unités de brillance) | 66,2 | 63,6 | n.s. |
| Rugosité Print Surf (µm) | 1,58 | 1,32 | diminue |
| Rigidité spécifique (N.mm) | 0,95 | 0,82 | n.s. |
| Résistance à l'arrachage à sec, IGT (kP.cm/s) | 26 | 29 | n.s. |
| Absorption d'huile, IGT dimension de tache (mm) | 135 | 144 | n.s. |
| Absorption d'encre K&N (%) | 22,6 | 18,5 | diminue |
| Coefficient de transfert d'encre (%) | 42,8 | 43,5 | n.s. |

SYMBOLES :

N - comportement Newtonien
 D - comportement dilatant
 P - comportement pseudoplastique
 T - comportement thixotropique
 R - comportement rhéopectique
 tx - taux de cisaillement
 a - haut
 b - bas
 f - fort
 p - peu
 l - légèrement

L'augmentation de la teneur en solides implique une diminution de la quantité d'eau présente dans la sauce, ce qui se traduit par une économie d'énergie requise pour le séchage du papier.

6- CONCLUSION

En modifiant le rapport kaolin/carbonate dans la sauce de couchage, l'existence d'interactions entre les différentes caractéristiques du papier couché et calandré devient évidente. Par exemple, pour produire un papier d'une blancheur plus élevée avec un faible jaunissement, il faut ajouter une plus grande quantité de carbonate de calcium au mélange. En contrepartie, ceci occasionnera une chute de la brillance du papier couché et calandré. L'augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage entraînera des changements au niveau de sa rhéologie, passant de pratiquement Newtonien à dilatant pour des bas taux de cisaillement et à pseudoplastique pour des taux plus élevés. Cette augmentation de la teneur en solide provoquera également une chute de la rugosité du papier. Les autres caractéristiques ne présentent pas de différence significative, ou sont situées dans une gamme de valeurs acceptable.

Les tableaux : 5.9 "Résumé de l'analyse comparative des sauces de couchage", 5.20 "Résumé de l'analyse comparative des papiers couchés et calandrés" et 5.21 "Comparaisons des moyennes avec une augmentation de la teneur en solides" permettent de choisir la formulation de sauce la plus appropriée pour produire un papier couché ayant des caractéristiques spécifiques.

Cette étude a porté seulement sur des pigments et autres composants de formulation disponibles sur le marché brésilien; il faut donc être prudent en extrapolant ces résultats à des produits d'autres marchés.

ANNEXE I

1. Rugosité Print Surf

2. Préparation de la sauce de couchage

3. Méthodologie Statistique

1. Rugosité Print Surf

La rugosité a été évaluée en employant l'appareil Print Surf selon les instructions du manuel de l'appareil.

L'essai a été réalisé à une pression de 10 kgf/cm².

Le résultat de la lecture est exprimé en μm (micromètre).

2. Formulation de la sauce

FEUILLE DE FORMULATION DE LA SAUCE - EXEMPLE
-----PROJET/CLIENT: Carbonate de calcium comme pigment en sauce
de couchage de papier

a. Formulation

. Pigment : KAOLIN-85 parties
CARBONATE P2-15 parties
 . Dispersant : 0,48% . Insolubilisant: 1%
 . Liant : 12% . Agent blancheur
 . Coliant : 1% . Fluorescent: 0,5%
 . Antimoussant: 1% . pH final: 8,7 ± 0,1
 . Lubrifiant : 1% . Teneur en solides: 65%

b. Tableau pour le calcul de composants
masse de pigment, en base sèche = 1400g

| Composant | A | B | C | D | E |
|--------------------|-------|------|---------|---------|-------|
| Eau | - | - | - | 571,81 | - |
| Kaolin | 99,12 | 85 | 1190 | 1200,56 | - |
| CaCO ₃ | 99,74 | 15 | 210 | 210,55 | - |
| Dispersant | 44,82 | 0,48 | 6,72 | 14,99 | - |
| Antimoussant | 100 | 1 | 14 | 14 | - |
| Eau (3:1) | - | - | - | 42 | - |
| | | | 1420,72 | 2053,91 | 69,17 |
| Liant | 49,93 | 12 | 168 | 336,47 | - |
| Coliant | 26,13 | 1 | 14 | 53,58 | - |
| Insolubilisant | 52,64 | 1 | 14 | 26,60 | - |
| Blanch.fluorescent | 39,67 | 0,5 | 2,78 | 7,0 | - |
| | | | 1619,50 | 2477,56 | - |
| Lubrifiant | 48,03 | 1 | 24,78 | 51,59 | - |
| | | | 1644,28 | 2529,15 | 65 |
| Sol. NaOH (80g/L) | - | - | | 40 | |

. pH final = 8,8 Teneur en solides = 64,14%
 . Viscos.Brookfield = 1340 mPa.s Température = 24°C

où A - Teneur en solides de composants
 B - Composition de la sauce
 C - Masse sèche
 D - Masse totale
 E - Teneur en solides de la sauce/dispersion

3. Méthodologie Statistique (41, 42)

La technique statistique est connue sous le nom d'"Analyse de Variance" ("ANOVA"). Cette technique a été complétée, lorsque nécessaire, par des tests de comparaison multiple. Pour la deuxième étape de l'étude (couchage de papier) l'essai factoriel complet a été adopté comme modèle, avec deux facteurs de contrôle (ANOVA "two-way"), les deux étant assumés "fixes":

$$X_{ijk} = \overset{(F)}{\quad} + \overset{(F)}{A^i} + \overset{(F)}{B_j} + \overset{(F)}{(AB)_{ij}} + \overset{(A)}{Zk_{(ij)}}$$

où:

X_{ijk} = caractéristique étudiée ou variable réponse

A_i, B_j = facteurs de contrôle (type et quantité de carbonate de calcium)

$(AB)_{ij}$ = interaction des facteurs (type x quantité de carbonate de calcium)

$ZK_{(ij)}$ = résidu

F = fixe

A = aléatoire

Les hypothèses vérifiées d'après le modèle ont été du type:

$$H_0: (\tau_A^2) = 0, \quad H_0: (\tau_B^2) = 0$$

C'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet du facteur A ou B respectivement sur la variable réponse considérée. Elles pouvaient également être du type $H_0: (\tau_{AB}) = 0$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet d'interaction entre les facteurs A et B sur la variable réponse.

Comme les deux facteurs ont été considérés "fixes", les tests de l'hypothèse ont tous été effectués par rapport au résidu, comme montré par l'algorithme pour la construction des "tests F" présenté ci-dessous.

| Hypothèses | Modèle | (F) a i | (F) b j | (A) r k | Espérance des carrés moyens | "Tests Fobs" |
|---|-------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------------|-------------------|
| ----- | | | | | | |
| | | | | | | QMA |
| $H_0 = (\tau^2_{Ai}) = 0$ | A_i | 0 | b | r | $\tau^2_z + br(\tau^2_A)$ | $F_{obs} = ---$ |
| ----- | | | | | | |
| | | | | | | QMR |
| $H_0 = (\tau^2_B) = 0$ | B_j | a | 0 | r | $\tau^2_z + ar(\tau^2_B)$ | $F_{obs} = ---$ |
| ----- | | | | | | |
| | | | | | | QMB |
| $H_0 = (\tau^2_{AB}) = 0$ | $(AB)_{ij}$ | 0 | 0 | r | $\tau^2_z + r(\tau^2_{AB})$ | $F_{obs} = -----$ |
| ----- | | | | | | |
| | | | | | | QM(AB) |
| | $Z_{k(ij)}$ | 1 | 1 | 1 | τ^2_z | - |
| ----- | | | | | | |
| QMA - carré moyen du facteur A | | | | | | |
| QMB - carré moyen du facteur B | | | | | | |
| QM(AB) - carré moyen de l'interaction AxB | | | | | | |
| QMR - carré moyen du résidu | | | | | | |

De plus, comme les facteurs de contrôle ont été considérés "fixes", quand une des hypothèses a été refusée à l'"ANOVA", il a été possible d'étendre l'analyse afin de localiser la source de la différence significative qui a mené au refus du H_0 , à travers l'utilisation des tests nommés comparaison multiple.

Le "test de Scheffé" a été adopté en raison de sa facilité d'exécution, basée sur les résultats de l'"ANOVA". Ce test présente, à un niveau théorique, une bonne efficacité lorsque comparé aux autres tests de comparaison multiple, comme, par exemple, le test de Tukey, le test de Duncan, le test de Bonferroni, le test de Contraste, etc.

Comme la plus grande partie des tests de comparaison multiple, le test de Scheffé procède par la comparaison entre une "différence observée" (Δ_{obs}) et une "différence critique" (Δ_{critique}) associée au niveau de signification du test (α = Probabilité (refuser H_0/H_0 est vrai)) qui sera de même adopté à l'"ANOVA". La différence observée (Δ_{obs}) est toujours obtenue par le modèle de la différence entre les moyennes des deux niveaux du facteur en étude qui sont en train d'être comparées, et la différence critique (Δ_{critique}) est obtenue par de l'expression mathématique:

$$\Delta_{\text{critique}}(\alpha) = \sqrt{\text{QMR} \times (k-1) \times \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right) \cdot F_{\text{critique}}(H_0, \alpha)}$$

où:

QMR = carré moyen du résidu

K = nombre de niveaux du facteur considéré

r_i, r_j = nombre de répétitions aux deux niveaux du facteur considéré pour des effets de comparaison, incluant le calcul de leurs moyennes.

$F_{\text{critique}}(H_0, \alpha)$: F_{critique} associé au test du H_0 original, effectué à l'"ANOVA" au niveau de signification (α).

La différence observée (Δ_{obs}) est obtenue au moyen de:

$$\Delta_{\text{obs}} = | X_i - X_j |$$

où:

X_i = mesure du i-ème niveau du facteur considéré

X_j = mesure du j-ème niveau du facteur considéré

Ainsi, si le test de comparaison multiple par Scheffé est fait pour tester la sub-hypothèse $H'_0 : A_i = A_j$, résultant du refus de $H_0 : (\tau^2_A) = 0$, $H'_0 : A_i = A_j$ sera refusé seulement si

$\Delta_{\text{obs}} \geq \Delta_{\text{critique}}(\alpha)$. Dans ce cas, on dit qu'il existe une différence significative entre le niveau (A_i) et le niveau (A_j) du facteur (A) en rapport avec la variable réponse étudiée. On dit qu'on n'a pas détecté de différence significative entre les niveaux (A_i) et (A_j) du facteur (A) dans le cas où

$$\Delta_{\text{obs}} \leq \Delta_{\text{critique}}(\alpha) .$$

Pour faciliter la représentation initiale des résultats des comparaisons multiples, on a adopté comme symbole une barre sur deux niveaux ou plus du facteur étudié, qui ne présentent pas de différence significative entre eux. Ainsi, si la sub-hypothèse $H'_0 : A_i = A_j$ n'a pas été refusée, on peut écrire:

$$\overline{A_i \quad A_j}$$

On comprend ceci comme: "on n'a pas détecté de différence significative entre les niveaux (Ai) et (Aj) du facteur (A) par rapport à la variable réponse.

Pour faciliter la représentation graphique et l'interprétation pratique, les niveaux du facteur en étude ont été classés par ordre croissant de moyenne, en fonction de la variable réponse considérée.

Lorsque l'"ANOVA" a refusé une hypothèse, et que le test de Scheffé sur cette même hypothèse n'a pas détecté de différence significative, un deuxième test de comparaison multiple a été appliqué afin de localiser la source de refus. Le test de Duncan a été choisi parce qu'il présente une sensibilité plus grande pour détecter des différences significatives.

Ce test a été appliqué seulement pour les cas où le test de Scheffé ne s'est pas montré suffisant, car il implique un plus grand nombre de calculs.

Le coefficient d'explication du modèle (R^2) exprime l'efficacité du modèle à expliquer la variation observée de la variable réponse. R^2 peut être exprimé ainsi:

$$R^2 = \frac{\text{SQ modèle}}{\text{SQ total}} = 1 - \frac{\text{SQ résidu}}{\text{SQ total}}$$

Pour la troisième étape de l'étude (augmentation de la teneur en solides de la sauce de couchage) un test de comparaison entre deux moyennes a été employé directement. L'une d'elles représentait la moyenne de la caractéristique étudiée pour le niveau de teneur en solides choisi à la première étape de l'étude, et, l'autre, la moyenne de cette caractéristique pour une teneur de solides plus élevée, choisie par la réalisation de tests expérimentaux.

RÉFÉRENCES

1. D'ALMEIDA, M.L.O., "Metodologia de avaliação de minerais para a indústria de papel", São Paulo, IPT/SENAI, 170 p. (1991).
2. D'ALMEIDA, M.L.O. (Coord), "Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação do papel", 2.ed., São Paulo, SENAI/IPT, v.2. (1988).
3. HUNGER, G.K. & BERGMANN, W., "A general survey of the European coated paper production and consumption", TAPPI COATING CONFERENCE Proceedings, New Orleans, p. 3-11 (1988).
4. BALDWIN, E.J. & BEAZLEY, K.M., "Factors affecting coating pigment developments", London, BPBIF, 6 p. (1980).
5. EKLUND, Dan., "High-solids coating colors", Tappi, 62(5):43-8, Mai (1979).
6. "Rheology and water retention of high-solids coating colors", TAPPI COATING CONFERENCE Proceedings, Cincinnati p.49-57 (1979).
7. PEREIRA, J.J. et al, "Depoimentos pessoais", São Paulo, 1980.
8. DANEAULT, Claude, "Études dirigées en pâtes et papiers: couchage du papier", Université du Québec, Trois-Rivières, 260p. (PNA-6003).

9. "ASSAYS in rheology", New York, Pitman, 103p. (1947)
10. CASEY, James P., "Pulp and paper chemistry and chemical technology", 3e éd., New York, Wiley-Interscience, v.4. (1983).
11. HARSVELDT, A., "The capillary viscometer to characterize the rheological behaviour of blade-coating colours", Paper Technol.Ind., 22(1):15-16,27-32, Jan./Feb. (1981).
12. BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., "Fenómenos de transporte", Barcelona, Reverté, 22-29p. (1980).
13. "Viscosity of coating clay slurry" Méthode standard TAPPI T648 om-88 (1988).
14. "HERCULES hi-shear viscometer", Kalamazoo, KALTEC, sodo. 8p.
15. DOWNS, T.A., "PCC could be big winner in paper industry alkaline conversion race", Pulp Paper, 64(5):108-110, May 1990.
16. GREENE, B.W. & REDER, A.S., "Electrokinetic and rheological properties of calcium carbonate dispersions used in paper coatings", Tappi, 57(5):101-106, May (1967).
17. HALL, G.E., "High speed dispersion of calcium carbonate", Pulp Paper Mag.Can., 73(11):88-92, Nov. 1972.
18. ROBINSON, J.V., "The dispersion of pigments for coating color", Tappi, 42(6):432-438, June (1959).

19. MILLMAN, N. & WHITLEY, J.B., "The effect of mixing intensity on the dispersion of coating pigments in water", Tappi, 43(12):974-982, Déc. (1960).
20. "Pigment dispersant for paper coating", Japan Pulp and Paper, 19(2):55-58, Juillet (1981).
21. ROHMANN, M.E., "The influence of sodium polyacrylate on the properties of coating colors", Tappi, 57(5):96-100, Mai (1974).
22. GAREY, C.L., "Physical chemistry of pigment in paper coating", chap. 6, TAPPI (1977).
23. DENNISON, S.R. & TOMS, G.L., "The surface properties of China-clay in relation to its use as a coating pigment", Tappi, 50(10):502-508, Octobre (1967).
24. DADOS dos laboratórios da C.P. - IPT.
25. GLOSSARY of terms relating to powders: BS 2955:1958, British Standards (1965).
26. "Powder Metallurgy-vocabylary" ISO 3252-1982, ISO, 1982.
27. "Metals handbook: powder metallurgy", 9e éd., s.L., ASM, s.d. v.7.
28. ALLEN, T., "Particle size measurement", 2e éd., London, Chapman and Hall, 454p., (1974).
29. SRESTY, G.C. & VENBATESWAR, R., "Particle size analysis", INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FINE PARTICLE PROCESSING, Las Vegas, Proceeding of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1980.

30. IRANI, R.R. & CALLIS, C.F., "Particle size measurement", New York, Wiley-Interscience (1963).
31. SHIMABUCURO, P.Y. et al, "Desenvolvimento de estudos para determinação do tamanho de partículas ultrafina", São Paulo, IPT/DITRAM (Relatório IPT 26977) (1988).
32. SUGUIO, K., "Introdução a sedimentologia", São Paulo, Edgard Blucher/EDUSP (1973).
33. CIOLA, R., "Fundamentos da catálise", São Paulo, Moderna/EDUSP (1981).
34. "COATED paper manufacture: principles & practices", Kalamazzo, Western Michigan University, (1987).
35. EKLUND, D., "Pigment particle size: its significance in paper coating", Chem. Technol., 9(5/6):299-312, (1975).
36. KUAN, G.S.S., "Espumas e antiespumantes no processo de revestimento de papel", São Paulo, Grupo Ultra. Divisão Química, s.d. 14p.
37. "MEASUREMENT of rheological properties", Ruislip, Contraves Industrial Products, 48p. (1968).
38. VAN WAZER, J.R. et al, "Viscosity and flow measurement", New York, Interscience, 406p. (1963).
39. SILVEIRA, M., "Metodologia e aplicações da técnica de recobrimento metálico em microscopia eletrônica", Spectrum J. Bras. Ciência, 1(2):21-31 (1981).

40. STINCHFIELD, J.C., CLIFT, R.A., THOMAS, J.J., "The water retention test in evaluating coating color", Tappi, 41(2):77-79, Feb. (1958).
41. MONTGOMERY, D.C. "Design and analysis of experiments", New York, John Wiley, 418p. (1976).
42. SNEDECOR, G.W. & COHRAN, W.G., "Statistical Methods", 6e éd., Ames, IOWA (1967).