

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

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

PAR
ÉRIC LORANGER

IMPACTS DE LA ZÉOLITE DANS LA FABRICATION
DE PAPIERS À VALEUR AJOUTÉE

SEPTEMBRE 2003

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

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

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

Avant-propos

Depuis toujours, l'homme a cherché à transmettre sa pensée au moyen de signes peints ou gravés sur différents supports. On a découvert des exemples très intéressants de peintures préhistoriques sur les murs des grottes d'Europe ainsi que sur les rochers de certaines régions d'Afrique. Plus tard, au cours de la période historique, les peuples ont voulu immortaliser leurs exploits guerriers et préserver leurs connaissances, leurs découvertes. Avec le temps, l'écriture prit forme, rendant possible la tenue des annales historiques, des inventaires, des bilans commerciaux et des notes répondant aux divers besoins domestiques.

L'avènement de l'ère informatique dans les années 1980 a inquiété les producteurs de papier. On prévoyait une baisse de la consommation de papier. En réalité, la possibilité de faire rapidement de multiples copies a plus tendance à faire augmenter la consommation de papier. Toutefois, le papier doit évoluer avec les perfectionnements de l'industrie de l'impression. On est bien loin aujourd'hui, des premiers grades de papiers fabriqués par Charles Fenerty, un Canadien de Halifax, en 1838. Ainsi, l'industrie papetière a vu apparaître différents grades de papier. Les grades de papiers supercalandrés sont, aujourd'hui la norme minimale dans les papiers impressions.

Toutefois, les exigences des différents clients et imprimeurs forcent, encore une fois, les papetiers à adapter leurs produits.

Remerciements

Je voudrais d'abord exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Bruno Chabot pour sa disponibilité, son soutien moral et sa patience. J'aimerais aussi le remercier de m'avoir permis de m'instruire en sa compagnie, dans le merveilleux domaine des pâtes et papiers.

Je tiens aussi à remercier mes différents collègues à la maîtrise et le personnel du Centre de Recherche en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoigné. Je voudrais particulièrement remercier Jason Baril, Sylvain Boccanfuso, Cindy Goeffroy, François Dubé, Vincent Colnat et Daniel Déry pour leur implication directe à ce projet de maîtrise.

Finalement, mes derniers remerciements iront au CRSNG pour leur contribution financière ainsi qu'Omya, Specialty Minerals, PQ Corporation, LPM Technologies et Kruger Trois-Rivières pour leur participation au projet de recherche.

Septembre 2003

Résumé

Les exigences de plus en plus poussées des imprimeurs nécessitent de produire des papiers possédant des propriétés optiques et d'imprimabilité supérieures. L'atteinte de ces objectifs repose sur l'incorporation d'une quantité appréciable de pigments et/ou de charges minérales dans le papier. Le carbonate de calcium précipité s'avère une alternative intéressante puisque ce pigment possède des caractéristiques optiques supérieures à la glaise pour un coût similaire. Cependant, le carbonate de calcium se dissout en milieu acide pour produire des ions calcium et du gaz carbonique dans les eaux blanches. Ceux-ci peuvent réagir avec certains composés du bois (matières colloïdales) présents dans l'eau blanche, favorisent la formation de dépôts, affectent l'opération de la machine à papier et diminuent la qualité du papier produit.

Nos objectifs sont basés dans une optique d'utilisation de la zéolite en milieu industriel. Dans un premier temps, une caractérisation de la solubilité du carbonate de calcium précipité (PCC) et du carbonate de calcium naturel (GCC) a été nécessaire à la bonne évaluation du phénomène. Une sonde permettant de mesurer les ions calcium libres ainsi qu'une acquisition informatique des données ont été nécessaires à cette étape. Dans un deuxième temps, l'étude de différentes stratégies de contrôle de solubilité par incorporation de gaz carbonique et d'un tampon à base de phosphate nous semblait être une alternative intéressante. Le même montage que l'étude de solubilité a été adopté. En conclusion de ces études préliminaires, un contrôle de solubilité est difficile.

Notre étude vise à utiliser une zéolite pour séquestrer les ions calcium libres dans les eaux blanches de la machine afin de limiter les effets néfastes de la dissolution du carbonate de calcium. À ce titre, nous avons évalué les effets potentiels de la zéolite au niveau de la rétention, du drainage et sur les propriétés optiques et mécaniques des papiers produits. La rétention a été évaluée selon les travaux de Britt *et al.* tandis que le drainage demandait la mise au point d'un appareil permettant son évaluation. Cet appareil était constitué d'un réservoir de drainage dynamique équipé d'une pompe à vide et d'un capteur de pression connecté sur acquisition informatique. Cet équipement nous

a permis de caractériser sous forme de courbes le drainage des différentes suspensions fibreuses. Les propriétés optiques et physiques des feuilles de formette standard, calandrées avec l'aide d'une calandre de laboratoire Beloit ont été étudiées.

À la lumière de ces différentes études, nous pouvons conclure que l'utilisation de la zéolite comme séquestrant d'ions Ca^{2+} contenu dans les eaux blanches est possible. De plus, le retour de la zéolite sur la machine à papier ne semble pas affecter la rétention et le drainage pour les programmes polymériques typiquement utilisés en fabrication de papiers supercalandrés. Les feuilles contenant de la zéolite possèdent des propriétés optiques supérieures tandis que les propriétés physiques diminuent légèrement. Malgré cette situation, l'utilisation de zéolite à titre d'additif est désormais chose possible. Toutefois, une étude similaire avec différents mélanges zéolite-PCC devra être effectuée et ce, afin de corroborer les résultats de la présente étude.

Septembre 2003

Mots-clés

Pâtes mécaniques, papiers supercalandrés, fabrication en milieu neutre, zéolite, glaise, carbonate de calcium précipité, carbonate de calcium naturel, dissolution, inhibition de solubilité, séquestration, rétention, drainage, propriétés optiques, propriétés physiques, calandrage, polymères.

Table des matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements	iii
Résumé	iv
Mots-clés.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xvi
Liste des équations	xviii
Liste des abréviations	xix
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1 Du bois au papier	1
1.2 Les papiers supercalandrés.....	8
1.3 Description de la problématique	15
1.4 Solution proposée	17
1.5 Objectifs.....	18
1.6 La zéolite.....	19
1.6.1 Propriétés physiques de la zéolite	21
1.6.2 Séquestration des ions calcium par la zéolite	24
1.7 Description des pigments de base	26
1.7.1 La glaise	26
1.7.2 Le carbonate de calcium naturel et précipité	32
1.8 Les systèmes polymériques.....	37
1.8.1 Les polymères	37
1.8.2 Les systèmes à double composante.....	40

1.8.3	Les systèmes à triple composante	41
Chapitre 2 - Matériels et méthodes		43
2.1	Solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu	43
2.1.1	Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu	44
2.1.2	Types d'acides	46
2.1.3	Préparation des pigments	47
2.2	Contrôle de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu	47
2.2.1	Dioxyde de carbone	48
2.2.2	Tampons à base de phosphate	50
2.3	Étude cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un système en discontinu	51
2.3.1	Montage expérimental initial	51
2.3.2	Montage expérimental modifié	52
2.3.3	Méthodologie pour la séquestration des ions calcium dans un système en discontinu	54
2.4	Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu	55
2.4.1	Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu	55
2.4.2	Méthodologie pour l'étude de la solubilité dans un système en continu	57
2.5	Étude cinétique de la séquestration des ions calcium dans un système en continu	58
2.5.1	Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium dans un système en continu	58
2.5.2	Méthode expérimentale de séquestration des ions calcium dans un système en continu	60
2.6	Étude de la rétention de charges minérales	60
2.6.1	Réservoir de drainage dynamique	61
2.6.2	Méthodologie pour la mesure de la rétention des charges minérales	63
2.6.3	Préparation du mélange de pâtes	65
2.6.4	Préparation des polymères	66

2.6.5	Cendres et perte au feu.....	69
2.7	Étude du drainage de suspensions fibreuses contenant des charges minérales.....	71
2.7.1	Programme informatique pour le système de drainage sous vide	74
2.7.2	Méthodologie pour le drainage avec charges minérales	74
2.8	Étude des propriétés physiques de papiers contenant différentes charges minérales.....	77
2.8.1	Fabrication des feuilles	77
2.8.2	Propriétés papetières des feuilles.....	83
Chapitre 3 - Résultats et discussions.....		86
3.1	Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu.....	86
3.2	Contrôle de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu.....	89
3.2.1	Contrôle de la solubilité du PCC par le gaz carbonique.....	90
3.2.2	Contrôle de la solubilité du PCC à l'aide d'un tampon à base de phosphate	93
3.3	Cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un procédé en discontinu	95
3.3.1	Comparaison du pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite dans l'eau blanche et l'eau déminéralisée	96
3.3.2	Influence du type de carbonate de calcium sur le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite	100
3.3.3	Influence du dosage de la zéolite sur l'efficacité de séquestration des ions calcium.....	101
3.4	Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu	103
3.5	Cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un procédé en continu	106
3.5.1	Séquestration en continu des ions calcium avec une suspension de zéolite naturelle ou acidifiée.....	106
3.5.2	Séquestration en continue avec une suspension de zéolite acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.....	109
3.6	Étude de la rétention de charges minérales.....	110

3.6.1	Rétention de la zéolite en fonction du dosage pour une pâte à pH ajusté ou non	111
3.6.2	Comparaison de la rétention de la zéolite, du PCC et de la glaise	117
3.7	Étude du drainage de suspensions fibreuses contenant des charges minérales	122
3.7.1	Caractérisation du drainage d'une suspension fibreuse avec pigments et polymères	122
3.7.2	Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant de la zéolite, du PCC ou de la glaise.	126
3.8	Étude des propriétés physiques et optiques de papier avec glaise, zéolite et PCC comme pigment de charge	132
3.8.1	Essais de conditions de calandrage de feuilles contenant de la glaise	132
3.8.2	Étude comparative des propriétés physiques et optiques de feuilles contenant de la glaise	133
3.8.3	Étude des propriétés physiques et optiques de feuilles contenant de la zéolite et du PCC	134
3.8.4	Étude comparative de la perte de propriétés physiques en fonction de la charge en pigment entre la glaise et la zéolite	139
Chapitre 4 - Conclusions.....		149
Bibliographie.....		155
Annexe 1 : Étude de solubilité en discontinu.....		158
Caractéristiques de l'appareil de mesure ORION 720A.....		158
Électrode de calcium libre ORION 97-20 IONplus.....		159
Sonde à pH de Type ROSS.....		164
Caractéristiques des acides utilisés.....		168
Annexe 2 : Étude de séquestration en discontinu.....		169
Procédure d'utilisation de l'acquisition de données		169
Description sommaire du programme d'acquisition de données.....		171
Annexe 3 : Étude de solubilité en continu		173
Procédure d'amorçage du montage en continu.....		173

Annexe 4 : Étude de séquestration en continu	174
Procédure d'amorçage du montage en continu	174
Annexe 5 : Étude du drainage avec des charges minérales.....	175
Description du programme informatique.....	175

Liste des figures

Figure 1.1	Schéma général d'un procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM).....	3
Figure 1.2	Schéma général d'un procédé de mise en pâte Kraft.	4
Figure 1.3	Schéma général d'un procédé de blanchiment au peroxyde.	5
Figure 1.4	Représentation d'une machine à papier de type Fourdrinier.	7
Figure 1.5	Consommation mondiale de papiers supercalandrés en 1997	8
Figure 1.6	Demande mondiale de différents grades de papiers en 1997	9
Figure 1.7	Capacité de production mondiale de différents grades de papiers en 1998	9
Figure 1.8	Grades en fonction de leur qualité et de leur prix relatif	10
Figure 1.9	Calandres en série et en mode continu.....	11
Figure 1.10	Supercalandre avec finition des deux côtés de la feuille	12
Figure 1.11	Opération d'une supercalandre	13
Figure 1.12	Répartition des papiers supercalandrés en Europe de l'Ouest	14
Figure 1.13	Répartition des papiers supercalandrés en Amérique du Nord	14
Figure 1.14	Diagramme simplifié du procédé de fabrication proposé pour du papier supercalandré contenant du PCC et de la zéolite.	18
Figure 1.15	Principaux domaines d'utilisation de la zéolite	20
Figure 1.16	Structures de zéolites en fonction de l'assemblage des tétraèdres d'aluminiums et de silices.	20
Figure 1.17	Structure cristalline d'une zéolite de type A.....	24
Figure 1.18	Représentation d'un pore dans le réseau cristallin de la zéolite de type A.	24
Figure 1.19	Schématisation du procédé de fabrication de glaise par traitement en suspension	27
Figure 1.20	Processus de délamination des plaquettes de glaise	28
Figure 1.21	Morphologie de la glaise régulière nord américaine.....	31
Figure 1.22	Schéma du procédé de fabrication du GCC	33
Figure 1.23	Morphologie du PCC	36
Figure 1.24	Morphologie du GCC	36
Figure 1.25	Structure chimique d'un polyamine typique.....	38
Figure 1.26	Structure chimique d'un polyadamac.	38

Figure 1.27	Structure chimique typique d'un polyacrylamide cationique (PAMC).....	39
Figure 1.28	Structure chimique de l'oxyde de polyéthylène	39
Figure 1.29	Ponts hydrogène reliant le PEO et la résine phénolique	40
Figure 1.30	Coagulation en mosaïque.....	41
Figure 1.31	Floculation par pontage du PAMC	41
Figure 2.1	Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu.....	43
Figure 2.2	Montage expérimental pour l'étude du contrôle de la solubilité du carbonate de calcium en présence de CO ₂	49
Figure 2.3	Interface utilisateur du programme d'acquisition ORION 720A.....	53
Figure 2.4	Montage expérimental pour l'étude de solubilité en continu.....	56
Figure 2.5	Montage expérimental pour l'étude de la cinétique de séquestration des ions calcium en continu	59
Figure 2.6	Schéma explosé d'un réservoir de drainage dynamique	62
Figure 2.7	Schéma global d'un réservoir à drainage dynamique	63
Figure 2.8	Schéma du système de drainage (version originale).....	72
Figure 2.9	Schéma du système de drainage (version modifiée).....	73
Figure 2.10	Schéma d'une feuille prête au calandrage.....	81
Figure 2.11	Représentation d'une calandre « Beloit Wheeler »	82
Figure 2.12	Conversion de la pression appliquée en PLI pour la calandre «Beloit Wheeler».....	83
Figure 2.13	Représentation des sections des tests physiques sur une feuille	85
Figure 3.1	Solubilité du PCC et du GCC en fonction du pH et de la température (acide utilisé: H ₃ PO ₄ 3N).	87
Figure 3.2	Répétitivité de la mesure de la solubilité du PCC en fonction du pH et de la température (acide utilisé: H ₃ PO ₄ 3N).....	88
Figure 3.3	Impact du type d'acide (H ₃ PO ₄ 3N ou HCl 1N) et de la température sur la solubilité du PCC (solution de 400 ppm Ca ²⁺).	89
Figure 3.4	Impact du débit de CO ₂ sur la concentration en ions Ca ²⁺ en fonction.	91
Figure 3.5	Effet du débit de CO ₂ sur le pH de la suspension de PCC.....	92
Figure 3.6	Variation de la concentration en ions Ca ²⁺ pour une suspension de PCC contenant une solution tampon à base d'un mélange KH ₂ PO ₄ -NaOH (pH = 7).....	93

Figure 3.7	Variation du pH pour une solution de PCC contenant une solution tampon à base d'un mélange $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ (pH = 7).	94
Figure 3.8	Résultat typique d'un essai de séquestration des ions Ca^{2+} dans un système en discontinu avec 1% p/p de zéolite	97
Figure 3.9	Effet du pourcentage de zéolite sur la séquestration des ions calcium dans l'eau blanche (EB) et l'eau déminéralisée (ED).	98
Figure 3.10	Effet du pourcentage de zéolite sur le pH de solutions d'eau blanche (EB) et d'eau déminéralisée (ED).	99
Figure 3.11	Effet du type de carbonate de calcium (GCC ou PCC) sur le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite.	100
Figure 3.12	Effet du dosage de la zéolite sur la séquestration des ions calcium en fonction du temps.	102
Figure 3.13	Effet du dosage de la zéolite sur le pH en fonction du temps.	103
Figure 3.14	Essai de la sonde au calcium pour la mesure de la concentration d'ions calcium dans un système en continu.	104
Figure 3.15	Atténuation de l'oscillation de la mesure de la sonde de calcium pour la mesure de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu.	105
Figure 3.16	Effets de la concentration de zéolite et du pH de la suspension de zéolite sur le pouvoir de séquestration des ions Ca^{2+} par la zéolite dans un système en continu.	107
Figure 3.17	Effet de la zéolite et du pH des suspensions sur le pH du mélange dans un système de séquestration des ions calcium en continu.	108
Figure 3.18	Séquestration en continu des ions Ca^{2+} par une suspension de zéolite acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique	110
Figure 3.19	Rétention première passe totale pour une suspension de pâte à pH non ajusté (polydadmec-PAMC).	112
Figure 3.20	Rétention première passe pigment pour une suspension de pâte à pH non ajusté (polydadmec-PAMC).	113
Figure 3.21	Rétention première passe pigment pour une pâte à pH ajusté avec de l'acide chlorhydrique (polydadmec-PAMC).	115
Figure 3.22	Rétention première passe pigment pour une pâte à pH ajusté avec de l'acide phosphorique (polydadmec-PAMC).	116
Figure 3.23	Comparaison de la rétention première passe pigment pour une pâte à pH non ajusté, ajustée avec de l'acide phosphorique et ajustée avec de l'acide chlorhydrique (polydadmec-PAMC).	117

Figure 3.24	Comparaison de la rétention première passe de la zéolite, la glaise et le PCC pour le programme polydadmec-PAMC à 10% p/p de pigments.	118
Figure 3.25	Comparaison de la rétention première passe de la zéolite, la glaise et le PCC pour le programme polydadmec-polyacrylamide cationique à 20% p/p de pigment.	119
Figure 3.26	Comparaison de la rétention du PCC et de la zéolite pour le programme de polymère polyamine-polyacrylamide cationique à 10% p/p de dosage.....	120
Figure 3.27	Comparaison de la rétention du PCC et de la zéolite pour le programme de polymère polydadmec-Résine phénolique-PEO/PAM à 10% p/p de charge.....	121
Figure 3.28	Courbe typique de drainage d'une suspension fibreuse.....	123
Figure 3.29	Effet du dosage du coagulant et du flocculant sur le drainage d'une suspension fibreuse contenant 20% p/p de PCC dans la masse (programme polydadmec-polyacrylamide cationique).....	125
Figure 3.30	Effet des divers programmes de polymères sur le drainage d'une suspension fibreuse contenant 10% p/p de PCC.	126
Figure 3.31	Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 10% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polydadmec-polyacrylamide cationique.....	127
Figure 3.32	Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 20% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polydadmec-polyacrylamide cationique.....	128
Figure 3.33	Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 10% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polydadmec-Résine phénolique-PEO/PAM.....	130
Figure 3.34	Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 20% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polydadmec-Résine phénolique-PEO/PAM.....	131
Figure 3.35	Comparaison de la blancheur et de l'opacité de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.	135
Figure 3.36	Comparaison du lustre à 75° des feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.	136
Figure 3.37	Comparaison de la rugosité et de la porosité PPS de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.	137
Figure 3.38	Comparaison de la longueur de rupture et de l'indice de déchirure de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.....	138

Figure 3.39	Comparaison de l'indice d'éclatement de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.....	139
Figure 3.40	Quantité de pigments dans la feuille en fonction de la quantité ajoutée dans la masse pour la zéolite et la glaise.	140
Figure 3.41	Blancheur ISO de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	141
Figure 3.42	Opacité ISO de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	142
Figure 3.43	Lustre à 75° de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	143
Figure 3.44	Rugosité PPS de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	144
Figure 3.45	Porosité PPS de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	145
Figure 3.46	Longueur de rupture de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	146
Figure 3.47	Indice d'éclatement de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	147
Figure 3.48	Indice de déchirure de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.	148

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Sous-divisions des zéolites de type A	21
Tableau 1.2	Caractéristiques principales de la zéolite Type Na-4A Valfor100 (Advera 401)	22
Tableau 1.3	Composition chimique de la zéolite Valfor100	23
Tableau 1.4	Caractéristiques principales de la zéolite et d'un échangeur d'ions organiques en terme d'échange d'ions.	25
Tableau 1.5	Composition chimique de différentes glaises	30
Tableau 1.6	Propriétés générales de trois types de glaises commerciales	31
Tableau 1.7	Composition chimique du PCC et du GCC	35
Tableau 1.8	Caractéristiques physiques du GCC et du PCC	35
Tableau 2.1	Caractéristiques des débitmètres.....	48
Tableau 2.2	Tampons de phosphate versus le pH.....	50
Tableau 2.3	Conditions expérimentales de rétention de charges minérales	64
Tableau 2.4	Programmes de rétention typiques de grade SC dans l'industrie.....	65
Tableau 2.5	Séquence d'injection pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30	67
Tableau 2.6	Séquence d'injection pour le programme XYZ2-résine phénolique PEO/PAMC.....	67
Tableau 2.7	Dosage pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2- PAMC30	68
Tableau 2.8	Dosage pour le programme XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC	69
Tableau 2.9	Facteur de perte au feu pour les pigments inorganiques	70
Tableau 2.10	Caractéristiques physiques de la pompe à vide.....	74
Tableau 2.11	Conditions expérimentales de drainage avec charges minérales	75
Tableau 2.12	Séquence d'injection des polymères pour les tests de drainage pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30	76
Tableau 2.13	Séquence d'injection des polymères pour les tests de drainage pour les programmes XYZ2-résine phénolique PEO/PAMC	76
Tableau 2.14	Proportion du mélange pour les feuilles calandrées.....	78
Tableau 2.15	Conditions de calandrage.....	82
Tableau 2.16	Méthode TAPPI utilisées pour les tests de propriétés papetières	84

Tableau 3.1	Étalonnage des débitmètres SHO-RATE pour la mesure du débit de gaz carbonique.....	90
Tableau 3.2	Conditions de calandrage des feuilles de formette British.....	133
Tableau 3.3	Propriétés physiques et optiques de feuilles de laboratoire calandrées contenant de la glaise et du PCC.	134

Liste des équations



$$\% \text{Solides} = \frac{\text{Masse sèche}}{\text{Masse initiale}} \times 100$$

Équation 2.1..... 47

$$\text{Cs}(\%) = \frac{\text{C (ppm)}}{\text{Ci (ppm)}} \times 100$$

Équation 3.1..... 97

$$\text{RPP}_{\text{Totale}} = \frac{C_A - C_F}{C_A} \times 100$$

Équation 3.2..... 112

$$\text{RPP}_{\text{Pigments}} = \frac{(C_A \times A_A) - (C_F \times A_F)}{C_A \times A_A} \times 100$$

Équation 3.3..... 112

Liste des abréviations

A_A	Cendres alimentation (%)
A_F	Cendres filtrat (%)
AT-PCC	« Acid Tolerant Precipitated Calcium Carbonate », Carbonate de calcium précipité tolérant à l'acide
ATC	« Automatic Temperature Compensation », Compensation automatique de température
C	Concentration ponctuelle de Ca^{2+} (ppm)
C_s	Concentration standardisée de Ca^{2+} (%)
C_A	Consistance alimentation (%)
C_F	Consistance filtrat (%)
C_i	Concentration initiale de Ca^{2+} (ppm)
cm^3/min	Centimètre Cube par minute
cm	Centimètre
cm^3	Centimètre cube
DADMAC	« Diallyldimethylammonium Chloride », Chlorure de diallyldiméthylammonium
DDJ	« Dynamic Drainage Jar », Jarre de drainage dynamique
EB	Eau blanche
ED	Eau déminéralisée
FGL	« Fine Ground Limestone », Marbre broyé finement
g	Gramme
GCC	« Ground Calcium Carbonate », Carbonate de calcium broyé
IFGL	« Intermediary Fine Ground Limestone », Marbre broyé intermédiaire
ISA	« Ionic Strength Adjustor », Ajusteur de force ionique
ISO	« International Standard Organisation », Organisation internationale de normalisation
IZA	« International Zeolite Association », Association internationale de zéolite
kN	Kilonewtons
kW	Kilowatts
l	Litre
LTA	« Linde Type A Zeolite », Zéolite Linde Type A
LWC	« Light weight coated », Papier couché léger
M	Concentration Molaire
mesh	« Number of Openings per Linear Inch », Mailles par pouce
mg	Milligramme
min	Minute
mL	Millilitre
ms	Milliseconde
mV	Millivolts
m^2	Mètre carré
m^3	Mètre cube

N	Concentration Normale
p/p	Ratio poids sur poids
Pa	Pascal
PAMC	Polyacrylamide cationique
PCC	« Precipitated Calcium Carbonate », Carbonate de calcium précipité
PEO	« Polyethylene oxide », Oxyde de polyéthylène
PLI	« Pounds per Linear Inch », Livre par pouce linéaire
ppm	Parties par million
PPS	« Parker Print Surf »
PSI	« Pounds per Square Inch », Livre par pouce carré
PTM	Pâte thermomécanique
rpm	« Rotation Per Minute », Révolutions par minute
RPP	Rétention première passe
RPPT	Rétention première passe totale
RPPP	Rétention première passe pigment
SC	« Supercalandered paper », Papier supercalandré
TAPPI	« Technical Association for the Pulp and Paper Industry », Association technique des pâtes et papiers (USA)
UFGL	« Ultra Fine Ground Limestone », Marbre broyé ultrafin
μ V	Microvolts
μ m	Micromètre

Chapitre 1 - Introduction

Depuis de nombreuses années, les industries des pâtes et papiers modifient constamment leurs produits afin de répondre à la demande du marché. La tendance actuelle étant aux papiers à valeur ajoutée, de nombreuses études sont donc requises afin de comprendre en détail cette nouvelle technologie de fabrication. Le sujet de ce mémoire porte sur la fabrication de papiers supercalandrés à base de pâte mécanique et sur la problématique résultante. Tout d'abord, expliquons l'origine du papier à base de pâte mécanique à partir de sa matière première, la fibre.

1.1 Du bois au papier

Il y a bien des années, le papier était fabriqué avec divers matériaux. Les Assyriens sculptaient des tables d'argiles, des tablettes de cuivre et parfois même, de l'écorce provenant d'arbres. Les Égyptiens ont grandement contribué à l'essor du support papier. Ils ont fabriqué les tous premiers papyrus à partir d'une plante aquatique. Tout comme aujourd'hui, ils écorçaient les tiges de la plante pour finalement tailler la moelle en fines lamelles. Un assemblage des lamelles et un pressage conduisaient à la formation d'une feuille de papyrus. Les Hébreux fabriquaient leurs supports à écriture à partir de peaux de mouton ou de chèvre taillées et enroulées pour former un parchemin. Les Romains eux utilisaient des tablettes de cire réutilisable ainsi que du papyrus égyptien traité avec un enduit à base de farine. Les Chinois eux, filtraient une suspension de fibres végétales sur un tamis pour ainsi obtenir, après séchage, une feuille de papier. L'invention de la fabrication du papier est attribuée au Chinois Ts'ai Lun. À cette époque, les fibres employées provenaient du coton, du lin, du chanvre et de chiffons.

De nos jours, presque tous les papiers sont fabriqués à partir de fibres cellulosiques provenant du bois. Cette idée est attribuée à René Antoine Réaumur (1729) mais, elle fut réalisée en laboratoire par Charles Fenerty (1838). Toutefois, le procédé de mise en pâte mécanique fut attribué à un certain Frederich G. Keller en 1856. Au niveau de la pâte chimique, il a fallu attendre la fin des travaux des Anglais Hugh Burgess et Charles

Watt (1852) ainsi que des travaux de l'Américain Benjamin C. Tighman (1866) pour assister à la mise au point du procédé Kraft (1885).

Maintenant que la source principale de fibres est le bois, il faut différencier les différents types de procédés de mise en pâte. Il y a deux catégories principales de mise en pâte : la mise en pâte mécanique et la mise en pâte chimique. Chaque procédé a le même but : extraire les fibres cellulosiques de sa matrice naturelle. Il faut savoir que les fibres sont liées entre elles par la lignine qui agit comme une colle naturelle. Ainsi, les procédés de séparation viseront la lignine versus les fibres cellulosiques. La mise en pâte mécanique comprend deux catégories : la pâte mécanique de meule et la pâte mécanique de raffineur. La mise en pâte chimique comprend aussi plusieurs catégories dépendamment du procédé chimique utilisé. Dans le cadre de cette étude, la pâte mécanique provient de raffineurs et la pâte chimique d'un procédé Kraft. Ainsi, l'accent sera mis sur les pâtes mécaniques de raffineur et sur les pâtes chimiques Kraft.

Le procédé mécanique de raffinage produit de la matière fibreuse directement à partir de copeaux de bois. Les copeaux sont introduits au centre de deux plaques dentelées en rotation. Le mouvement des plaques provoque une forte force de cisaillement qui arrache les fibres à sa structure naturelle composée principalement de lignine et de fibres. Le patron des rainures sur les plaques de raffineurs est donc très important sur l'application de cette force sur les fibres. En effet, un patron trop agressif envers les fibres aura tendance à couper les fibres tandis qu'un patron trop doux n'arrachera pas de fibres. Le patron des plaques est habituellement constitué de trois sections. La première section, au centre, est une section de broyage des copeaux. La deuxième section est une section intermédiaire qui participe surtout à la séparation des fibres. La dernière étape est une étape de finition afin d'obtenir les différentes caractéristiques de pâte souhaitées. Il existe toutefois une variante très populaire à cette mise en pâte mécanique de raffineur. La variante est la pâte thermomécanique et consiste à mettre sous pression la section de raffinage pour ainsi permettre une augmentation de pression et de température. Cette augmentation de température a pour effet de ramollir la lignine et ainsi, faciliter l'extraction de fibres intactes. La température de transition de la lignine se situe autour

de 180°C. Un procédé de mise en pâte thermomécanique possède un rendement d'environ 95%. La figure 1.1 représente les procédés de fabrication d'une pâte thermomécanique (PTM) [1].

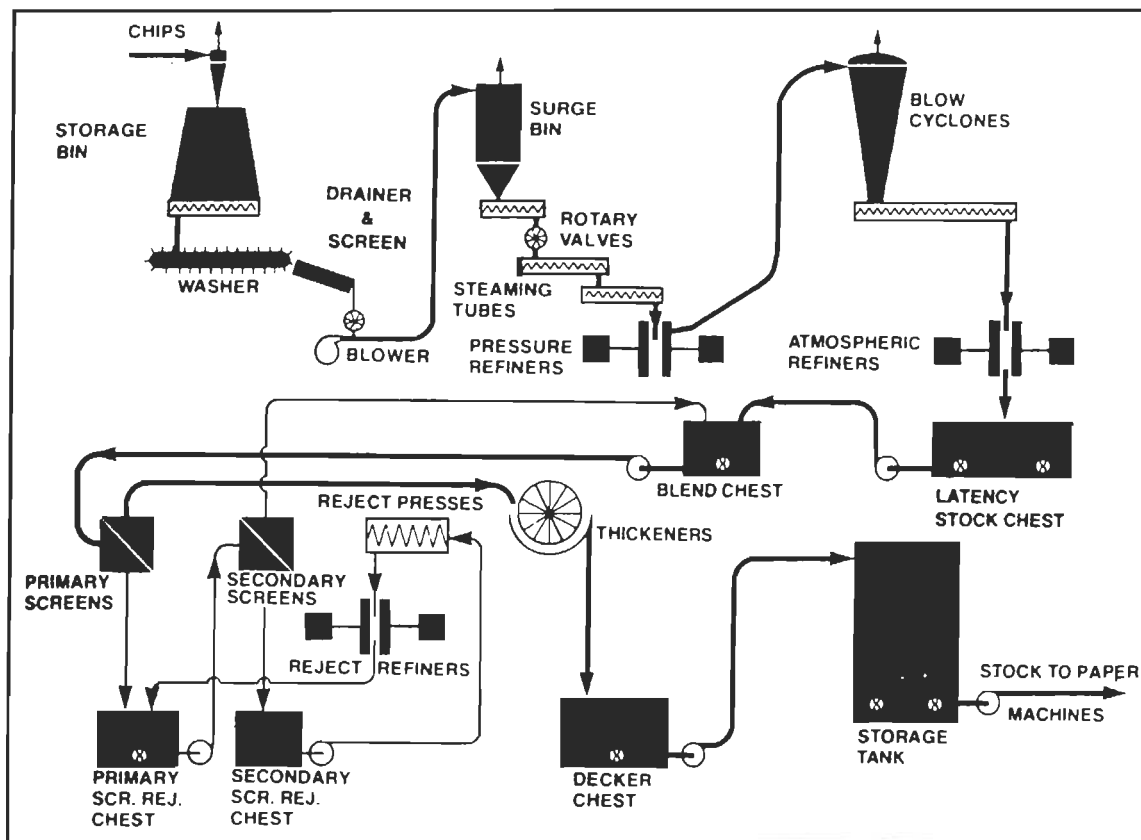


Figure 1.1 Schéma général d'un procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM).

La mise en pâte chimique Kraft s'effectue en plusieurs étapes. La première est l'étape de cuisson des copeaux de bois. Les copeaux sont mis en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S). Après un temps de cuisson déterminé, la pâte est lavée pour ainsi obtenir la liqueur noire et de la pâte Kraft. Ce procédé de mise en pâte possède un rendement d'environ 50% tout dépendamment du temps de cuisson. La figure 1.2 illustre les principales étapes d'un procédé de mise en pâte Kraft [1].

description complète de cette technologie de blanchiment. Toutefois, la figure 1.3 donne les étapes générales d'un procédé de blanchiment au peroxyde [1].

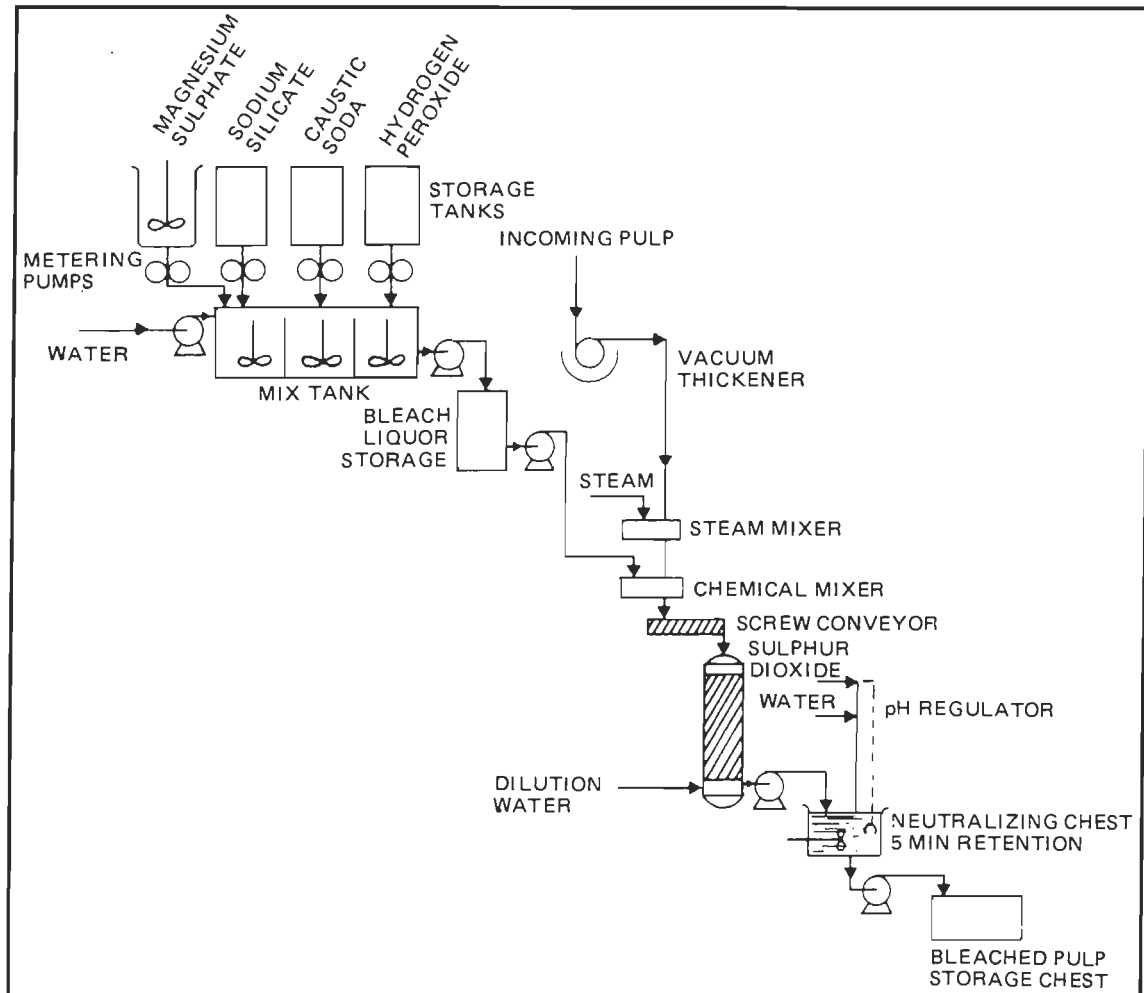


Figure 1.3 Schéma général d'un procédé de blanchiment au peroxyde.

Suite au blanchiment des pâtes, les différentes proportions de pâtes composant la recette sont mélangées dans le réservoir de mélange. Ce mélange de pâtes est ensuite tamisé, épuré et classifié afin d'obtenir la meilleure qualité de pâte possible. La pâte épurée est ensuite déversée dans le réservoir de machines ou le pigment est habituellement ajouté. Les points d'injection des différents polymères de rétention sont fonction du temps requis par celui-ci. Une fois les ajouts terminés, la pâte est amenée vers la caisse d'arrivée de la machine à papier. La production de papier est principalement un

processus de filtration. La toile de la machine à papier peut être considérée comme étant un filtre continu sur lequel la plus grande partie de la proportion de solides de la pâte sera retenue. Les solides non retenus s'égouttent à travers la toile avec la majorité du liquide pour former l'eau blanche. Il faut noter que cette eau contient des éléments fins (fibres, charges) qui passent à travers le réseau fibreux et les mailles de la toile. Quand le papier n'est pas coloré, elle a l'aspect du lait d'où son appellation « d'*eau blanche* ».

Une machine à papier pour fabriquer du papier supercalandré comporte quatre parties essentielles. La première section est la section fabrication du matelas fibreux. Celui-ci se forme sur une ou plusieurs toiles avec arrivée de la suspension diluée à 0,5% de consistance, par l'intermédiaire de la caisse d'arrivée. La suspension fibreuse épurée et diluée arrive dans la caisse d'arrivée de la machine à papier, par l'intermédiaire de conduites de section circulaire, à des vitesses comprises entre 2,5 et 6 m/s. A son arrivée sur la toile de la table de formation, ce flot est délivré à travers une section rectangulaire sur toute la largeur de la machine à papier. Ce jet de pâte doit, d'autre part, être homogène et lisse, stable dans le temps et constitué d'une suspension parfaitement défloculée afin d'optimiser la formation ultérieure du papier. Ainsi, la caisse d'arrivée doit répartir uniformément dans le temps et dans l'espace le jet de pâte en plus de défloculer et maintenir la pâte homogène. Sur la table plate, la pâte est drainée de son eau sous forte turbulence pour ainsi sortir de cette section à une consistance d'environ 20%.

La deuxième section est la section des presses. Cette section a pour but de retirer le maximum d'eau de la feuille, uniquement par pressage entre des rouleaux. En effet, l'eau enlevée à cette étape constitue une économie au niveau de la sécherie. La consistance de la pâte à la sortie de la section des presses est d'environ 40%. La troisième section est la section de la sécherie. La sécherie évapore le reste de l'eau de la pâte qui ne peut plus être éliminée par égouttage ou par pressage. Elle évapore l'eau par le passage de la feuille sur des cylindres chauffés à la vapeur, afin d'arriver à une siccité de 95%. Cette partie étant très énergivore, il est préférable que la feuille arrive la plus sèche possible à

ce stade. La figure 1.4 expose les différentes sections de la machine à papier de type Fourdrinier [1].

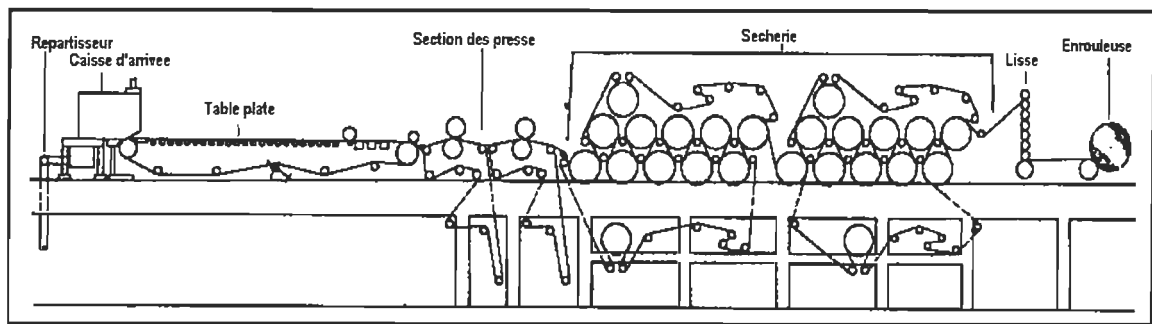


Figure 1.4 Représentation d'une machine à papier de type Fourdrinier.

Il faut savoir qu'un égouttage efficace de l'eau sur la toile de formation est très important. Notamment, plus le drainage est rapide, meilleure sera la production (vitesse de la machine). De plus, une feuille plus sèche à la sortie de la zone de formation risquera moins de se casser lors du passage à la section des presses. La feuille étant sous tension, elle doit être la plus résistante possible. Il est plus économique de retirer l'eau par égouttage que par séchage. Différents éléments de drainage favorisent l'égouttement de l'eau sur la table de formation. Ces différents éléments d'égouttage utilisent un vide extérieur ou un vide hydrodynamique. Ainsi, on retrouve dans l'ordre sur une toile de formation: les rouleaux pontuseau et les racles, les caisses aspirantes et un cylindre aspirant (rouleau coucheur). Il est aussi possible d'améliorer le drainage par l'ajout de divers produits chimiques.

La quatrième section est une section de finition du papier. Dans la production de papier supercalandré, une supercalandre et une bobineuse composent cette section. La bobineuse est un élément de fabrication essentiel car, on doit absolument récupérer le papier produit. Le calandrage est une étape supplémentaire afin d'obtenir différentes propriétés optiques. La section 1.2 qui suit explique dans le détail, les opérations de calandrage entrant dans le processus de fabrication de papiers supercalandrés.

1.2 Les papiers supercalandrés

De façon générale, un grade de papier supercalandré est essentiellement un papier à base de pâte mécanique contenant des charges minérales incorporées dans la masse. En effet, il n'est pas inhabituel de retrouver jusqu'à 35% de pigments selon le grade de papier supercalandré. L'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest et le Japon sont les plus gros consommateurs de papiers supercalandrés au monde. La figure 1.5 expose bien cette situation de consommation en 1997 [2].

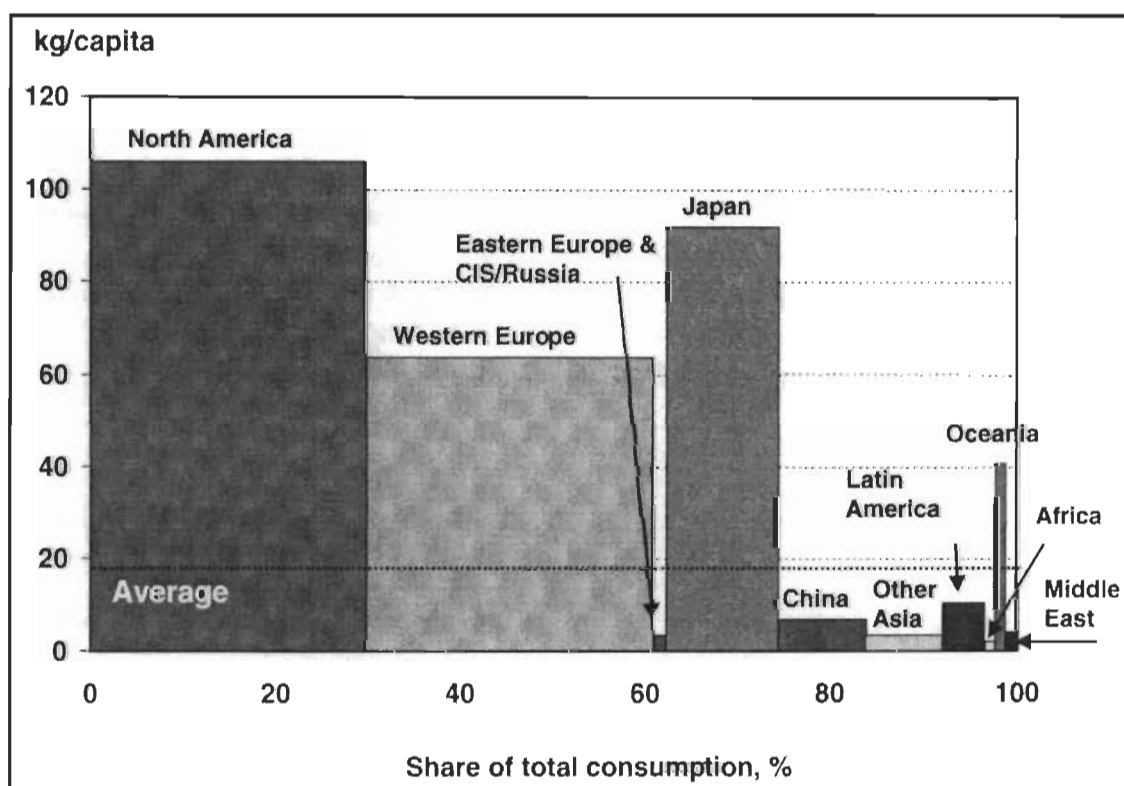


Figure 1.5 Consommation mondiale de papiers supercalandrés en 1997

Toutefois, comme dans tout marché de consommation, il y a le système de l'offre et de la demande. La situation de la demande de 1997 est illustrée à la figure 1.6 et l'offre de 1998 à la figure 1.7 [2]. On constate que dans le domaine des papiers magazines, la demande totale de l'Amérique du Nord se situe à 6,8 millions de tonnes métriques par année tandis que la capacité est de 6,3 millions de tonnes métriques par année.

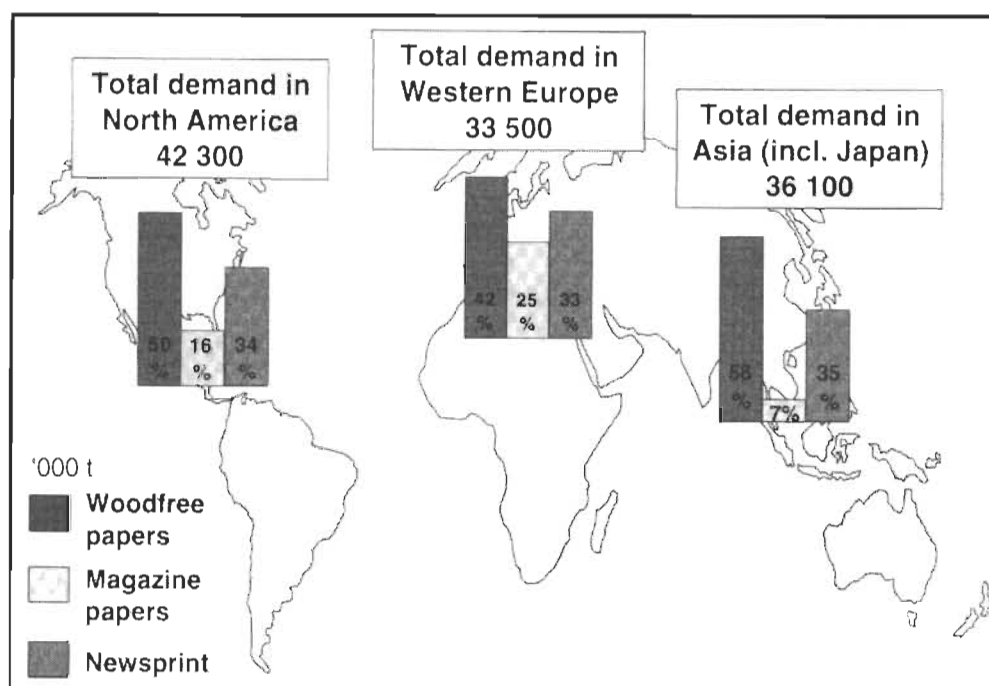


Figure 1.6 Demande mondiale de différents grades de papiers en 1997

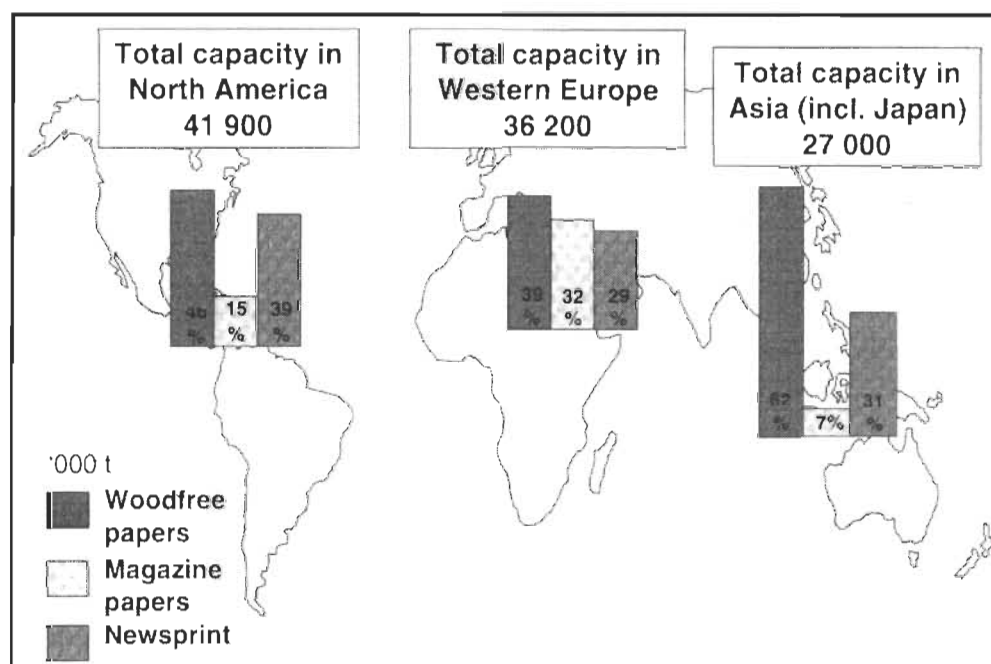


Figure 1.7 Capacité de production mondiale de différents grades de papiers en 1998

Le manque à gagner entre la demande et la capacité de production stimule la recherche dans ce grade de papier. De plus, on s'aperçoit rapidement que la demande mondiale pour les papiers magazines est de 17,7 millions de tonnes métriques par année et que la capacité mondiale de production est de 19,8 millions de tonnes métrique par année. Ce surplus de capacité provient de la capacité de production de l'Europe de l'Ouest. Donc, dans une situation de surcapacité, les producteurs doivent améliorer leur produit dans le but de le vendre pour un moindre coût afin de pouvoir être compétitif.

Afin d'établir les bases du prix versus la qualité du produit, un système de classification des grades sert de base à l'ensemble des producteurs. La figure 1.8 donne les différents grades de papier en fonction de leur prix et de l'indice de qualité [2]. Le grade de papier faisant l'objet de cette étude est un SCB.

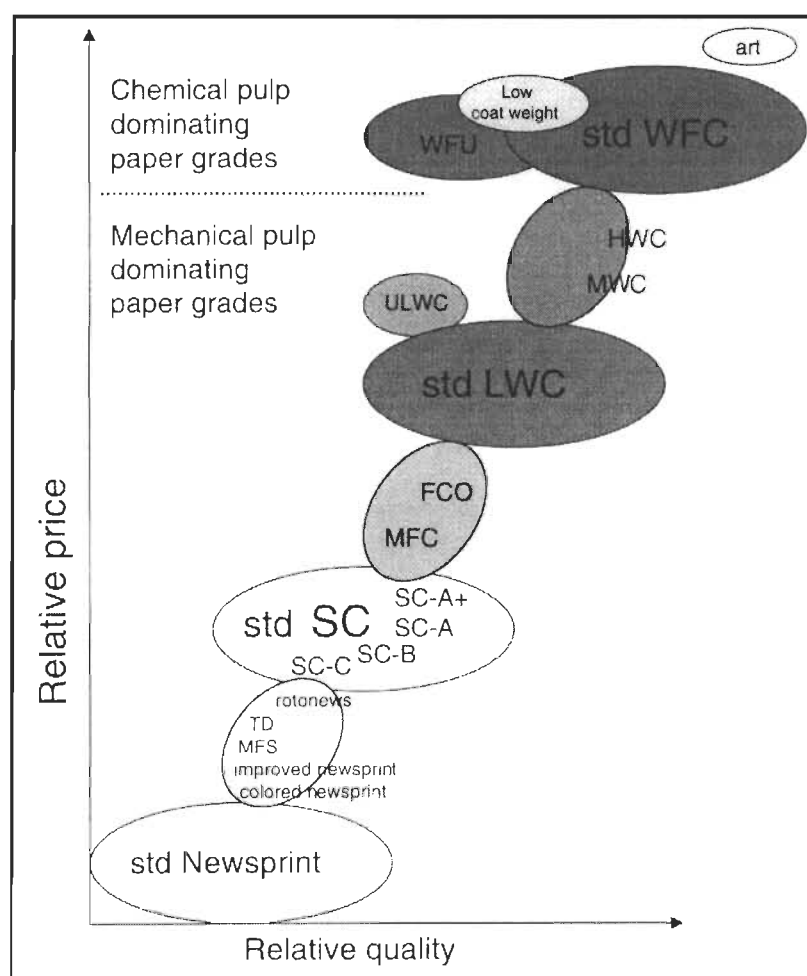


Figure 1.8 Grades en fonction de leur qualité et de leur prix relatif

Premièrement, le calandrage consiste à faire passer la feuille de papier provenant de la machine à papier à travers une série de rouleaux métalliques. Le supercalandrage est très similaire au calandrage. Une calandre possède habituellement deux rouleaux non chauffants, ou dans le langage papetier, une seule pince. Il n'est pas inhabituel de retrouver plusieurs calandres en séries. Une supercalandre possède plusieurs pinces et de multiples rouleaux chauffants. Normalement, une supercalandre est constituée de 10 à 12 rouleaux chauffants. La supercalandre permet plus de flexibilité d'opération qu'une simple calandre et elle permet aussi d'obtenir des propriétés optiques supérieures. Les figures 1.9 et 1.10 illustrent respectivement une calandre et une supercalandre [1].

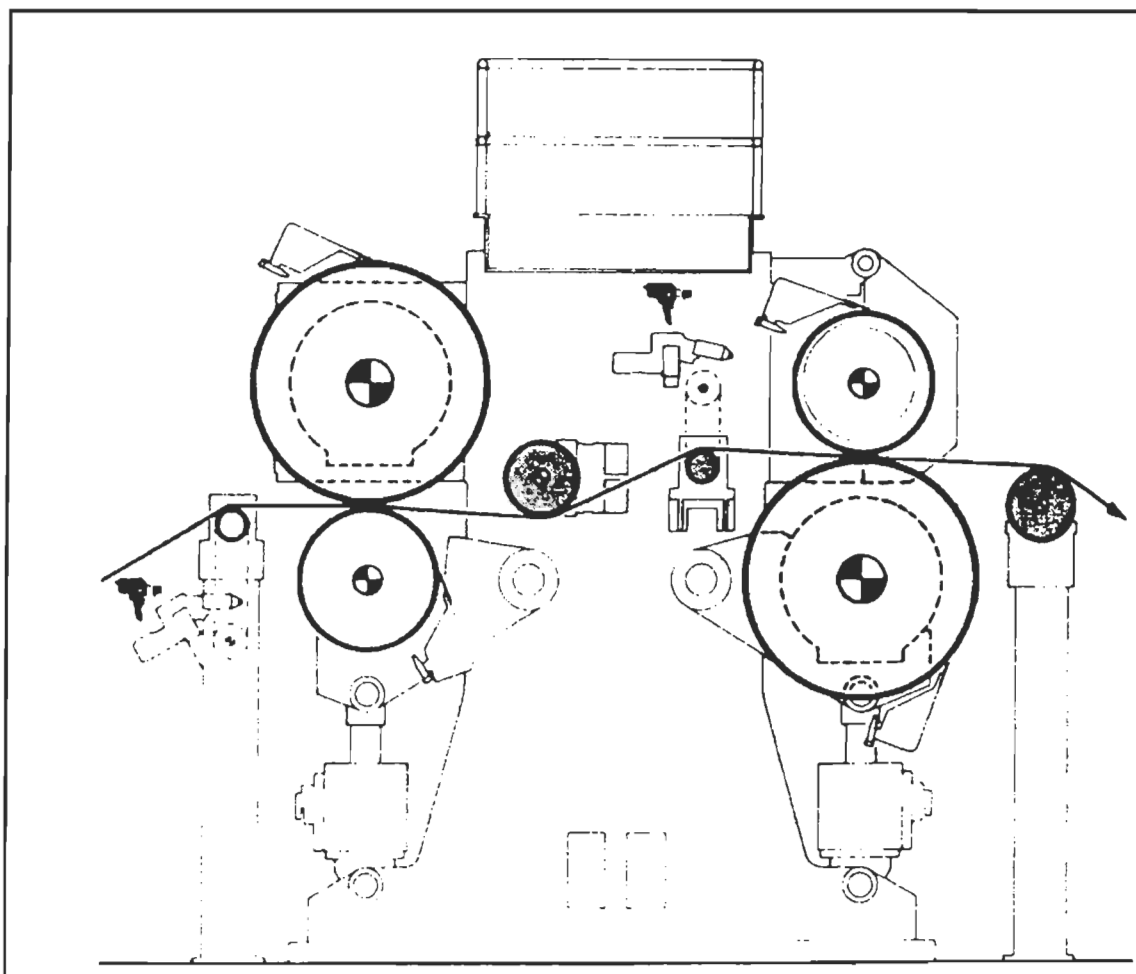


Figure 1.9 Calandres en série et en mode continu

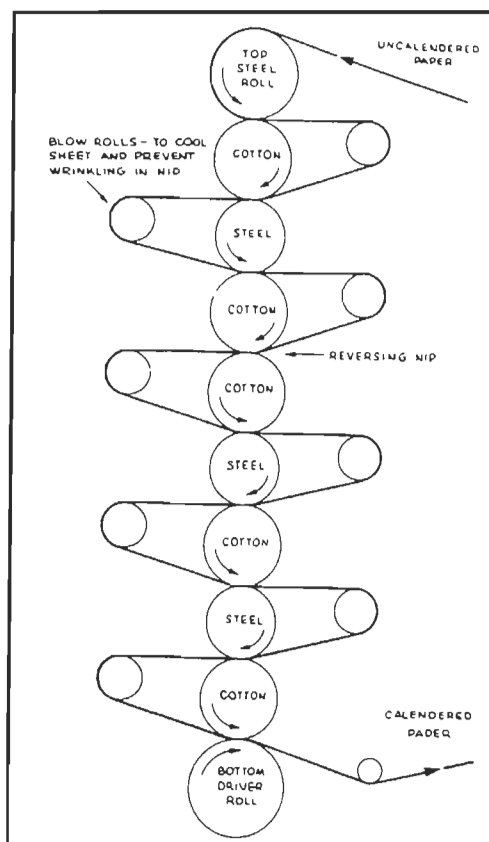


Figure 1.10 Supercalandre avec finition des deux côtés de la feuille

Une autre différence entre une calandre et une supercalandre se situe au niveau du mode opératoire. Une calandre est souvent en mode continu. C'est-à-dire que la calandre se retrouve sur la machine à papier, immédiatement après la sécherie. Cette configuration permet d'éliminer une étape supplémentaire par rapport au supercalandrage. Effectivement, l'opération d'une supercalandre s'effectue hors machine. Cependant, on retrouve maintenant aussi des supercalandres sur machine. La figure 1.11 montre l'opération habituelle d'une supercalandre [1].

Il s'agit donc d'un système de débobinage, suivi de la série de pinces et d'un système de rembobinage. Ce mode opératoire permet de supercalandrer le papier de plusieurs machines à papier avec une seule supercalandre.

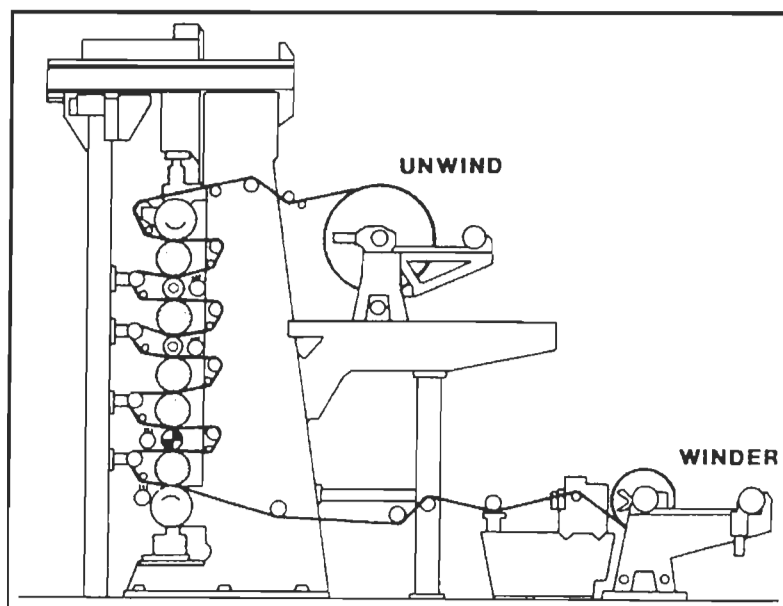


Figure 1.11 Opération d'une supercalandre

Typiquement, le supercalandrage est effectué sur une feuille de papier pour augmenter le lustre et les liens fibres à fibres et réduire la porosité de la feuille de papier. Toutefois, le supercalandrage diminue l'opacité et l'épaisseur de cette même feuille. L'incorporation de pigments permettant d'augmenter le lustre et l'opacité de la feuille est donc absolument nécessaire.

La nomenclature des grades de papiers supercalandrés comprend différentes sous-catégories. Les sous-catégories représentent les différentes qualités de papier. Typiquement, plus le papier est de qualité, plus son appellation se rapprochera de A. Par exemple, un papier SC-A est de meilleure qualité qu'un papier SC-C. Les différentes qualités font appel à différentes recettes de fabrication. Le grade SC-A est surtout pour les impressions en rotogravure de catalogues et de revues. La figure 1.12 donne la répartition pour l'Europe de l'Ouest et la figure 1.13 pour l'Amérique du Nord [2]. Selon la figure 1.12, on peut constater que la plupart des papiers supercalandrés du marché de l'Europe sont destinés à l'impression de revues par le procédé rotogravure.

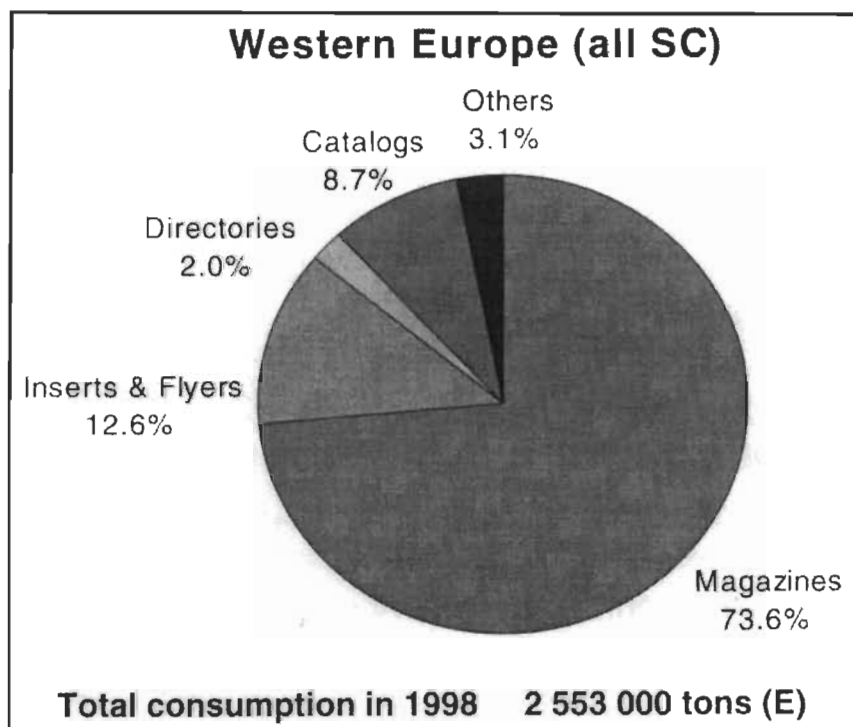


Figure 1.12 Répartition des papiers supercalandrés en Europe de l'Ouest

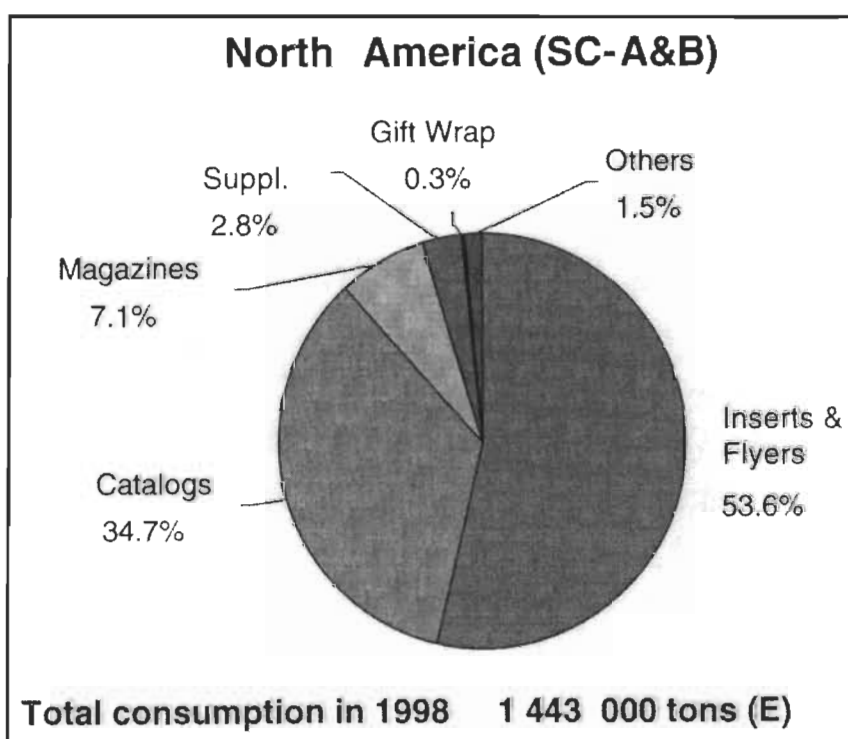


Figure 1.13 Répartition des papiers supercalandrés en Amérique du Nord

Dans le cas de l'Amérique du Nord, la figure 1.13 nous indique que le marché est surtout dominé par les dépliant publicitaires. Dans le marché des grades SC, 80% des impressions sont effectués par rotogravure et 20% par impression offset.

Les grades SC-A+ et SC-A possèdent un grammage variant de 39 à 80 g/m² avec comme plus gros vendeur les grammages de 52, 56 et 60 g/m². La blancheur est habituellement située entre 68 et 75% ISO et l'opacité entre 90 et 91% ISO. La recette est constituée d'environ 70 à 90% de pâte thermomécanique (PTM), entre 10 et 30% de pâte chimique Kraft et entre 15 et 35% de pigments de charge. La production de grades SC-A se fait sur les nouvelles machines à papier avec les plus récentes technologies. Le grade SC-B est utilisé dans les mêmes applications qu'un SC-A. Donc, le SC-B est employé dans les suppléments de journaux, les téléhoraires et les catalogues. Le grammage se situe entre 40 et 70 g/m² avec les plus communs entre 52 et 60 g/m². Le SC-B possède des propriétés optiques inférieures au SC-A et est plus rugueux en surface. La blancheur type d'un SC-B est entre 67 et 69% ISO tandis que le SC-A se situe entre 68 et 75% ISO. Les grades SC-B contiennent plus de pâte mécanique que les grades SC-A. En effet, un SC-B contient entre 75 et 90% de PTM, entre 10 et 25% de pâte chimique et entre 8 et 15% de pigment de charge. Parfois, on remplace même entre 25 et 30% de la PTM par de la pâte recyclée désencrée. La fabrication d'un grade SC-B peut s'effectuer sur de vieilles machines à papiers supercalandrés ou sur d'anciennes machines à papier journal modernisées. Le grade SC-C est un grade uniquement disponible en Amérique du Nord. Ces propriétés mécaniques et optiques se situent entre les propriétés du papier journal amélioré et un grade SC-B. Le SC-C est sensiblement identique en composition au SC-B et est produit sur des machines à papiers journal amélioré. Ce grade entre directement en compétition avec les grades SC-B et de papier journal amélioré.

1.3 Description de la problématique

Les exigences de plus en plus poussées des imprimeurs nécessitent de produire des papiers possédant des propriétés optiques et d'imprimabilité supérieures. L'atteinte de ces objectifs repose sur l'incorporation d'une quantité appréciable de pigments et/ou de

charges minérales dans le papier. Actuellement, les papiers supercalandrés sont surtout fabriqués en milieu acide avec de la glaise comme pigment de charge. Le remplacement de la glaise par le carbonate de calcium précipité s'avère une alternative intéressante puisque ce pigment possède des caractéristiques optiques supérieures pour un coût similaire. Celui-ci est d'ailleurs couramment utilisé dans la fabrication des papiers à base de pâte chimique ou sans bois.

Toutefois, son adoption dans les papiers à base de pâte mécanique est très lente à cause de l'alcalinité élevée des suspensions de carbonate de calcium qui occasionne un jaunissement prononcé des pâtes mécaniques et de la dissolution du pigment en milieu acide [3]. Afin de minimiser la perte de blancheur des pâtes mécaniques et la dissolution excessive du pigment, le papier doit être fabriqué à un pH variant entre 6,5 et 7,2 par l'addition d'acide dans l'eau blanche. Un contrôle rigoureux du pH est essentiel, car la solubilité du carbonate de calcium est fortement dépendante du pH. En effet, le carbonate de calcium est très soluble en milieu acide (conditions de fabrication actuelles de ces grades) et génère des ions calcium et du gaz carbonique. L'équation chimique qui régit cette situation est représentée par l'équation 1.1. Ces ions de calcium libres réagissent alors avec les matières colloïdales du bois pour former des dépôts collants sur la machine à papier, ce qui peut affecter l'efficacité de l'opération et la qualité du papier produit [4].



Différentes stratégies ont été proposées pour minimiser la dissolution du carbonate de calcium durant la fabrication de ces grades de papiers. Le développement d'un carbonate de calcium précipité tolérant à l'acide (AT-PCC) a permis de stabiliser le pH d'opération de la machine à papier sous des conditions minimisant la perte de blancheur des pâtes mécaniques tout en maintenant le niveau de calcium dissous dans les eaux blanches à des niveaux acceptables [5, 6]. La résistance à la dissolution du carbonate de calcium en

milieu légèrement acide résulte d'un effet tampon entre une base conjuguée (hexamétaphosphate de sodium) et un acide faible (acide phosphorique) [5]. Ce traitement est généralement effectué chez le fournisseur de carbonate de calcium avant son expédition à l'usine. Bien que cette technologie soit actuellement implantée dans quelques usines produisant des papiers à base de pâte mécanique, son acceptation demeure encore limitée.

L'une des limitations à l'utilisation du carbonate de calcium concerne la gestion et la mise en commun des eaux blanches en surplus contenant ces pigments, avec les autres procédés de l'usine. Les conditions acides retrouvées à l'atelier de préparation de la pâte thermomécanique amènent une dissolution complète du carbonate de calcium contenu dans les eaux blanches utilisées aux raffineurs et comme eau de dilution aux réservoirs d'entreposage de la pâte thermomécanique. La dissolution du carbonate de calcium résulte en une augmentation excessive de la concentration en ions calcium dans la pâte alimentée à la machine à papier et la perte des pigments. L'élimination des ions calcium s'avère donc essentielle afin de limiter les effets néfastes causés par leur présence.

1.4 Solution proposée

Nous proposons d'utiliser une zéolite pour séquestrer les ions calcium libres dans les eaux blanches de la machine afin de limiter les effets néfastes de la dissolution du carbonate de calcium. La séquestration des ions calcium a été utilisée depuis longtemps dans l'industrie des détergents à lessive. Les phosphates qui étaient employés pour réduire la dureté de l'eau ont été remplacés avec succès par des zéolites de type A depuis les années 1980 [7]. Ces zéolites possèdent une grande capacité d'échange d'ions et permettent de séquestrer les ions calcium libres responsable de la perte d'efficacité des détergents lorsqu'ils sont utilisés avec des eaux dures. Ils sont utilisés également pour adoucir les eaux sous forme d'échangeur d'ions inorganique d'ions [8]. Brigatti *et al* [9] ont utilisé une approche similaire pour traiter des eaux de procédés industriels à l'aide de matériaux microporeux du type zéolitique.

Dans notre étude, nous utiliserons une zéolite du même type pour séquestrer les ions calcium contenus dans l'eau blanche non utilisée à l'atelier de préparation de la pâte thermomécanique. En effet, la dilution des différentes pâte épaisses produite ne nécessite pas toute l'eau blanche provenant de la machine à papier. L'approche consiste à dissoudre le carbonate de calcium présent dans l'eau blanche puis à séquestrer les ions calcium libérés à l'aide de la zéolite. La figure 1.14 illustre de façon schématique le procédé proposé. De plus, la zéolite à l'étude est un solide dont la blancheur est très semblable à celle du carbonate de calcium, ce qui devrait compenser pour la perte de ce dernier suite à sa dissolution complète en milieu acide. Ivanov *et al* [10] ont récemment évalué l'applicabilité de cette technique.

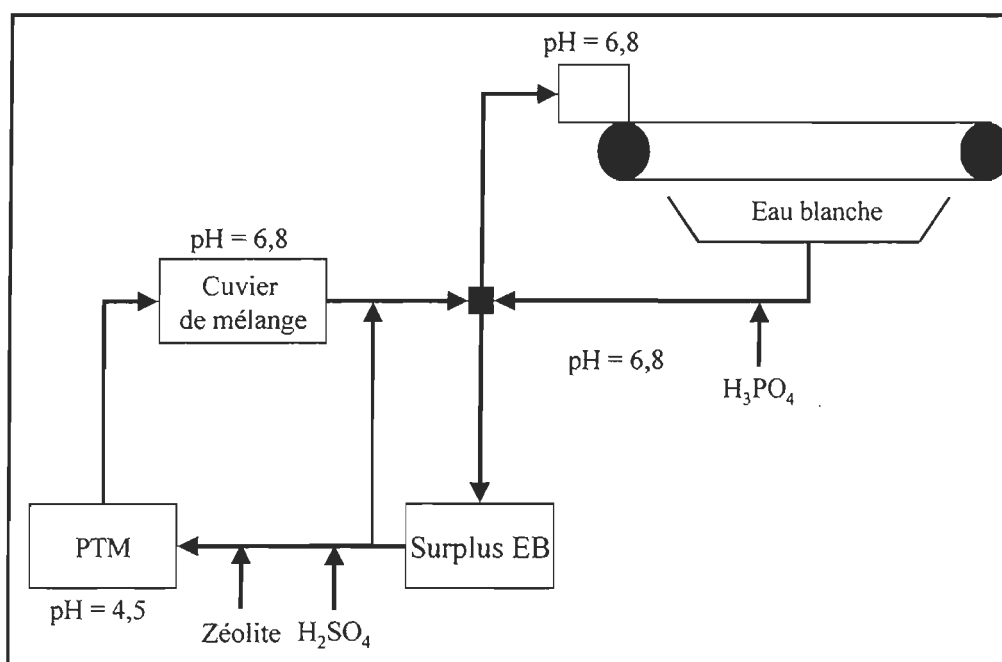


Figure 1.14 Diagramme simplifié du procédé de fabrication proposé pour du papier supercalandré contenant du PCC et de la zéolite.

1.5 Objectifs

L'étude de l'application de la zéolite dans les papiers à valeur ajoutée comprend trois parties. La première partie concerne toute l'étude de dissolution du carbonate de

calcium. Nous avons caractérisé la solubilité du PCC et du GCC en fonction de leur utilisation dans le procédé papetier. La deuxième partie porte sur la séquestration des ions calcium libres par la zéolite. Nous avons étudié la cinétique de séquestration en fonction du dosage de zéolite. Les études de cinétique ont été effectuées en mode continu ou discontinu afin de simuler correctement la machine à papier. Finalement, nous avons évalué les effets potentiels de la zéolite (pigment solide) au niveau de la rétention, du drainage et sur les propriétés optiques et mécaniques des papiers produits. Lors de cette étude, nous avons effectué les essais avec 100% de zéolite, 100% de glaise et 100% de PCC. Bien que le but de cette étude ne consiste pas à remplacer complètement le PCC par la zéolite, elle nous permettra d'évaluer l'applicabilité de ce pigment dans la fabrication des papiers supercalandrés en milieu neutre.

1.6 La zéolite

La zéolite est un assemblage de silice et d'aluminium qui se retrouve naturellement dans le sol ou qui peut être synthétisé. Son appellation origine d'un Suédois du nom de Axel Cronstedt qui, en 1756, remarqua qu'un matériel fait d'aluminosilicate semble bouillir lorsque chauffé. Ainsi, la zéolite fut nommée à partir de la traduction et de la synthèse des mots grecs *Zeolen*, bouillir et *Lithos*, roche.

De nos jours, plus de 40 types de zéolites naturelles ont été identifiés et plus de 150 nouvelles structures ont été synthétisées. Aujourd'hui, la zéolite est impliquée dans plusieurs domaines, notamment comme catalyseur dans l'industrie pétrochimique, comme agent de fabrication dans l'industrie des détergents, comme agent libérant de nutriments dans l'agriculture et l'horticulture, comme absorbant dans de multiples domaines et même comme échangeur d'ions afin de séparer différents isotopes radioactifs dans les déchets nucléaires.

La figure 1.15 montre la consommation annuelle en % p/p selon le domaine d'utilisation les plus populaires [11].

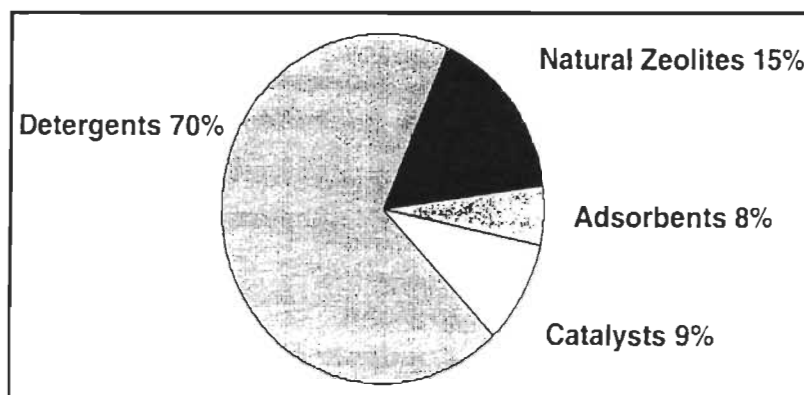


Figure 1.15 Principaux domaines d'utilisation de la zéolite

La structure de la zéolite est un assemblage de tétraèdres de silice, SiO_4^{4-} , et d'aluminium, AlO_4^{5-} . Toutefois, comme la plupart des zéolites sont fabriquées dans un milieu aqueux, de l'eau s'intercale dans la matrice. Comme l'angle du lien tétraèdre – oxygène – tétraèdre varie entre 130 et 180° , une grande variété de structures est possible. La figure 1.16 présente les différentes structures en fonction de l'assemblage des deux tétraèdres d'aluminium et de silice [12].

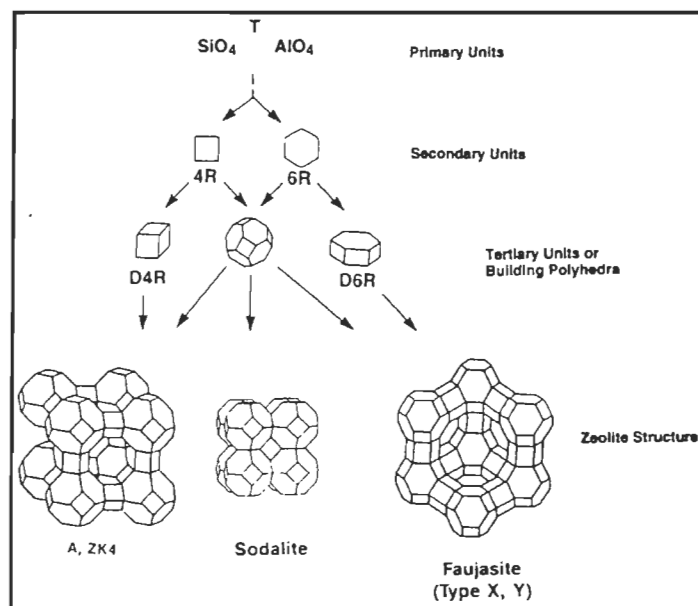


Figure 1.16 Structures de zéolites en fonction de l'assemblage des tétraèdres d'aluminiums et de silices.

L'assemblage des différents tétraèdres confère à la zéolite sa charge électrique. En effet, le squelette de la zéolite acquiert une charge négative pour chaque tétraèdre AlO_4^{5-} et une charge neutre pour le tétraèdre SiO_4^{4+} . Ainsi, le tétraèdre d'aluminium confère au squelette de la zéolite une charge électrique résultante négative. Afin de rendre la zéolite neutre, la présence d'un contre-ion positif est nécessaire. Ce contre-ion ne se retrouve pas dans la structure mais bien dans les pores et espaces libres de la matrice. Ils sont maintenus en place par les oxygènes entre les différents tétraèdres. La présence de ce contre-ion et de ses faibles liaisons rend possible l'échange d'ions positifs par la zéolite. Le contre-ion employé définit aussi la taille des pores de la zéolite lors du processus de fabrication de la zéolite.

1.6.1 Propriétés physiques de la zéolite

Dans la présente étude, une zéolite de type A est préférable pour sa variante avec contre-ion au sodium (Na^+) car, elle permet un bon échange avec les ions calcium (Ca^{2+}). Dans cette classe de zéolite, il existe trois sous-divisions en fonction de la taille des pores et du contre-ion présent. Le tableau 1.1 ci-dessous résume les principales différences au niveau de ces sous-divisions.

Tableau 1.1 Sous-divisions des zéolites de type A

Zéolite	3A	4A	5A
Tailles des pores (Å)	3,0	3,8	4,3
Contre-ion	K^+	Na^+	Ca^{2+}
Densité du cristal (g/cm^3)	1,69	1,52	1,48
Plus grande molécule entrant dans les pores	H_2 , H_2O	C_2H_6 , Xe	CF_4 , paraffines -n

La zéolite utilisée dans cette étude possède une dimension de pore d'environ quatre Angströms et un contre-ion de sodium. On est donc dans la sous-division 4A. Selon la

classification des zéolites de l'IZA (International Zeolite Association), la Valfor100 est une zéolite de type Na-4A ou LTA (Linde Type A). Une LTA est tout simplement une zéolite au sodium de type A. Ainsi, dans le but d'échanger des ions Ca^{2+} pour le Na^+ présent, la dimension des pores d'une zéolite de type 4A est idéale. Le tableau 1.2 illustre les différentes caractéristiques de la zéolite commerciale Valfor100 (maintenant connu sous la marque de commerce Advera 401) de PQ Corporation [13].

Tableau 1.2 Caractéristiques principales de la zéolite Type Na-4A Valfor100 (Advera 401)

Propriétés	Valeur
État physique	Poudre blanche
Blancheur Échelle Hunter	98%
Structure cristalline	Cubique
Densité libre	0,4 à 0,48 g/cm ³
Taille de particule médiane	3 à 6 µm
Perte d'humidité à 800°C	18 à 22% en poids
pH de dispersion à 1%	10,1 à 11,4
Taille nominale des pores	4 Å
Capacité d'échange d'ions	5.6 meq/g Zéolite Hydratée 7.0 meq/g Zéolite Anhydre
Capacité d'échange d'ions calcium	270 à 300 mg CaCO ₃ /g Zéolite Anhydre

Selon les caractéristiques de la zéolite du tableau 1.2, on remarque une capacité d'échange d'ions calcium de 270 à 300 mg de CaCO₃ par gramme de zéolite anhydre. Ainsi nous obtenons, après conversion, une capacité d'échange de 108 à 120 mg de Ca^{2+} par gramme de zéolite anhydre. Cette propriété constitue une limitation dans une application de séquestration des ions Ca^{2+} d'un système papetier.

Une propriété importante de la zéolite est sa blancheur très élevée comparativement à la glaise conventionnelle principalement utilisée dans la fabrication des grades

supercalandrés en Amérique du Nord. Dans la situation décrite à la section 1.4, cette blancheur est primordiale pour l'application de la zéolite en milieu papetier. La perte d'humidité rapportée au tableau 1.2 est directement fonction de la composition chimique de la zéolite. Le tableau 1.3 présente la composition chimique exacte telle que décrite par le fournisseur.

Tableau 1.3 Composition chimique de la zéolite Valfor100

Espèces chimiques	Teneur (%)
Na ₂ O	17
Al ₂ O ₃	28
SiO ₂	33
H ₂ O	22

On s'aperçoit rapidement que la perte d'humidité à 800°C donnée par le tableau 1.2 correspond à la perte maximale d'eau qui entre dans la composition du réseau cristallin de la zéolite, présentée par le tableau 1.3. Toujours selon le tableau 1.2, la forme cubique de la zéolite pourrait amener certains problèmes.

Cette structure cubique, montrée à la figure 1.17 [11], est très résistante en compression mais assez faible en cisaillement. Cette faiblesse de cisaillement pourrait contribuer à une meilleure réponse au calandrage de la part de la zéolite. Il est important de noter que la zéolite de type A possède plusieurs site d'échange possible. Les pores plus larges constituent les cages α qui sont les plus accessibles de la zéolite. Ce pore est schématisé à la figure 1.18 [11]. Certains sites se retrouvent toutefois à l'intérieur des cages β et sont parmi les plus dur d'accès. D'autres sites réactionnels se situent en surface de la particule sous forme d'ions Al⁺ ou selon le pH, de groupements Si/Al-O⁻.

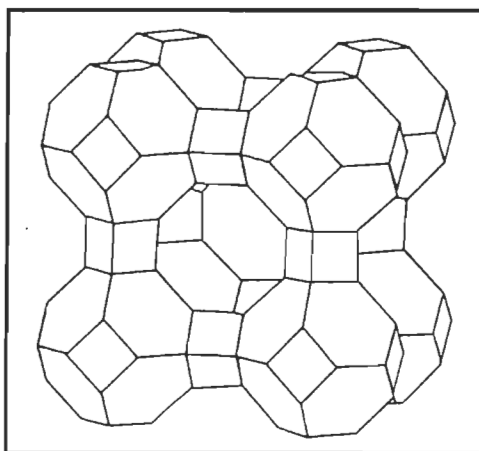


Figure 1.17 Structure cristalline d'une zéolite de type A

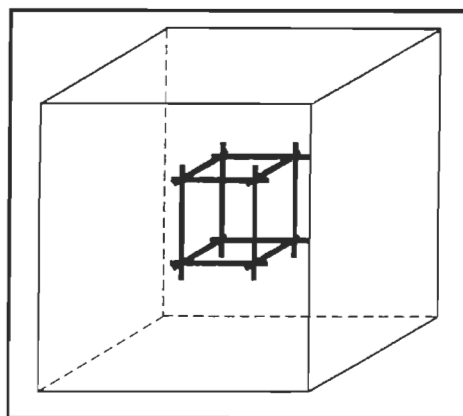


Figure 1.18 Représentation d'un pore dans le réseau cristallin de la zéolite de type A.

1.6.2 Séquestration des ions calcium par la zéolite

L'efficacité de séquestration des ions calcium par les zéolites est bien connue [7,8]. De plus, la théorie de séquestration et d'échange d'ions par la zéolite est vastement documentée dans la littérature [11, 12]. La structure négative de la zéolite nécessite un contre-ion positif afin d'obtenir une structure neutre stable. Toutefois, les liens entre la structure et le contre-ion sont assez faibles. Cette faiblesse rend ainsi possibles les

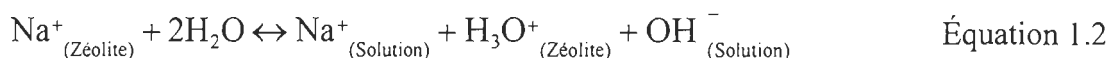
échanges de contre-ions sans trop de difficulté. Le tableau 1.4 résume les principales caractéristiques de la zéolite par rapport à un échangeur d'ions cationiques [12].

Tableau 1.4 Caractéristiques principales de la zéolite et d'un échangeur d'ions organiques en terme d'échange d'ions.

Propriétés	Échangeur organique	Zéolite
Capacité (meq/g)	~ 5	1 à 6
Sélectivité	$\text{Me}^+ < \text{Me}^{2+} < \text{Me}^{3+}$	$\text{Me}^{3+} < \text{Me}^+, \text{Me}^{2+}$
Taux d'échange d'ions	Élevé	Généralement élevé
pH	Tous	> 3

Selon les caractéristiques du tableau 1.4, on remarque que la zéolite se distingue de l'échangeur d'ions organique par sa grande sélectivité. En effet, l'échangeur d'ion organique a plus d'affinité pour les ions hautement chargés. Cette situation n'est pas nécessairement vrai avec la zéolite. La grande sélectivité de la zéolite s'explique par la dimension des pores de sa structure. Un cation qui a pénétré la structure de la zéolite sera mieux retenu qu'un cation qui n'entre que partiellement dans le pore. Ainsi, on peut, avec la zéolite, séparer les ions selon leur charge en variant la dimension de ses pores. Au niveau du taux d'échange d'ions, la zéolite est habituellement très rapide. Cette cinétique pourra être observée dans les expériences futures. Le dernier point important à l'utilisation d'échange d'ions par la zéolite, est le pH. En effet, le pH de la solution doit être supérieur à 3 pour éviter l'hydrolyse de la structure. L'hydrolyse libère les ions aluminium de la structure et diminue ainsi le pouvoir de cette zéolite. La tendance à l'hydrolyse augmente avec la diminution du ratio Si/Al d'une zéolite. Cette plage de pH devra donc être observée dans toutes les expérimentations et applications futures.

De façon naturelle, la zéolite de type A tamponne la solution vers les pH alcalins. L'équation 1.2 présente l'équilibre amenant à un pH basique. Ainsi, lors d'une séquestration d'ions calcium avec de la zéolite, le pH devra être maintenu en condition légèrement basique afin de permettre l'échange des ions sodium pour des ions calcium.



En résumé, la séquestration d'ions avec de la zéolite est principalement, une question de charge et de dimensions de pores. Le pH de la solution contenant les ions à séquestrer devra être supérieur à 3 et être le plus basique possible afin d'augmenter la mobilité des ions sodium présents dans les pores.

1.7 Description des pigments de base

Dans un grade de papier supercalandré SCB, le pigment le plus utilisé est la glaise. La glaise possède une blancheur moyenne mais, sa structure en plaquette augmente considérablement le lustre lors du supercalandrage. Les plaquettes bouchent les aspérités du papier et forment une couche uniforme à la surface de la feuille de papier, ce qui permet de mieux réfléchir la lumière et ainsi d'augmenter le lustre. Comme la tendance actuelle est aux papiers ayant des propriétés optiques supérieures, la blancheur du pigment de carbonate de calcium forcera le remplacement de la glaise actuelle. En effet, le carbonate de calcium possède une blancheur de beaucoup supérieure à la glaise pour un coût similaire. Le carbonate de calcium existe sous deux formes: le carbonate de calcium précipité (PCC) et le carbonate de calcium naturel (GCC). Nous avons donc évalué l'application du GCC, du PCC et de la glaise dans les papiers supercalandrés.

1.7.1 La glaise

La glaise est un pigment naturel utilisé dans les papiers à valeur ajoutée. Elle est extraite dans des mines à ciel ouvert. La méthode d'extraction dépend fortement du type de gisement. Dans les dépôts primaires, l'extraction de la glaise s'effectue avec des lances d'eau à haute pression. Ensuite, on récupère la glaise sous forme d'une suspension à l'aide de pompes et de réservoirs. Les dépôts primaires sont surtout localisés en Angleterre. Dans le cas des dépôts secondaires, la glaise est directement extraite du sol sous forme solide. Le transport vers l'unité de production peut se faire en vrac solide ou

en suspension. L'unité de production veille à obtenir une glaise exempte des principaux contaminants comme le quartz et le mica. Ainsi, la production de glaise nécessite une unité de traitement. Les différentes qualités de glaise sont directement liées au procédé de traitement. Deux procédés sont couramment utilisés, le procédé à sec et le procédé en suspension. Une fois que la matière première est broyée, séchée et désintégrée, elle est injectée dans un courant d'air à vitesse constante. Ainsi, ce procédé de flottation dans l'air sépare les impuretés, les petites et les grosses particules. Ce procédé n'élimine pas toutes les impuretés de la glaise (kaolin) et la qualité du produit fini est directement reliée au gisement initial. On ne peut donc pas intervenir sur la qualité de cette glaise. Le traitement en suspension permet d'améliorer et de produire différents types de kaolin. Cette nette différence avec le procédé à sec fait en sorte que le procédé en suspension est de loin le plus utilisé dans l'industrie. La figure 1.19 schématise la production de glaise par un traitement en suspension [14].

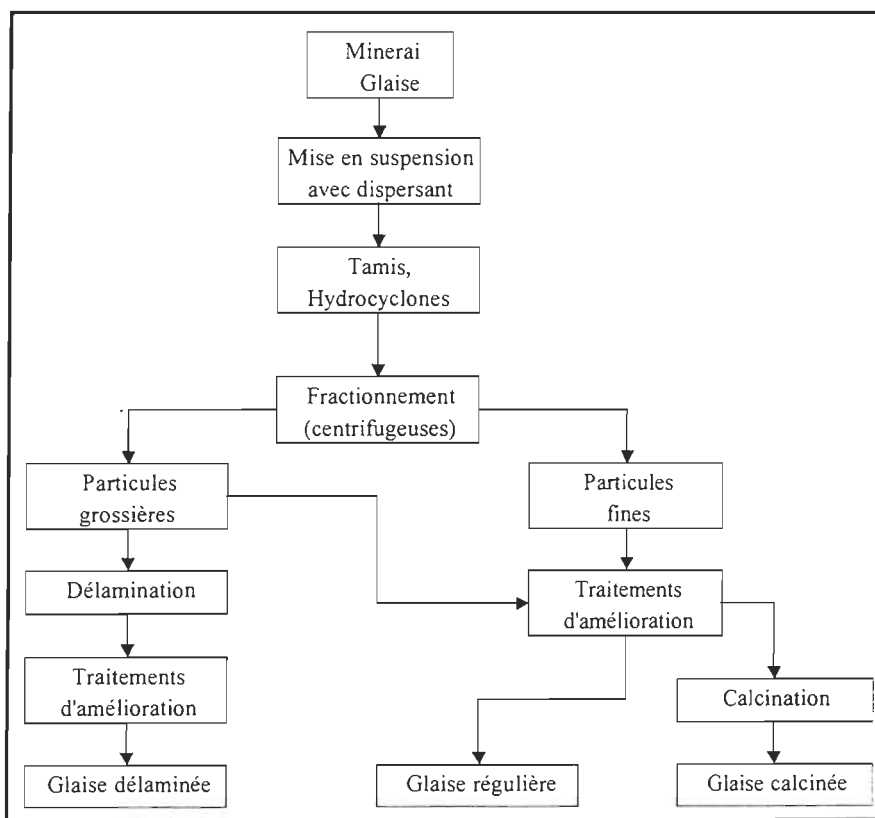


Figure 1.19 Schématisation du procédé de fabrication de glaise par traitement en suspension

Premièrement, la glaise extraite est mis en suspension à une concentration entre 40 et 60% dans un mélangeur à très fort cisaillement. On ajoute du dispersant à cette étape pour éviter que la glaise s'agglutine. Habituellement, les dispersants sont des polymères tels que le silicate de sodium, le polyphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium et le polyacrylate de sodium.

Après la mise en suspension, le mélange est re-dilué à 25% pour être traité mécaniquement. Le but de cette étape consiste à enlever du mélange les agglomérats grossiers et les impuretés à l'aide de tamis ou d'hydrocyclones. On procède à un tamisage sur un tamis de 325 mesh (mailles/pouce) de l'échelle standard de Tyler pour éliminer toute particule de dimension supérieure à 44 microns. La glaise est ensuite fractionnée en continu par séparation gravimétrique (centrifuge) selon les différentes qualités. Il existe deux principales qualités selon le type d'application de la glaise: comme pigment de charge (grossier) et comme pigment de couchage (fin).

Une fois les particules séparées, on procède au traitement d'amélioration. Dans le cas des particules grossières, on délamine la glaise afin de bien la défloculer. L'opération de délaminage consiste à séparer un agglomérat de plaquettes en plaquettes individuelles. La figure 1.20 montre le processus de séparation au niveau des plaquettes [14]. Le délaminage s'effectue de deux façons: par extrusion sous forte pression à travers des petits orifices ou par un broyage en présence de billes de nylon ou de polyéthylène. Cette glaise est connue commercialement comme de la glaise délaminée.

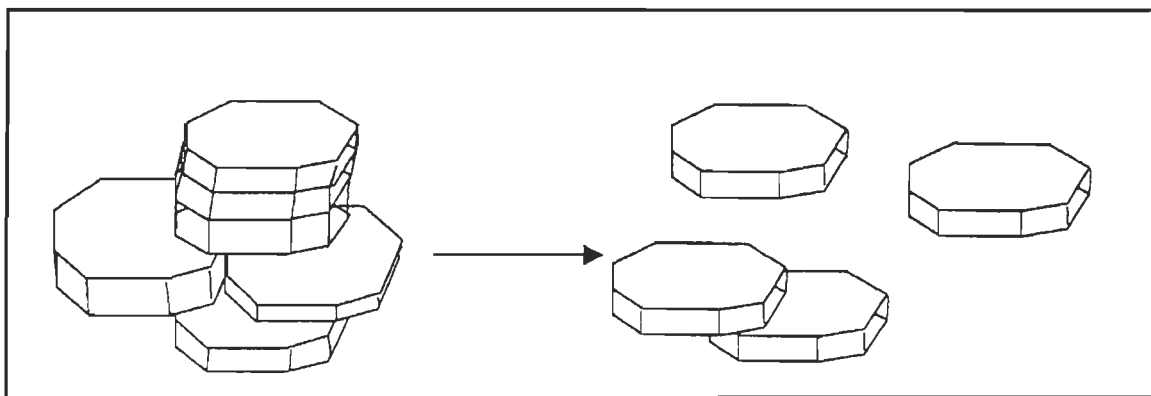


Figure 1.20 Processus de délamination des plaquettes de glaise

Dans le cas des particules fines, les traitements chimiques possibles sont plus nombreux car les applications sont plus variées. Citons notamment l'industrie des peintures, l'industrie des encres ou l'industrie des céramiques.

Le premier traitement possible est par l'action de séparateurs électromagnétiques. Les séparateurs électromagnétiques enlèvent les oxydes métalliques qui diminuent la blancheur de la glaise. Un gain de blancheur entre 3 et 6 points est un objectif facilement envisageable. Le deuxième traitement possible est un traitement chimique qui consiste à dissoudre les oxydes ferriques avec de l'acide sulfurique après une addition d'hyposulfite de zinc ou de sodium. Les oxydes ferriques en solution seront éliminés avec l'eau lors d'une filtration subséquente. Ce traitement à l'acide donne un gain supplémentaire de 2 points de blancheur. Si on applique ces deux traitements, on obtient de la glaise régulière. Toutefois, on peut encore appliquer un traitement à la glaise régulière. On peut traiter la glaise par un traitement thermique pour obtenir de la glaise calcinée.

La calcination de la glaise fusionne les plaquettes ensemble pour obtenir des particules plus volumineuses. Cette opération est particulièrement pratique pour contrôler la dimension des plaquettes. La calcination se produit à partir de glaise séché que l'on introduit dans un four entre 1000 et 1050°C. Il est bien certain que l'on peut effectuer différents agencements de traitements et ce pour toute qualité de glaise. Dans notre expérimentation, nous utiliserons de la glaise régulière lavée à l'eau « Water Washed ».

Selon le procédé de fabrication de la glaise, les propriétés finales sont fortement dépendantes de la glaise de base. Cette même glaise varie en fonction des gisements. Il est donc difficile d'établir la composition chimique exacte d'une glaise particulière mais, le tableau 1.5 montre la composition chimique de deux gisements typiques [14]. On peut remarquer dans le tableau 1.5, que de façon générale, la glaise est surtout composée d'oxyde de silice (2 SiO_2), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et d'eau combinée ($2 \text{ H}_2\text{O}$). Les traitements d'amélioration visent donc à éliminer les oxydes résiduels.

La composition chimique que l'on remarque dans le tableau est valide pour les glaises régulières, les glaises de couchage et les glaises délaminiées. Les glaises calcinées sont de composition différentes car, les traitements thermiques éliminent toute l'eau liée dans le système cristallin. Ainsi, une glaise calcinée ne possédera pas d'eau combinée. La teneur en impuretés et les différents traitements d'amélioration ont donc un effet direct sur les propriétés de la glaise.

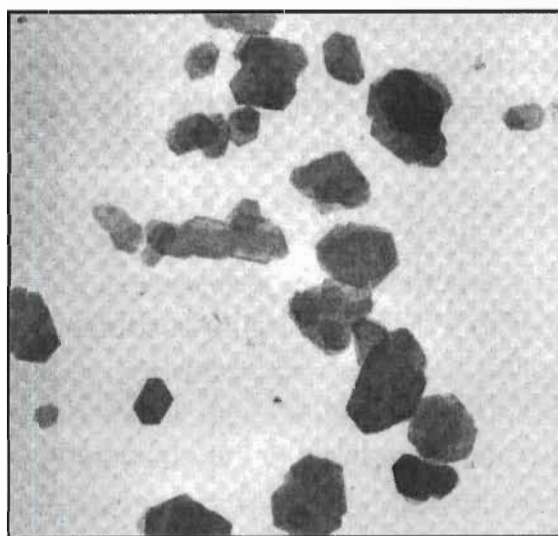
Tableau 1.5 Composition chimique de différentes glaises

Éléments chimiques	Glaise de Georgie [% p/p]	Glaise d'Angleterre [% p/p]
SiO ₂	45,30	46,77
Al ₂ O ₃	38,38	37,79
H ₂ O combinée	13,97	12,79
Fe ₂ O ₃	0,30	0,56
TiO ₂	1,44	0,02
MgO	0,25	0,24
CaO	0,05	0,13
Na ₂ O	0,27	0,05
K ₂ O	0,04	1,49

Le tableau 1.6 résume les propriétés principales de trois différentes glaises [14]. Malgré ces propriétés inférieures, la glaise régulière est souvent le choix des producteurs de grade SCB car, elle correspond exactement aux différents critères de fabrication. En effet, la blancheur, le lustre et les propriétés mécaniques sont conformes aux normes de l'industrie. La morphologie en plaquette de la glaise régulière confère au papier de très bonnes caractéristiques optiques. En effet, la plaquette bouche les aspérités entre les fibres et permet ainsi d'augmenter le lustre à 75° ainsi que le niveau de réflexion de la lumière. La figure 1.21 présente une microphotographie par microscope électronique de la glaise [15]. Cette figure permet de voir la structure en plaquette de la glaise régulière.

Tableau 1.6 Propriétés générales de trois types de glaises commerciales

Propriétés	Régulière	Délaminée	Calcinée
Blancheur ISO [%]	84 - 88	87 - 91	88 - 93
Dimension moyenne [µm]	50 - 70	80	80 - 90
Structure cristalline	Plaquettes	Plaquettes individuelles	Plaquettes agglomérées
Surface spécifique [m²/g]	11	16	18
Coefficient de diffusion	1000	1500	2500
Absorption d'huile [g huile / 100g pigment]	30	35	80 - 100
Indice de réfraction	1,57	1,57	1,6
Abrasion Einlehner [mg de perte]	4	2.5	12
Charge électrostatique	Négative	Négative	Variable
État physique commercial	Suspension à 65% (avec dispersant)	Suspension à 65% (avec dispersant)	Suspension à 65% (avec dispersant)
Densité [g/cm³]	2,6	2,6	2,6

**Figure 1.21 Morphologie de la glaise régulière nord américaine**

1.7.2 Le carbonate de calcium naturel et précipité

Le carbonate de calcium se retrouve commercialement sous deux formes, le carbonate de calcium naturel (GCC) et précipité (PCC). Le GCC est la traduction anglaise de «Ground Calcium Carbonate» et il se retrouve sous forme naturelle. Le PCC lui, est la traduction de l'anglais «Precipitated Calcium Carbonate» et il doit être synthétisé par réaction chimique. Le choix entre les deux produits disponibles est surtout une question d'application et de disponibilité. De façon générale, le GCC est plus grossier et moins uniforme que le PCC. Les propriétés du PCC peuvent être plus facilement contrôlées par le procédé de fabrication que dans le cas du GCC. Nous obtiendrons donc, une vaste gamme de PCC.

On retrouve donc, de par le monde, des mines à ciel ouvert qui exploitent et modifient la matière première pour obtenir du GCC. La fabrication du GCC commence par le dynamitage de gisements de marbre, de craie ou de calcaire pour être ensuite, transportée à une usine de traitement. L'usine de traitement effectue le broyage, le tamisage et le classage de la matière première et elle se retrouve souvent sur le site même de l'exploitation. La figure 1.22 illustre les étapes de fabrication du GCC à partir de l'extraction jusqu'au produit fini [14]. La première étape est un broyage à sec ou en présence d'eau et de dispersants pour obtenir la dimension des particules recherchée. Le broyage à sec est surtout utilisé pour les gisements de craie et donne un produit assez grossier. En effet, le GCC obtenu est utilisé comme pigment de charge et la taille moyenne des particules se situe autour de 2,5 μm . Afin d'obtenir des qualités supérieures de GCC, un broyage à l'eau en présence d'un dispersant est nécessaire. Cette qualité supérieure est nécessaire pour les pigments de couchage qui proviennent habituellement de gisement de marbre. L'étape de flottation agit comme une étape intermédiaire de purification du produit. Les contaminants naturels sont composés principalement de carbonate de magnésium, de strontium et de baryum. On retrouve aussi des oxydes ferreux ainsi que divers quartz, micas et kaolinites.

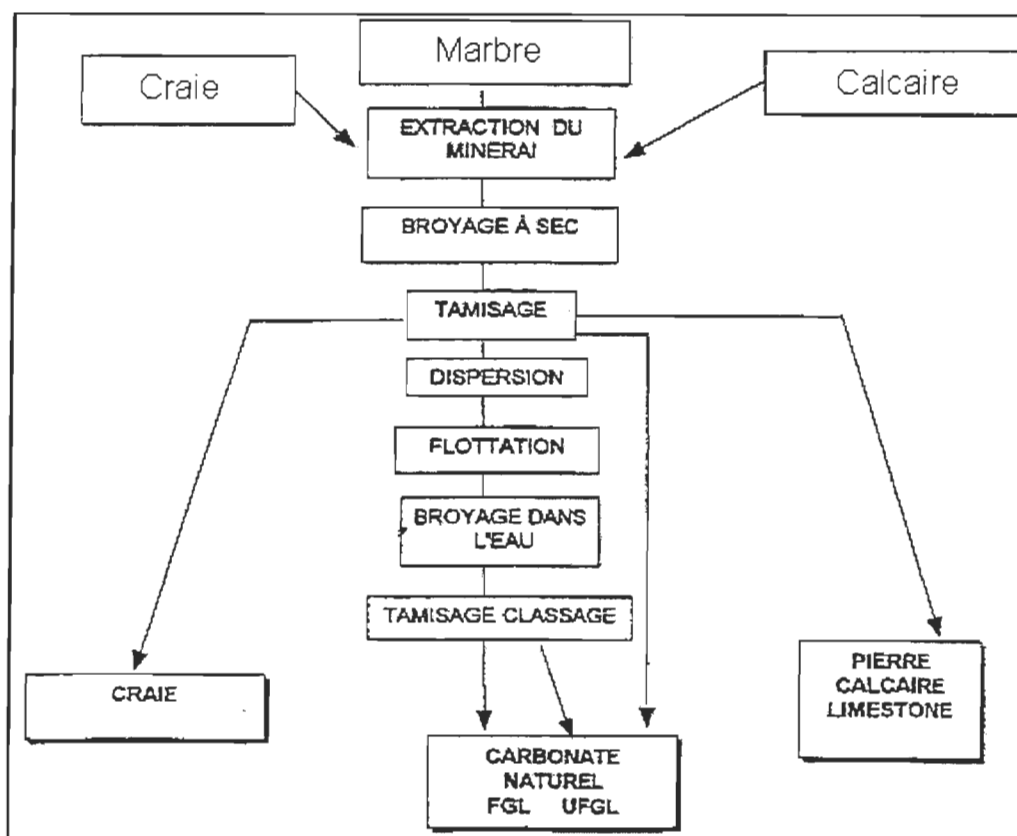


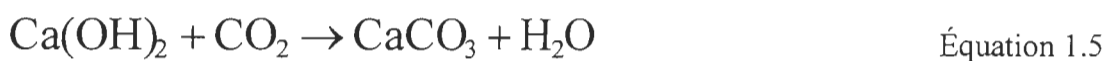
Figure 1.22 Schéma du procédé de fabrication du GCC

La fabrication du PCC est basée sur quelques réactions chimiques. Le contrôle précis des conditions de réactions permet d'obtenir un PCC avec une morphologie et une dimension voulues. Le PCC est obtenu en dispersion dans l'eau à 20% de concentration et peut être concentré par centrifugation et séché sur lit d'air pour obtenir un produit solide. Toutefois, l'industrie papetière utilise plus souvent la forme dispersée que sèche. La première étape de fabrication du PCC est la production de chaux commerciale. Le calcaire extrait des carrières est calciné dans un four à chaux pour produire de l'oxyde de calcium ou chaux vive. L'équation 1.3 exprime l'équation chimique impliquée dans la fabrication de la chaux vive.



Équation 1.3

En analysant l'équation 1.3, on remarque qu'il y a production de gaz carbonique. Ce gaz est récupéré puis purifié pour une utilisation ultérieure dans le processus de fabrication. La deuxième étape consiste à introduire la chaux en présence de CO_2 dans un réacteur, cette étape est la carbonatation. Juste avant l'introduction, la chaux est diluée dans l'eau puis tamisée pour obtenir la meilleure dispersion possible. Le mélange est donc introduit dans le réacteur de carbonatation puis on y injecte directement le CO_2 . L'équation 1.4 donne la production de chaux activée nécessaire à la production de PCC dans le réacteur à carbonatation. L'équation 1.5 représente la production de PCC à partir de la chaux activée.



La réaction de l'équation 1.5 est fortement exothermique. La température du réacteur doit être maintenue entre 50 et 60°C. Le PCC est produit à une concentration entre 13 et 25%. Il est ensuite tamisé sur un tamis de 325 mesh de l'échelle standard Tyler. Le contrôle de la concentration, de la température initiale, du gradient d'élévation de température, de l'agitation et du pH sont les principales variables définissant la morphologie et la grosseur des particules de PCC. La fabrication chimique du PCC vient augmenter la pureté du pigment par rapport au GCC. Le tableau 1.7 donne la teneur en carbonate de calcium du PCC et du GCC ainsi que divers contaminants [14].

La qualité des pigments de carbonate de calcium s'accorde avec leur rôle dans l'industrie papetière. Le GCC est disponible en trois qualités : les fins (FGL ou Fine Ground Limestone), les intermédiaires (IFGL) et les ultrafins (UFGL). Dans notre expérimentation, nous avons utilisé un carbonate de calcium de qualité FGL. Les qualités de PCC se distinguent par la morphologie des cristaux de carbonate de calcium. En effet, on dénombre quatre formes différentes : aciculaire, scalénoédrique, prismatique et rhomboédrique.

Tableau 1.7 Composition chimique du PCC et du GCC

Composés	GCC [%]	PCC [%]
CaCO ₃	96,60	98,50
MgCO ₃	2,46	0,70
Al ₂ O ₃	0,28	0,05
SiO ₂	0,37	0,10
Fe ₂ O ₃	0,09	0,07

Le PCC qui fera l'objet de cette étude est de forme scalénoédrique. Afin de bien comprendre les relations entre le pigment et le papier, il nous faut connaître les caractéristiques de nos deux carbonates de calcium. Le tableau 1.8 synthétise l'ensemble des caractéristiques du PCC et du GCC utilisé dans notre étude [14].

Tableau 1.8 Caractéristiques physiques du GCC et du PCC

Propriétés	GCC (FGL)	PCC
Blancheur ISO [%]	95 - 98	94 - 98
Dimension moyenne [μm]	2,0	1,3 – 2,5
Structure cristalline	Cubique arrondie	Scalénoédrique
Surface spécifique [m^2/g]	5 - 7	11
Coefficient de diffusion	1750	3000
Absorption d'huile [g huile / 100g pigment]	25	50 -70
Indice de réfraction	1,59	1,59
Abrasion Einlehner [mg de perte]	7	3
Charge électro-statique	Négative	Légèrement positive
État physique commercial	Suspension à 60% (avec dispersant)	Suspension à 30% (sans dispersant)
Densité [g/cm^3]	2,65	2,65
Prix [\$/Tonne métrique]	300	300

Selon les caractéristiques du tableau 1.8, on remarque que les propriétés du PCC sont supérieures au GCC pour un grade de papier supercalandré. Notamment, la blancheur supérieure et le coefficient de diffusion supérieur donneront au papier de meilleures caractéristiques optiques et d'impression. La figure 1.23 présente la morphologie du PCC et la figure 1.24, la structure du GCC.

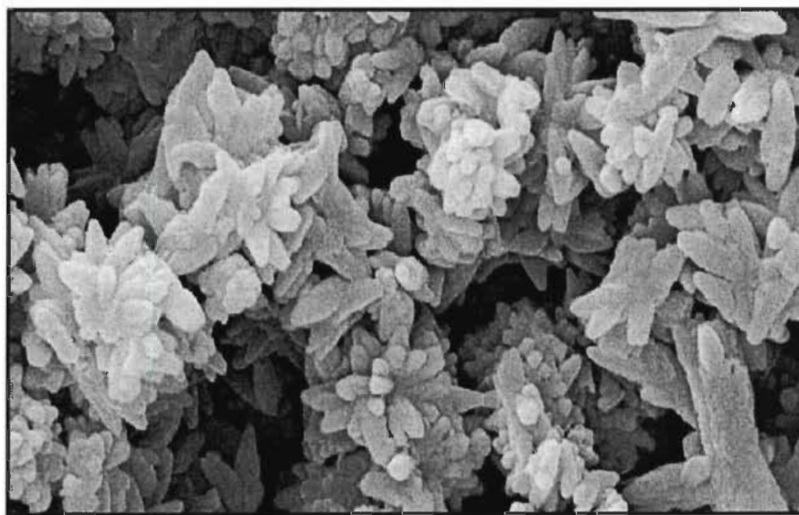


Figure 1.23 Morphologie du PCC

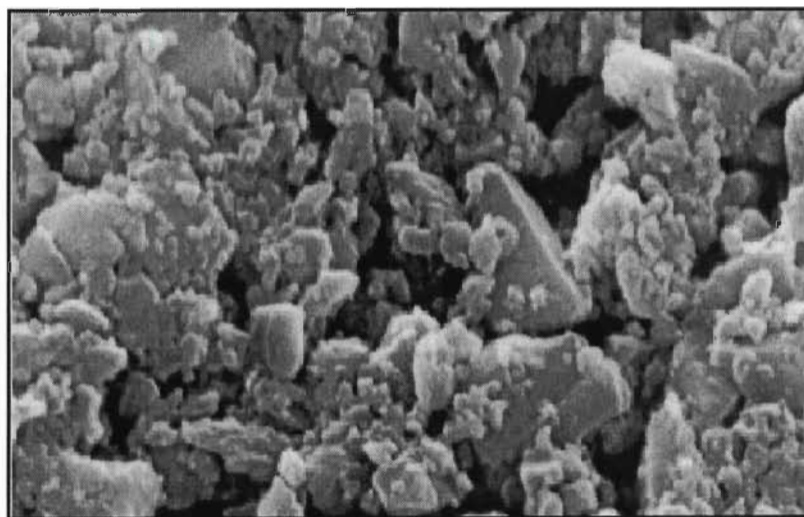


Figure 1.24 Morphologie du GCC

En comparant la structure de la figure 1.23 et 1.24, on remarque que le PCC est plus régulier que le GCC. Ceci est dû au procédé de fabrication respectif des carbonates de calcium. Le procédé mécanique de broyage pour la fabrication du GCC forme des cristaux de dimension moins uniforme que la précipitation chimique du PCC. Donc, un PCC a des propriétés morphologiques plus constantes qu'un GCC. Comme la structure en rosette du PCC est plus facilement écrasable que la structure cubique arrondie du GCC, la réponse au calandrage de feuille avec PCC devrait être supérieure au GCC. Ceci constitue le principal avantage de l'utilisation du PCC versus le GCC dans les grades de papiers supercalandrés.

1.8 Les systèmes polymériques

L'ajout de polymères dans la fabrication de papier est bénéfique à bien des égards. Il suffit d'ajouter les polymères selon l'effet souhaité. Toutefois, le choix d'un système polymérique est souvent un compromis entre la rétention et le drainage obtenu. En effet, si on augmente fortement la rétention, le drainage diminue et on doit diminuer la vitesse de la machine pour compenser pour cette baisse. Ainsi, l'augmentation de rétention se solde par une baisse de productivité de la machine à papier. Il est donc important de connaître les différents mécanismes d'action des différents polymères ajoutés dans la fabrication de papier en milieu neutre.

Premièrement, les polymères fonctionnent sur la base d'interactions ioniques avec les différentes composantes du papier. Les fibres et les fines portent des charges anioniques via les groupements carboxyliques de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine qui les composent. Les pigments et autres substances colloïdales ou dissoutes provenant de l'eau fraîche, des papiers recyclés ou de certains additifs sont majoritairement anioniques.

1.8.1 Les polymères

Les polymères utilisés se classent en deux catégories: les coagulants et les floculants. Les coagulants sont des polymères ayant une très forte charge cationique (positive) qui

neutralise les charges négatives des différents éléments papetiers. De plus, les polymères coagulants sont de bas poids moléculaire. Les différents coagulants utilisés dans cette étude sont le polyamine et le polydadmac. La structure chimique du polyamine est présentée à la figure 1.25 [16].

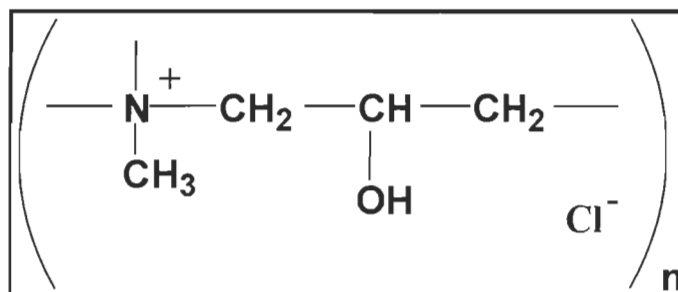


Figure 1.25 Structure chimique d'un polyamine typique.

Ce coagulant possède entre 300 et 700 unités monomériques avec un poids moléculaire entre 30 000 et 50 000. La charge cationique se retrouve sur le groupement amine quaternaire N^+ . Le polydadmac lui est un acronyme de l'anglais « di-ally di-methyl ammonium chloride ». Sa formule chimique est présentée à la figure 1.26 [16]. Le polydadmac possède entre 1 000 et 16 000 unités monomériques pour un poids moléculaire variant entre 125 000 et 2 000 000. Les polydadmacs sont essentiellement linéaires et très efficaces pour neutraliser les charges anioniques. La charge cationique du polydadmac est fournie par le groupement amine quaternaire N^+ .

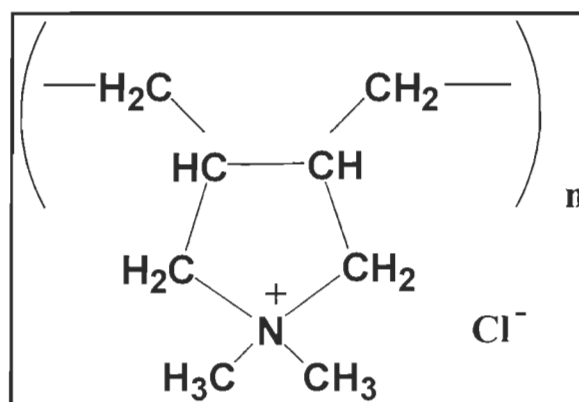


Figure 1.26 Structure chimique d'un polydadmac.

Les flocculants sont généralement des polymères synthétiques solubles. Leurs fonctions sont d'agglomérer les différents constituants de la pâte. Dans cette étude, le polyacrylamide cationique (PAMC) et un mélange de PAM et d'oxyde de polyéthylène (PEO) seront utilisés. La structure chimique du PAMC est présentée à la figure 1.27 [16].

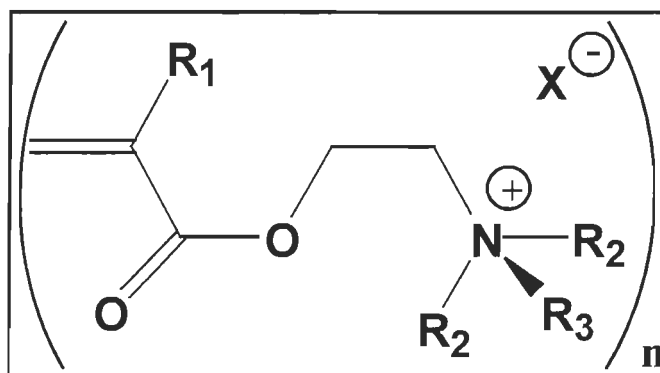


Figure 1.27 Structure chimique typique d'un polyacrylamide cationique (PAMC).

Les différents groupes fonctionnels varient d'un fabricant à l'autre et on dénombre entre 3 000 et 36 000 unités monomères. Les PAMC possèdent habituellement des charges cationiques entre 5 et 30% moles.

L'oxyde de polyéthylène est un des seuls polymères non ioniques utilisés dans l'industrie papetière. Il est tout simplement fabriqué à partir d'unités monomères d'oxyde d'éthylène. Sa structure est présentée à la figure 1.28.

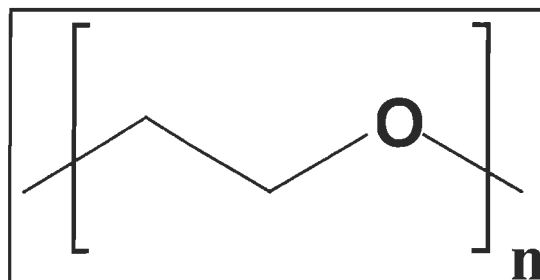


Figure 1.28 Structure chimique de l'oxyde de polyéthylène

Il comporte habituellement entre 12 000 et 40 000 unités d'oxyde d'éthylène. Il est essentiellement linéaire et doit avoir un poids moléculaire d'environ 4 000 000 pour accomplir la tâche d'un polymère de rétention. Toutefois, le PEO est souvent employé dans un système de floculation par réseau en collaboration avec un PAMC et d'une résine phénolique. L'interaction de résine phénolique avec le PEO confère à celui-ci toute action de rétention. Le mécanisme proposé dans la littérature [16] est essentiellement relié à la création de ponts hydrogène entre le résine et le PEO. La figure 1.29 illustre l'interaction entre la résine phénolique et le PEO. Selon cette figure, on voit la formation de ponts hydrogène entre l'oxygène du PEO et le groupement OH du phénol.

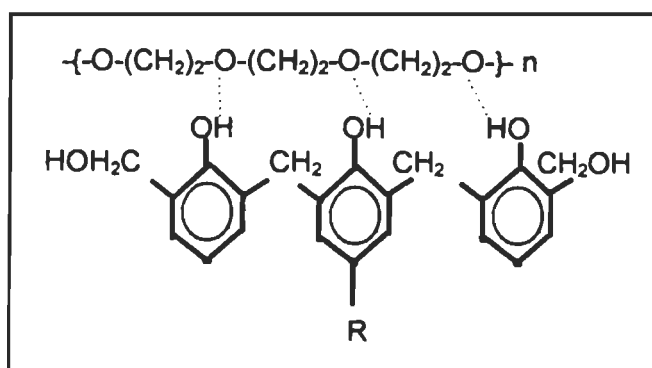


Figure 1.29 Ponts hydrogène reliant le PEO et la résine phénolique

Donc, il existe une panoplie d'arrangements possibles de ces différents polymères. Or, dans le marché papetier, il existe couramment des systèmes à deux polymères (doubles composants) et des systèmes à trois polymères (triples composants).

1.8.2 Les systèmes à double composante

Les systèmes à double composante sont de loin, les systèmes de rétention les plus utilisés et les plus variés de l'industrie. Le mécanisme général de rétention est bien connu. Premièrement, le coagulant cationique est injecté dans la pâte et neutralise partiellement la charge de surface des fibres, fines et pigments anioniques. Cette neutralisation provoque une coagulation en mosaïque illustrée à la figure 1.30 [16].

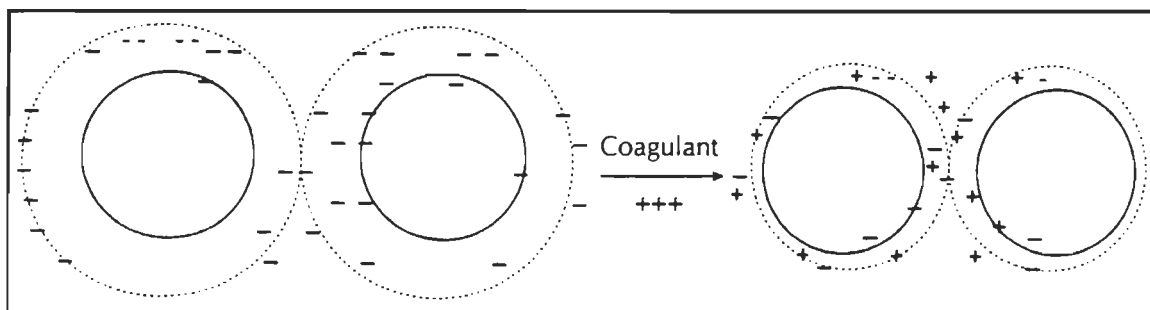


Figure 1.30 Coagulation en mosaïque

L'étape suivante consiste à renforcer le rapprochement des doubles couches des particules par une floculation par pontage avec l'ajout d'un polyacrylamide cationique (PAMC) comme présenté à la figure 1.31 [16].

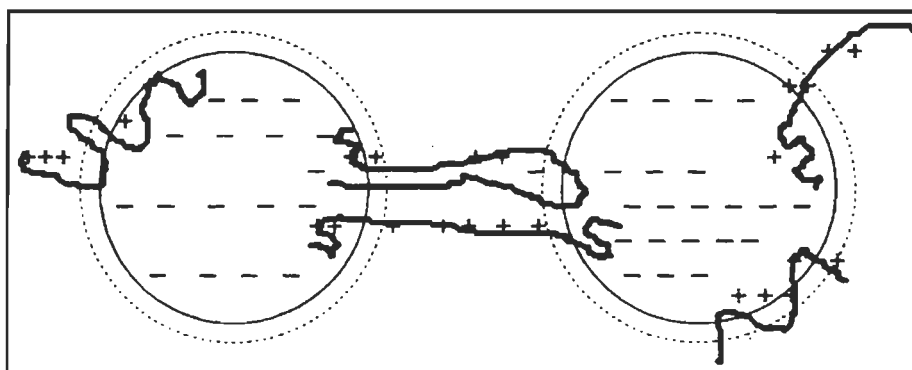


Figure 1.31 Flocculation par pontage du PAMC

1.8.3 Les systèmes à triple composante

Les systèmes à triple composante utilisés dans l'industrie sont plus rares que les systèmes à double composante. Or le mécanisme de rétention est moins bien connu. Une première approche est basée essentiellement sur les mécanismes de coagulation et de floculation standards. En effet, le système de rétention à triple composante est formé d'une floculation par pontage et d'une floculation par réseau. Par exemple, le système triple utilisé dans la présente étude est composé d'un polydadmec comme coagulant, une

résine phénolique comme cofacteur et d'un mélange de PEO et de PAM comme floculant. On peut facilement imaginer qu'une telle combinaison de polymères donne un mécanisme de rétention complexe. Premièrement, le polydadmac neutralise une certaine quantité des charges anioniques présente sur la fibre de bois. Une fois ces charges neutralisées, on ajoute la résine phénolique qui va elle aussi, s'adsorber à la surface de fibres mais cette fois, par des liens hydrogène. La dernière étape consiste à ajouter le mélange de floculant PEO/PAM qui va provoquer une floculation par pontages et réseaux. En effet, le PAM va amener à une floculation par pontages (figure 1.31) et le PEO à une floculation par réseaux. Habituellement, la floculation par pontage favorise la rétention des pigments tandis que la floculation par réseau favorise la rétention des fibres et des fines.

La floculation par réseaux se compose de trois étapes. Dans un premier temps, la résine phénolique s'adsorbe sur les fibres et les fines. Dans un deuxième temps, l'ajout de PEO forme des complexes colloïdaux qui se greffe aux fibres et aux fines par l'intermédiaire de la résine phénolique. Finalement, les différentes fibres et fines s'agglutinent par les interactions entre les complexes colloïdaux pour former un réseau. Il est évident que les deux types de floculation vont interagir ensemble. Les deux types de floculations vont même agir de façon synergique afin de fournir une rétention complète des fibres, des fines (réseaux) et des pigments (pontage).

En résumé, les systèmes à double composante utilisés dans l'industrie comportent toujours des polymères à caractères ioniques et favorisent une floculation par pontage. Les systèmes à triple composante utilisent la floculation par pontage des systèmes à deux composantes et une floculation par réseau fournie par des polymères et des cofacteurs non ioniques. Il est clair qu'il existe une multitude de combinaison de polymères dans l'industrie. Toutefois, les systèmes à deux composantes sont plus largement utilisés. Des systèmes plus complexes comme les multiples composantes sont très loin de faire l'unanimité.

Chapitre 2 - Matériels et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour étudier les différents aspects du projet. Par le fait même, les montages expérimentaux spécifiques seront décrits et expliqués pour chaque section d'expérimentation.

2.1 Solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu

L'étude de la solubilité du carbonate de calcium (CaCO_3) est primordiale pour évaluer la dissolution de celui-ci. Pour ce faire, un montage expérimental composé d'un multimètre, d'une sonde à pH, d'une sonde à calcium libre (Ca^{2+}) et d'une sonde à température a été développé spécifiquement pour l'étude de solubilité d'ions dissous dans une solution aqueuse. La figure 2.1 montre le montage expérimental utilisé dans la présente étude.

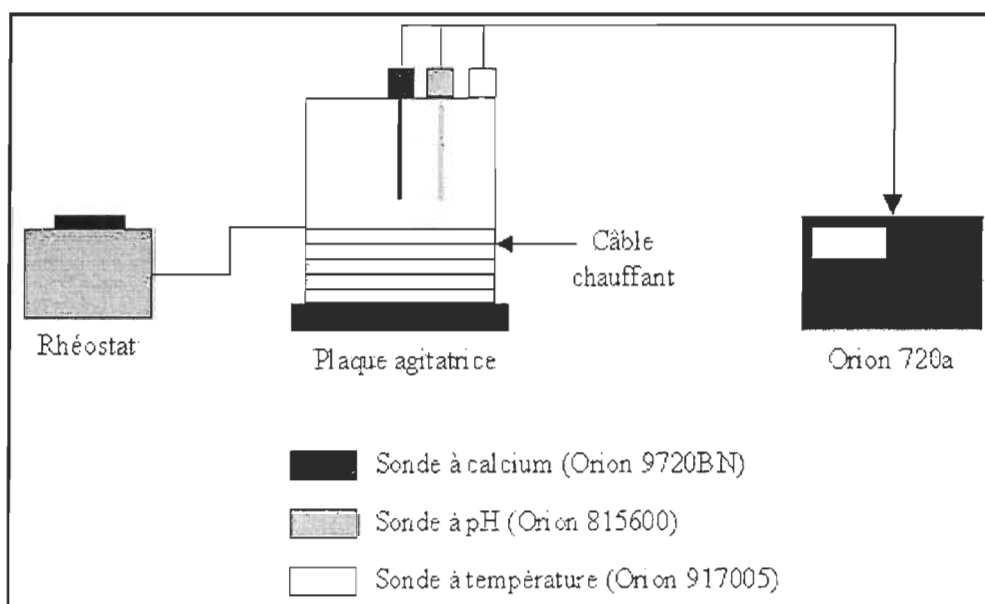


Figure 2.1 Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu.

Un volume de 500 mL d'une solution contenant 1000 ppm de CaCO_3 (PCC ou GCC) dans de l'eau déminéralisée est placée dans un bécher de 1000 mL. Il est important de savoir que 1000 ppm de CaCO_3 correspondent à 400 ppm de Ca^{2+} . L'explication réside dans le ratio de masse molaire du Ca^{2+} versus la molécule de CaCO_3 . En effet, une molécule de CaCO_3 a une masse molaire de 100,087 g et l'ion Ca^{2+} de 40,078 g. Ainsi, si on calcule le ratio masse de Ca^{2+} sur la masse de la molécule, on obtient 40 %. La température de la solution est maintenue à l'aide d'un câble chauffant et d'un rhéostat à 25 ou 35°C selon l'expérimentation. L'ajout d'une solution permettant d'ajuster la force ionique « Ionic Strength Adjustor solution » (ISA) est nécessaire pour la lecture du calcium libre. La solution ISA est fournie par ORION (932011). Elle est composée d'une solution de KCl de 4 M standard et est utilisée pour ajuster la conductivité de la solution. Elle doit être ajoutée à la solution à analyser dans un ratio de 2 mL de ISA pour 100 mL de solution. Par la suite, on procède à un ajout progressif d'acide qui provoque une baisse du pH et la dissolution du pigment de carbonate de calcium. Les courbes de solubilité du PCC et du GCC ont été obtenues par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide phosphorique (H_3PO_4). Ainsi, des courbes de solubilité du calcium libre (Ca^{2+}) en fonction du pH et de la température pour le PCC et le GCC peuvent être déterminées pour deux acides courants.

2.1.1 Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu

2.1.1.1 Appareils de mesure du pH et de la concentration d'ions calcium

Un pHmètre de la compagnie ORION de modèle 720A a été utilisé. Ce modèle permet la lecture de deux électrodes par l'entremise de deux canaux avec compensation automatique pour la température. Quatre modes spécifiques de mesure sont disponibles par canal, soit: pH, concentration d'ions, millivolts absolus et millivolts relatifs. De plus, l'appareil peut afficher la température pour toutes les mesures. La précision et la plage

d'utilisation pour chaque mode de mesure ainsi que les principales caractéristiques de l'appareil sont présentées à l'annexe 1 [17].

Dans notre expérimentation, nous avons branché une sonde à pH, une sonde à calcium libre ainsi qu'une sonde de température. Dans le cas du pH, l'appareil permet la calibration en cinq points selon les standards de calibration de pH, soit : 1,68, 4,01, 7,00, 10,01 et 12,46. Pour la sonde à calcium, l'appareil peut être calibré à partir de solutions standards. La calibration en quatre points a été utilisée dans les expérimentations concernant le calcium. Les standards pour la calibration de la sonde à calcium sont fabriqués à partir d'une solution standardisée de calcium (ORION 922006) à 0,1M de calcium libre (Ca^{2+}). Des standards de 4,0, 40,1, 400,8 et 4008 ppm de Ca^{2+} constitueront la courbe de calibration de la sonde à calcium libre.

L'appareil ORION 720A possède une connexion série RS232 permettant la communication avec un ordinateur personnel ou tout autre périphérique. Avec des propriétés de connexion appropriées, des commandes à distance peuvent lui être envoyées par l'intermédiaire d'un logiciel de communication du type Microsoft Hyper Terminal. Les données retransmises par l'appareil sont: la valeur de la mesure, le mode de mesure et la température. Ceci sera particulièrement efficace pour l'acquisition des données par ordinateur.

2.1.1.2 Sonde à calcium libre

La sonde à calcium libre provient de la compagnie ORION et est de modèle « 97-20 ion-plus ». Cette électrode permet de mesurer la quantité de calcium libre dans une solution. Le modèle « 97-20 » possède sa propre référence interne et est une électrode de type « Sure-Flow ». Cette jonction « Sure-Flow » permet la lecture de potentiel électrique stable et sans déviation temporelle.

Ce genre d'électrode a comme avantage de ne pas être affecté par la couleur ou la turbidité de la solution à mesurer. Cette capacité est un avantage lors de mesures avec des solutions de carbonate de calcium. En effet, comme les solutions de carbonate de cal-

cium sont blanches et opaques, cette caractéristique d'électrode est essentielle. La description des parties de la sonde, les particularités d'utilisation, les différentes interférences possibles ainsi que le temps de réponse de la sonde se retrouvent dans l'annexe 1 [18].

2.1.1.3 Sonde à pH ROSS combinée

La mesure du pH s'effectue avec une sonde à pH de type ROSS. L'électrode possède un boîtier en époxy avec une jonction de fibre de verre. Elle provient de la compagnie ORION (modèle 8156BN). Les électrodes ROSS mesurent le pH avec grande précision et stabilité. Normalement, une sonde à pH ROSS requiert une électrode de référence pour établir son potentiel. Le modèle utilisé possède sa propre référence interne. Comme nous utiliserons l'électrode à pH en partenariat avec la sonde à calcium libre, une électrode supplémentaire aurait été encombrante et peu pratique au niveau des manipulations. L'annexe 1 fournit plus d'informations sur la sonde en général, sur la procédure de lecture du pH ainsi que les interférences possibles [19].

2.1.1.4 Sonde de compensation automatique de température

La sonde de compensation automatique de température ORION 977005 (ATC) corrige la pente des sondes en fonction de la température. En effet, elle agit sur la sonde à calcium libre et sur la sonde à pH ROSS. Cette sonde est un thermocouple avec un boîtier en époxy résistant au choc. Il n'y a pas de calibration nécessaire pour cette sonde. L'appareil détecte la sonde et affiche immédiatement la température.

2.1.2 Types d'acides

La solubilité du carbonate de calcium est très dépendante du type d'acide utilisé. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) sont au centre de notre étude de solubilité. L'acide phosphorique possède un groupement PO_4^{-3} qui forme un précipité à la surface du carbonate de calcium sous l'action d'une base faible conjuguée. Ce précipité rend moins disponibles les sites de dissolution aux ions H^+ , et ainsi, protège le carbonate de calcium [5]. Pour l'acide phosphorique, des solutions à 1 et 3 N ont été

utilisées tandis que l'acide chlorhydrique à 1 N a été utilisé. Les caractéristiques des acides concentrés sont illustrées dans l'annexe 1. Ces solutions concentrées sont très corrosives et doivent être manipulées avec grands soins.

2.1.3 Préparation des pigments

Les pigments solides se retrouvent souvent sous forme de suspensions aqueuses. C'est notamment le cas pour la glaise et pour le carbonate de calcium (PCC, GCC). La zéolite utilisée dans les expérimentations est un solide.

Lors de l'étude de la solubilité du carbonate de calcium, nous avons utilisé du PCC et du GCC. Habituellement, une suspension de PCC est à 30% de solides tandis qu'une suspension de GCC est à 65% de solides. La suspension de GCC contient également un dispersant étant donné son haut pourcentage de solides.

Le pourcentage de solides des suspensions de pigments est déterminé par évaporation de la phase liquide à 105 °C et calculé à l'aide de l'équation 2.1.

$$\% \text{Solides} = \frac{\text{Masse sèche}}{\text{Masse initiale}} \times 100 \quad \text{Équation 2.1}$$

2.2 Contrôle de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu

Différents produits ont été évalués pour le contrôle de la dissolution du carbonate de calcium. Ainsi, le dioxyde de carbone (CO_2) qui agit sur l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium est une possibilité. L'autre possibilité concerne l'utilisation de tampons à base de phosphate pour tenter d'imiter l'action de l'acide phosphorique. En effet, un phénomène de protection similaire du carbonate de calcium par les ions PO_4^{3-} sera très avantageux.

2.2.1 Dioxyde de carbone

2.2.1.1 Montage expérimental pour le système utilisant le dioxyde de carbone

Le montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium avec du dioxyde de carbone (CO_2) est sensiblement le même que pour le montage d'étude de solubilité du carbonate de calcium. La différence est que l'on doit injecter du CO_2 dans la solution. Cette opération est réalisée par un diffuseur avec un verre frittée et une source de CO_2 .

La source de CO_2 est une bonbonne de la compagnie PRAXAIR. Un débitmètre est aussi ajouté sur l'alimentation en CO_2 pour permettre de changer la concentration de dioxyde de carbone dans la solution.

Deux débitmètres seront utilisés et ils sont tous les deux du type Brooks « SHO-RATE ». Les tubes de débitmètre sont standardisés et nous utiliserons le R-2-15-AA et le R-6-15-A. Les deux différents types de tube permettent un débit maximum différent. La plage d'utilisation ainsi que les caractéristiques sont présentées au tableau 2.1 [20].

Tableau 2.1 Caractéristiques des débitmètres

	R-2-15-AA	R-6-15-A
Matériaux de la bille	Verre	Acier inoxydable
Capacité maximale [cc/min d'air]	90,9	16 400

Avec ces deux débitmètres, l'étude d'une vaste plage de débits de dioxyde de carbone versus la solubilité du carbonate de calcium est possible. La figure 2.2 présente le montage modifié pour l'étude de solubilité en présence de CO_2 .

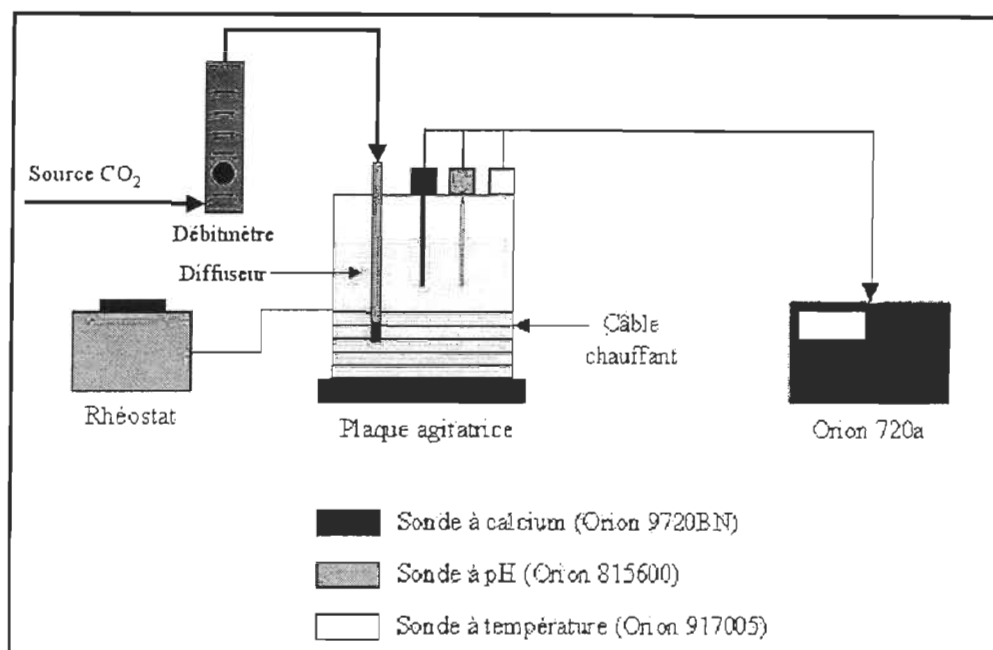


Figure 2.2 Montage expérimental pour l'étude du contrôle de la solubilité du carbonate de calcium en présence de CO_2

2.2.1.2 Protocole expérimental pour le système utilisant le dioxyde de carbone

Un volume de 500 mL de solution contenant 1000 ppm de carbonate de calcium en PCC est chauffé à la température désirée à l'aide du rhéostat et du bécher conçu à cette fin. Pour cette expérimentation, la température des solutions a été fixée à 35°C. L'ajout de 10 mL de ISA est nécessaire pour chaque bécher de 500 mL de solution. Ensuite, le dioxyde de carbone est introduit dans la solution par l'entremise du débitmètre. Le débitmètre permet l'ajustement du débit de CO_2 qui entre dans le bécher. Un film plastique sur le dessus du bécher limite la quantité de CO_2 perdue dans l'air environnant et maximise la solubilisation de celui-ci dans la solution. L'étape suivante consiste à injecter 11 mL de HCl à une concentration de 1 N pour vérifier l'effet protecteur du dioxyde de carbone. Il est important de noter que toutes les mesures (concentration de Ca^{2+} , pH, température) ont été déterminées initialement, après ajout de CO_2 et dans le temps, après l'ajout de HCl 1 N. En sachant le niveau de calcium libre atteint à un pH

donné par les courbes de solubilités, on pourra vérifier le potentiel du CO_2 comme agent inhibiteur de dissolution du CaCO_3 .

2.2.2 Tampons à base de phosphate

2.2.2.1 Montage expérimental pour le système utilisant un tampon à base de phosphate

Le montage pour l'étude de l'inhibition de la dissolution du CaCO_3 avec des tampons à base de phosphate est le même que pour l'étude de solubilité du carbonate de calcium. Donc, on a une sonde à calcium libre, une sonde à pH ROSS et une sonde ATC. Le tout branché à un appareil 720A. Le tampon phosphate utilisé est un mélange de phosphate de potassium dihydrogène (KH_2PO_4), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'eau. C'est un tampon standard qui se retrouve facilement dans la littérature traitant de chimie. Le tableau 2.2 présente le volume de NaOH requis à combiner avec le KH_2PO_4 pour obtenir un tampon à un pH donné [21].

Tableau 2.2 Tampons de phosphate versus le pH

pH	Volume de NaOH a 0,1 M (ml)
6,8	22,4
6,9	25,9
7,0	29,1
7,1	32,1
7,2	34,7

Pour fabriquer un tampon, on choisi le pH puis on détermine la quantité de NaOH à 0,1 M que l'on doit ajouter à 50 mL de KH_2PO_4 à 0,1 M. Ensuite, il faut compléter la solution à 100 mL avec de l'eau distillée. Dans notre cas, un tampon à pH 7 a été choisi car ce pH correspond au pH visé par nos essais. Ainsi, il faut mélanger 50 mL de KH_2PO_4 à 0,1 M avec 29,1 mL de NaOH à 0,1 M et compléter avec 20,9 mL d'eau distillée.

2.2.2.2 Méthode expérimentale pour le système utilisant un tampon à base de phosphate

Un volume de 500 mL de solution contenant 1000 ppm de carbonate de calcium en PCC à température de la pièce (25°C) est acidifié avec 7 mL de HCl à 1 M. Les mesures (concentration de Ca^{2+} , température et pH) de la solution initiale et la solution après acidification ont été déterminées. Immédiatement après l'injection de 25 mL du tampon, on mesure la concentration de Ca^{2+} , la température et le pH en fonction du temps. En sachant la concentration de calcium libre après acidification, on peut vérifier l'effet de l'addition du tampon de phosphate sur la solubilité du CaCO_3 .

2.3 Étude cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un système en discontinu

L'étude cinétique de séquestration des ions calcium libres par une zéolite a été réalisée, dans un premier temps, de façon discontinue. Une opération en mode discontinu est loin de la situation réelle d'une machine à papier mais, elle permet de vérifier le potentiel séquestrant de la zéolite.

2.3.1 Montage expérimental initial

Le montage expérimental initial est en tout point identique au montage d'étude de solubilité du carbonate de calcium. On peut mesurer la concentration de calcium libre, la température et le pH. Comme le montage permet le contrôle de la température, l'influence de la température sur la cinétique de séquestration pourra être caractérisée. Comme le mot cinétique l'indique, il faut mesurer le calcium libre en fonction du temps. Le présent montage nécessitait que l'on prenne manuellement les données. Comme il faut changer le canal de lecture des sondes, attendre au moins dix secondes pour ce changement, une lecture à un intervalle de 25 secondes est le maximum possible par un opérateur. Ce manque de points d'échantillonnage, surtout au début de l'injection de la zéolite, est un obstacle sérieux afin obtenir de bonne courbe de cinétique. Comme l'appareil ORION 720A peut être relié à un ordinateur, des efforts ont été investis pour

développer un programme automatisé de cueillette de données. Ce programme augmentera sensiblement le nombre de points d'échantillonnage d'un essai.

2.3.2 Montage expérimental modifié

Le besoin d'une acquisition de données plus rapide nous a amené à développer un programme pouvant gérer les informations et ce de façon automatisée. C'est pourquoi un programme informatique a été développé à l'aide du programme Visual Basic. Ce langage de programmation a été choisi pour sa facilité de programmation et pour son interface visuelle très attrayante.

2.3.2.1 Description de l'interface utilisateur du programme d'acquisition

Le programme informatique possède une interface visuelle intéressante. En effet, tout au long de l'expérimentation, il est possible de connaître toutes les valeurs de calcium libre, de température et de pH, en temps réel. L'utilisateur peut donc déceler une éventuelle erreur d'expérimentation sans attendre le cycle complet d'expérience. La figure 2.3 illustre l'interface du programme d'acquisition ORION 720A. Selon cette figure, on peut constater qu'il y a 5 groupes de contrôles: l'interface d'utilisation, la fenêtre d'état, les contrôles du programme, la fenêtre des données et les contrôles de l'acquisition. L'interface d'utilisation regroupe les paramètres modifiables par l'utilisateur. En effet, on peut faire varier l'intervalle d'acquisition pour un temps supérieur ou égal à dix secondes. Le temps de sélection du canal suivant et la vitesse de stabilisation des électrodes sont les facteurs qui agissent sur la limite inférieure de l'intervalle d'acquisition. Le sous-groupe propriétés initiales est pour l'écriture dans les données compilées des caractéristiques de départ de la solution après acidification, soit juste avant l'injection de la zéolite.

La possibilité d'un temps maximum permet plus de souplesse pour l'acquisition car la mémoire de l'ordinateur peut éventuellement être saturée. Ceci occasionnerait alors la perte de toutes les données de l'expérience en cours. Les contrôles du programme régissent la connexion, la déconnexion et la sortie du programme. En effet, avant toute

chose, l'utilisateur doit appuyer sur le bouton connexion pour établir le lien entre l'ordinateur et l'appareil ORION 720A. La fenêtre d'état communique toutes les actions internes du programme à l'utilisateur. Cette fenêtre est très utile pour repérer rapidement une éventuelle erreur. Elle affiche aussi les données brutes recueillies par le programme et l'état de la communication entre l'ordinateur et l'appareil ORION 720A. Les contrôles d'acquisition permettent de commencer ou de terminer l'acquisition de données. Lors de l'arrêt de l'acquisition, une fenêtre de sauvegarde standard s'ouvre et on peut sauvegarder les données directement dans un fichier Excel. Ainsi, pour chaque essais ou expérience, on obtient un fichier Excel décrivant toute l'expérimentation. Cette fonctionnalité du programme facilite grandement l'analyse et le traitement des données expérimentales. La séquence d'amorçage du programme est la seule difficulté potentielle d'utilisation de ce programme et décrite sous forme de procédure à suivre dans l'annexe 2.

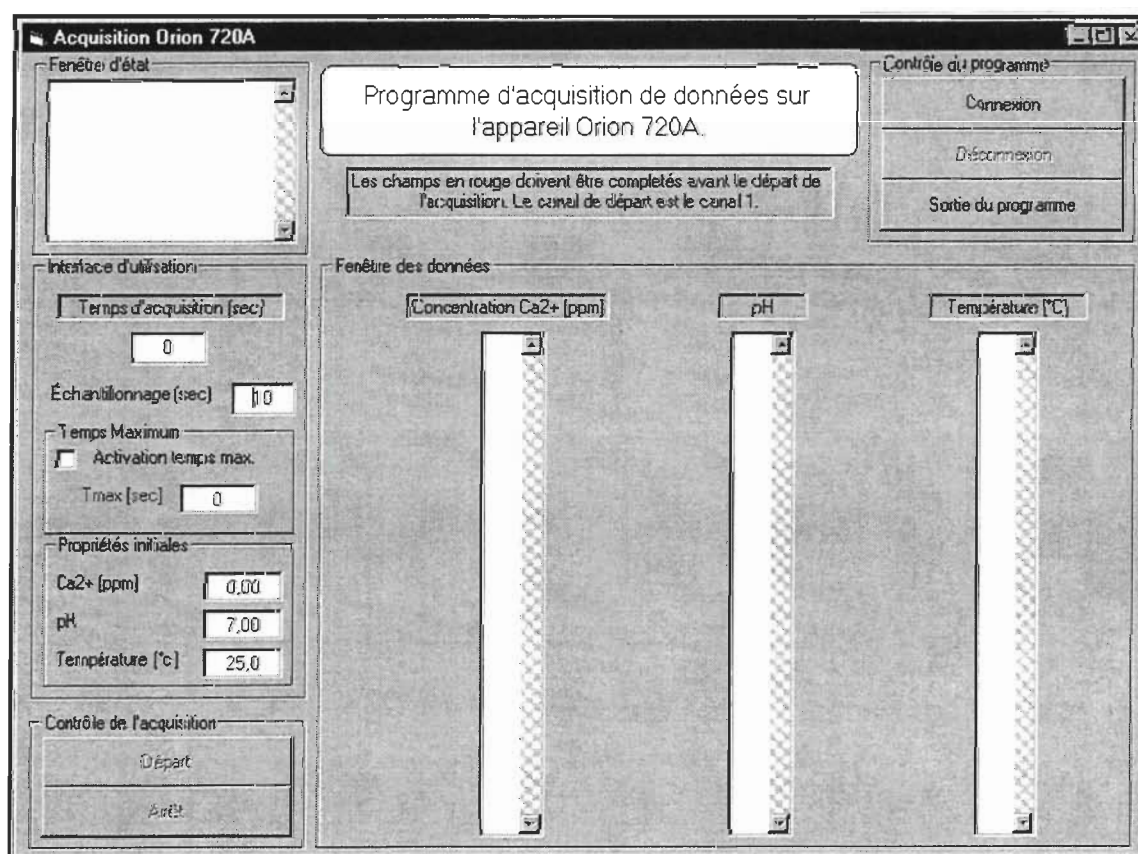


Figure 2.3 Interface utilisateur du programme d'acquisition ORION 720A

2.3.2.2 Description du code source du programme d'acquisition

Le programme d'acquisition de données possède 16 sous-routines derrière son interface visuelle. Les 16 sous-routines peuvent se regrouper en 4 sous-classes: les options, les préparatoires, les principales et les fermetures. Le détail de ces sous-routines est présenté à l'annexe 2.

2.3.3 Méthodologie pour la séquestration des ions calcium dans un système en discontinu

Un volume de 100 mL d'une solution comportant 1000 ppm de PCC est disposé dans une bécher de 150 mL. L'excédant de volume du bécher est pour éviter que la solution déborde lors de l'insertion des sondes. La solution initiale est maintenue à température de la pièce, soit environ 25°C. Une quantité de HCl 1 M est ajoutée à la solution initiale de sorte que le pH après acidification est d'environ 4. Normalement, environ 2 mL sont nécessaires pour atteindre le pH 4. Les mesures (Ca^{2+} , T et pH) de la solution initiale et la solution après acidification sont déterminées. Les mesures après acidification sont compilées dans le programme d'acquisition de données. Ensuite, on prépare le programme pour l'acquisition de données avec l'option du temps limite activé pour 2000 secondes. Un fois les 2000 secondes écoulées, la plupart des expérimentations sont stabilisées.

Une fois le système d'acquisition prêt selon la procédure d'utilisation, on procède à l'injection d'un dosage de la zéolite. Les dosages de zéolite sont calculés en fonction d'un pourcentage poids de zéolite sur le poids de la solution. Par exemple, pour 1% de zéolite avec un volume de solution de 100 mL, il faut ajouter 1 g de zéolite. Les différents dosages varient entre 0,25% et 2% par pas de 0,25%. Le système d'acquisition prend ainsi les valeurs de concentration de Ca^{2+} , le pH et la température qui nous permettront d'étudier l'influence du dosage de la zéolite sur la cinétique de séquestration du carbonate de calcium.

2.4 Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu

L'étude de la solubilité du carbonate de calcium en continu est la suite logique de l'étude de la solubilité en discontinu. En effet, comme l'application primaire est en pâtes et papiers et que les procédés de type discontinu dans la fabrication du papier sont assez rares, nous avons étudié la solubilité en continu. La principale partie de la machine à papier nous concernant est le système d'eau blanche car c'est à cet endroit que les ions calcium sont problématiques. Ainsi, un montage simulant le réseau d'eau blanche serait utile à l'étude de la solubilité du CaCO_3 .

2.4.1 Montage expérimental pour l'étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu

Le montage comporte une boucle de re-circulation de l'eau contenant du PCC et une purge simulant l'eau et le PCC qui quitte le système dans la feuille fabriquée. Pour les expérimentations, nous considérons que 20% du débit total d'eau blanche quitte le système, ce qui nous permet de simuler la perte d'eau et de carbonate de calcium dans la feuille sur une machine à papier. Ainsi, on obtient un ratio de 80 – 20, soit 80% du débit qui est recirculé dans le système. Pour la réalisation du montage, plusieurs réservoirs, pompes et tuyaux seront nécessaires. La figure 2.4 expose le montage utilisé.

Le principe est le suivant: on fait circuler une certaine quantité de solution contenant du PCC à l'aide de la pompe de recirculation. La solution arrive dans un réservoir tampon où le pH est maintenu à 7 à l'aide d'un contrôleur de pH. Le contrôleur à pH possède sa propre sonde à pH qui est une ORION 8156BN de type ROSS combinée. Comme le PCC tamponne le système vers une pH basique, le contrôleur ajoute de l'acide chlorhydrique à 3 N pour abaisser le pH à 7. Le réservoir tampon sert aussi à réduire au minimum les pulsations de la pompe qui sont fatales pour les lectures de Ca^{2+} . Le liquide s'écoule ensuite dans un réservoir maintenu sous une forte agitation. Un réservoir de drainage dynamique (DDJ) normalement employé pour effectuer des essais de rétention s'est avéré parfait pour nos expériences. En effet, ce réservoir possède plusieurs chicanes

et un puissant moteur d'agitation pour s'assurer d'une solution la plus homogène possible.

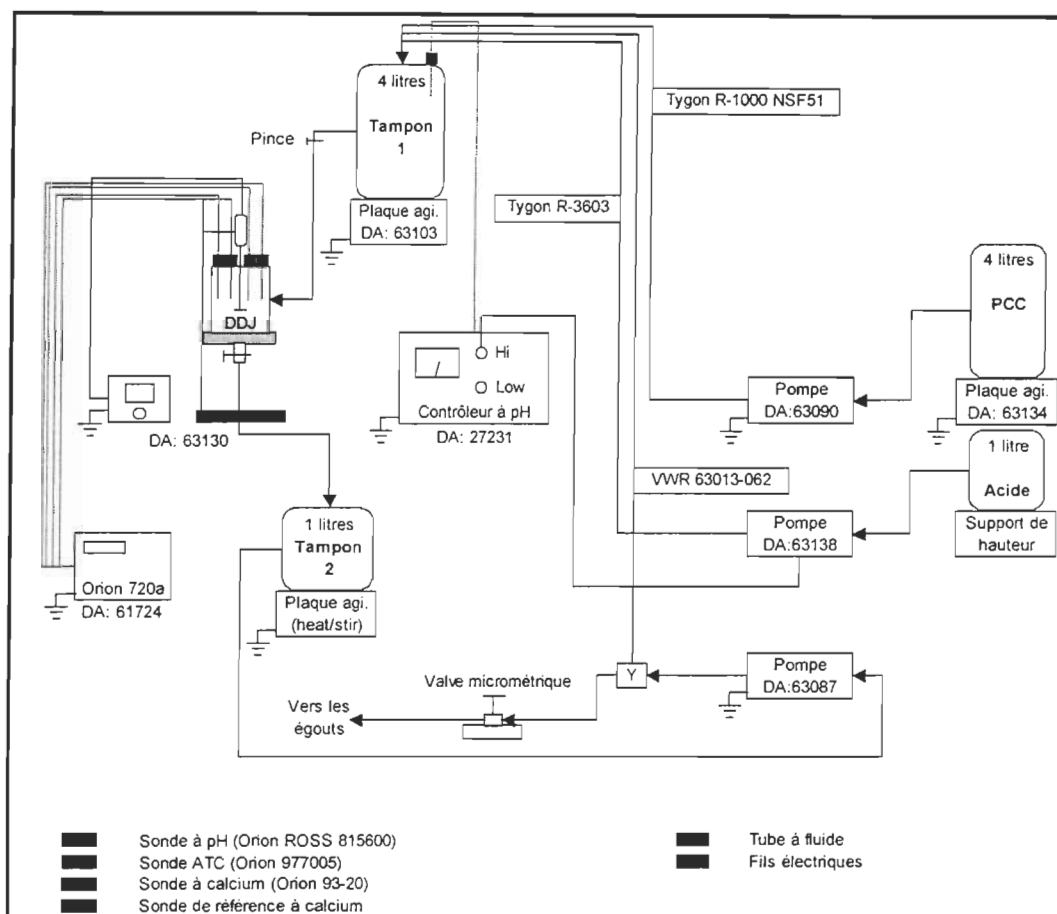


Figure 2.4 Montage expérimental pour l'étude de solubilité en continu

Le réglage des valves de sortie du réservoir tampon 1 et du réservoir de drainage dynamique permet d'ajuster le niveau. Les mesures de température, concentration en Ca^{2+} et pH sont lues dans ce réservoir. Toutefois, les lectures de calcium libres ne sont pas effectuées avec la sonde 97-20 mais bien avec une sonde un peu moins précise et sensible, la ORION 93-20. Cette sonde est plus rapide pour donner une lecture stable que la 97-20. En effet, la 97-20 est inutilisable dans ce cas car elle prend trop de temps à se stabiliser. De plus, sa grande sensibilité fait varier la valeur immédiatement provoquant ainsi beaucoup d'oscillations sur les lectures. Le désavantage de la 93-20 est qu'elle

n'est pas une électrode combinée. Il faut utiliser une électrode de référence externe. C'est pour cela que 4 électrodes sont présentes dans le réservoir DDJ.

Le réservoir tampon 2 a pour seule utilité de permettre la recirculation sans introduire d'air dans le système. Si on doit fermer totalement la valve du réservoir DDJ pour y contrôler le niveau, la pompe n'aurait plus de liquide à pomper. Pour éviter cette situation, environ 500 mL de liquide est maintenu dans le réservoir tampon 2. Le liquide se dirige ultérieurement vers la pompe de recirculation. Toutes les pompes sont de type péristaltique et ont un gradateur permettant de contrôler la vitesse de pompage. Le liquide passe ensuite dans un séparateur de type Y. Une valve micrométrique sur le courant de purge permet d'appliquer le ratio de recirculation prédéterminé. Le reste du liquide retourne vers le réservoir tampon 1 pour compléter la boucle. Finalement, une solution de PCC est ajoutée au réservoir tampon 1 pour compenser la solution perdue par la purge et ainsi simuler un procédé en continu. Le débit d'ajout de solution de PCC doit être égal au débit de purge du système. Tous les réservoirs sont maintenus sous agitation pour éviter la sédimentation des suspensions. Il est aussi à noter que toutes les expérimentations se déroulent à température de la pièce car, il serait difficile de maintenir un tel système à une température de 35°C. De toute façon, un tel montage permettra de corroborer ou non les courbes de solubilité en discontinu.

2.4.2 Méthodologie pour l'étude de la solubilité dans un système en continu

Comme le système est très gros, on a besoin de 14 litres de solution de PCC. On utilise la même base que les systèmes en discontinu avec une solution de PCC de 1000 ppm. Donc, on doit ajouter 45,90 g de solution de PCC à 30,5% dans 14 litres d'eau déminéralisée contenant 280 mL d'ISA. Le seul chargement initial du système requiert environ 4 litres de solution. L'excédant de volume sera utilisé lors de l'ajout de la solution de PCC au système.

L'opération de ce système nécessite 2 personnes. Une personne s'occupe de garder un niveau constant dans le réservoir d'agitation DDJ en ajustant la valve de sortie du DDJ

ou du réservoir tampon 1. L'autre s'occupe de remplir le réservoir d'addition de la solution de PCC et d'ajuster la valve micrométrique de la purge. Après plusieurs essais, une méthode de démarrage a été développée et est présentée à l'annexe 3.

2.5 Étude cinétique de la séquestration des ions calcium dans un système en continu

L'étude de la cinétique de séquestration en continu fait suite à la séquestration en discontinu. Pour des raisons essentiellement économiques, les procédés industriels en discontinu sont rares et très inhabituels. Il est donc important de vérifier si la zéolite séquestre bien les ions Ca^{2+} dans un mode d'opération continu. En effet, la zéolite pourrait même servir à débarrasser l'eau blanche de tout le calcium libre. Ce n'est pas souhaitable dans notre cas car on veut garder le maximum de PCC solide pour un pH neutre dans le circuit de la machine à papier mais le pouvoir séquestrant de la zéolite le permet. Un montage simulant un traitement en continu servira à corroborer ou non le pouvoir séquestrant de la zéolite en continu.

2.5.1 Montage expérimental pour l'étude de la séquestration des ions calcium dans un système en continu

Pour effectuer un traitement en continu d'une solution de calcium libre avec la zéolite, une version modifiée de la boucle de recirculation a été utilisée. En effet, comme le montage possède toutes les modifications nécessaires pour mesurer la concentration de Ca^{2+} , plusieurs réservoirs bien agités, les pompes nécessaires ainsi que la tuyauterie, le choix semblait évident. Le principe général est que l'on pompe une solution de CaCO_3 acidifiée avec de l'acide phosphorique ou chlorhydrique à pH 5 dans le système de réservoirs. Une solution aqueuse de zéolite y sera alors ajoutée en continu. Le débit de la solution de zéolite par rapport au débit de la solution de Ca^{2+} sera conforme au dosage précédemment expérimenté dans le mode discontinu. Procédons avec la description du montage avec comme point de départ le réservoir tampon 1. La figure 2.5 présente le schéma complet de traitement en continu d'une solution de Ca^{2+} par la zéolite.

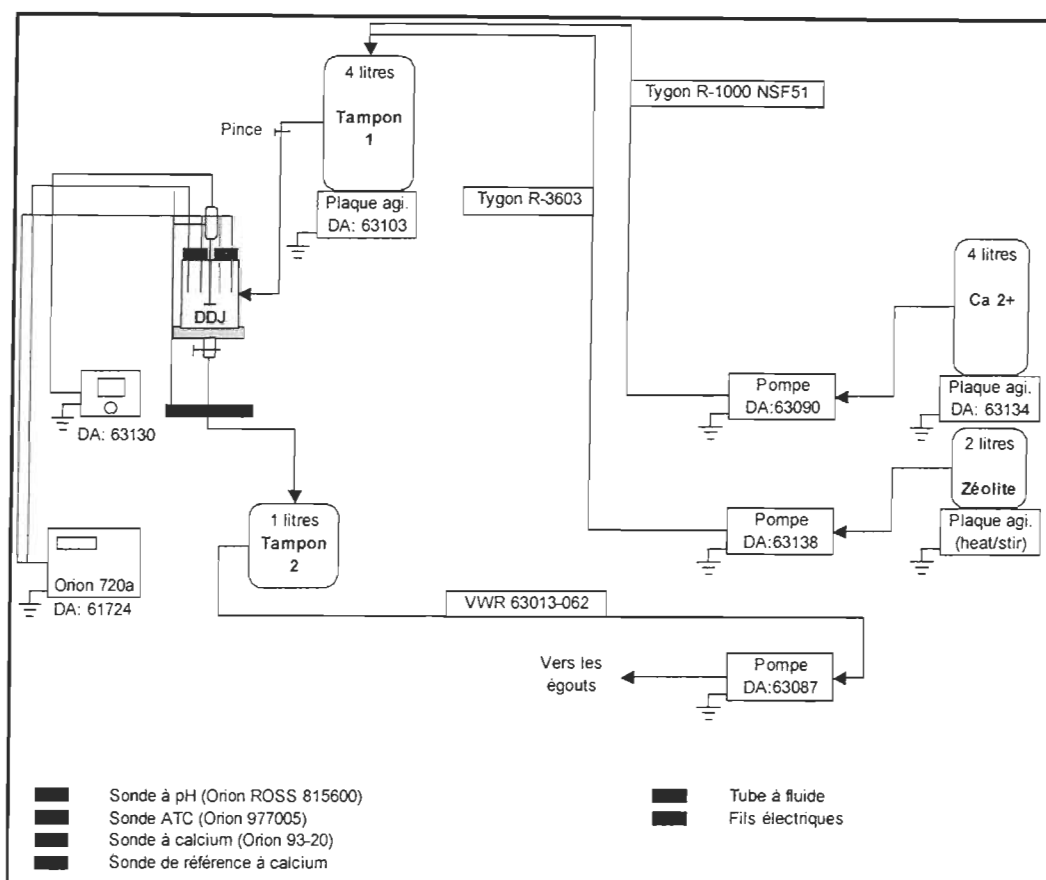


Figure 2.5 Montage expérimental pour l'étude de la cinétique de séquestration des ions calcium en continu

La solution contenant 400 ppm de Ca^{2+} est introduite dans le réservoir tampon 1 avec la solution de zéolite à 10 ou à 15% selon le dosage. Le débit de la pompe d'addition de zéolite demeure constant mais, on fait varier la concentration de la solution de zéolite en conséquence. Le mélange zéolite-calcium est ensuite acheminé vers le réservoir DDJ qui est maintenu sous une bonne agitation. On y mesure la concentration de calcium libre, le pH et la température en continu avec l'aide du programme d'acquisition de données. Le réglage de la valve de sortie du réservoir tampon 1 et du réservoir DDJ contrôle le niveau du réservoir DDJ constant. Il faut absolument garder le niveau du réservoir constant pour maintenir le même temps de rétention de la zéolite dans le système. La sortie du réservoir DDJ tombe dans le réservoir tampon 2 qui assure l'alimentation constante de la

pompe vers les égouts. Cette pompe est optionnelle mais pour des raisons pratiques, la pompe de sortie permet une plus grande souplesse au niveau des manipulations

2.5.2 Méthode expérimentale de séquestration des ions calcium dans un système en continu

Le système de séquestration en continu requiert une importante quantité de solution. Il faut 18 litres de solution de CaCO_3 à 100 ppm et 2 litres d'une solution de 10 ou 15% de zéolite. Pour la solution de carbonate, il suffit d'ajouter 58,44 g de solution de PCC à 30,5% de solide dans 18 litres d'eau. Il faut aussi ajouter la solution ISA dans une proportion de 1 mL ISA pour 50 mL de solution, soit dans notre cas, 360 mL. Le pH de la solution de carbonate est amené à 5 avec du HCl ou du H_3PO_4 selon le cas, pour s'assurer que tout le carbonate se transforme en calcium libre. Dans le cas de la solution de zéolite, la concentration de la solution dépend du dosage requis par l'expérimentation. En effet, on peut contrôler le dosage pour un débit de pompe d'addition fixe, en variant la concentration de la solution. Pour l'essai à 1% de dosage, il faut ajouter 200 g de zéolite dans 2 litres d'eau (10%) et pour l'essai à 1,5%, 300 g dans 2 litres d'eau (15%). Comme la solution de zéolite a un pH fortement basique, on ajoute de l'acide pour abaisser le pH à 7 et pour limiter la solubilisation du carbonate de calcium. La capacité de séquestration de la zéolite sera toutefois influencée par ce pH. Le débit de la pompe d'addition de zéolite est ajusté à 20 ml/min tandis que la pompe de solution de Ca^{2+} à 200 ml/min. Le débit de 200 mL/min peut sembler excessif mais il permet d'éviter la déposition des particules de carbonate de calcium dans les tubes. Tous les réservoirs sont agités pour aussi éviter la sédimentation des suspensions. La séquence d'amorçage est exposée à l'annexe 4.

2.6 Étude de la rétention de charges minérales

Après avoir vérifié le pouvoir de séquestration de la zéolite Valfor 100 sur les ions calciums libres, il faut vérifier l'impact de la zéolite sur la fabrication du papier. En effet, lors d'un traitement à la zéolite de l'eau blanche, une certaine quantité retournerait dans

le système pour arriver éventuellement sur la machine à papier. Une étude de l'impact de la zéolite sur la rétention de charges minérales est donc appropriée.

L'étude portera sur la rétention de la zéolite pour un papier à base de pâte mécanique avec divers programmes de rétention typiques. La rétention de la zéolite sera aussi comparée à celles d'autres pigments commerciaux: le carbonate de calcium précipité (PCC) et la glaise régulière. Comme le comportement de la zéolite et du PCC est fortement influencé par le pH, une étude parallèle consistera à déterminer la rétention sous différentes conditions: sans ajustement de pH, à pH 7 avec de l'acide phosphorique et à pH 7 avec de l'acide chlorhydrique. Dans un premier temps, pour un programme de rétention fixe, nous ferons varier les pourcentages de charge en zéolite (10, 20, 30 et 40% en poids) avec ou sans ajustement de pH. Ensuite, nous comparerons la rétention des pigments (zéolite, glaise et PCC) pour trois programmes de rétention différents et ce pour des charges de 10 et 20% en poids de pigments avec ou sans acidification avec HCl. Les expérimentations de rétention sont effectuées avec un appareillage déjà décrit par Britt [22] et par les méthodes TAPPI 59, 67 et 84.

2.6.1 Réservoir de drainage dynamique

Le réservoir de drainage dynamique (DDJ ou Britt Jar) est composé de deux éléments principaux : un réservoir à haute agitation et un système d'agitation. Le réservoir haute agitation a une capacité d'environ 1 litre et possède 4 chicanes internes qui servent à briser le vortex créé par l'agitation de la suspension [23]. Le réservoir se compose de trois sections: le corps cylindrique, les toiles et la base du réservoir. La base du réservoir possède une valve pour amorcer le drainage et ainsi récupérer le filtrat. La figure 2.6 servira de référence pour la description du montage du réservoir.

Pour commencer l'assemblage du réservoir, on place la plaque de support (2) dans la base du réservoir (1). Ensuite, on y place un premier joint de caoutchouc (3) ainsi qu'une toile (4) servant à déterminer la rétention. Dans notre expérimentation, nous utiliserons une toile de 60 mailles par pouce (mesh). La dimension des pores de cette toile est d'environ 250 microns. De plus, cette toile possède un pourcentage de surface ouverte de

32,5%. Sur la toile d'expérimentation, on installe un deuxième joint d'étanchéité (5) pour finalement visser le corps cylindrique (6) dans la base et ainsi compléter le montage du réservoir.

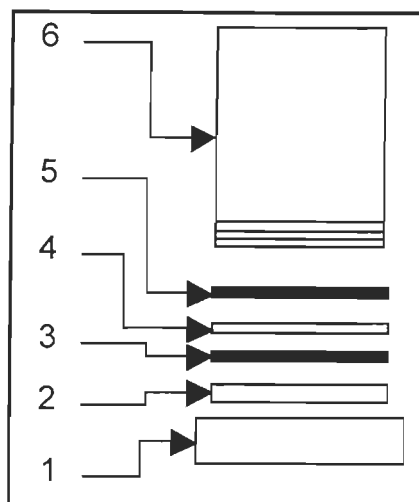


Figure 2.6 Schéma explosé d'un réservoir de drainage dynamique

Le réservoir est ensuite placé sur un support conçu à cet effet. Le réservoir doit être assez haut pour pouvoir récupérer le filtrat sous la valve de sortie. Le système d'agitation se fixe aussi sur le même support. La figure 2.7 présente le montage final utilisé pour l'étude de la rétention de charge.

Le système d'agitation est constitué d'un moteur, d'un système de contrôle de la vitesse de rotation et d'un agitateur à 3 pâles d'environ 5 cm (2 pouces) de diamètre. Lors de nos expérimentations, la vitesse de rotation sera fixée à 1400 rpm. Il est important de noter que le contrôleur de vitesse est très précis. Il assure donc, une plus grande reproductibilité des expérimentations et permet de standardiser les essais de rétention de charges minérales.

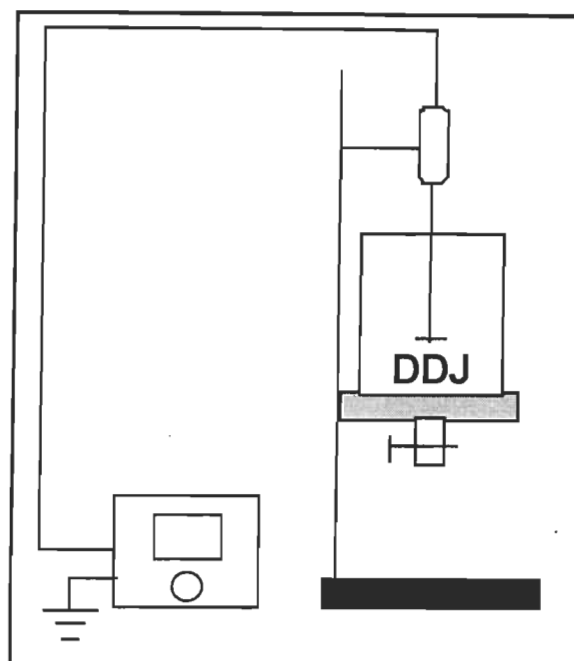


Figure 2.7 Schéma global d'un réservoir à drainage dynamique

2.6.2 Méthodologie pour la mesure de la rétention des charges minérales

L'étude de rétention de charges minérales sera effectuée sur une pâte composée de 60 % de pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, 30 % de pâte thermomécanique non blanchie et 10 % de pâte kraft blanchie. Le tableau 2.3 présente les différentes conditions d'expérimentation. Ces conditions seront les mêmes pour tous les essais d'étude de rétention et ce, peu importe le pigment ou le programme de rétention utilisé. Montplaisir [24] a montré que les paramètres d'opération d'un réservoir de drainage dynamique présentés au tableau 2.3 permettent de simuler adéquatement la rétention de machine à papier.

Pour effectuer un essai, 500 mL du mélange de pâte à 55°C est introduit dans le réservoir sous agitation. Ensuite, on procède à l'injection des différents polymères selon une séquence d'addition prédéterminée correspondant à chaque programme de rétention. Après un temps déterminé, on ouvre la valve de sortie du réservoir de drainage dynamique. Les premiers 60 mL sont recueillis séparément car ils correspondent au

volume mort de la base. Une fois les premiers 60 mL récupérés, on récolte les prochains 100 mL de filtrat que l'on filtre sur un papier filtre de verre (Whatman 934-AH) pour en évaluer la concentration en solides (consistance). L'utilisation des filtres 934-AH est nécessaire car on détermine la quantité de charges minérales avec un test de cendre à 525°C pendant huit heures. Ce grade de filtre ne contient pas de cendre qui pourrait fausser la quantité de charges minérales présente. Avec le pourcentage de cendres et la consistance contenus dans le filtrat, on peut calculer, selon la pâte initiale, la rétention première passe totale et la rétention première passe du pigment.

Tableau 2.3 Conditions expérimentales de rétention de charges minérales

Conditions	Valeurs	Unités
Toile	60	mailles/pouce
Vitesse de rotation	1400	rpm
Volume de pâte	500	mL
Consistance	0,9	%
Température	55	°C
pH	7	----

La première série d'expérimentations portera sur l'influence du pH par différents acides sur la rétention de zéolite. Ainsi, la charge en zéolite sera de 10, 20, 30 et 40 %. Le pH de la suspension de pâte est ensuite ajusté à 7 par l'ajout d'acide chlorhydrique ou phosphorique. Un essai sans acidification de la suspension de pâte pour chaque concentration de zéolite complètera cette première phase. Lors de ces essais, on utilisera le programme de rétention à double composante XYZ2-PAMC30. ce programme est constitué d'un coagulant de type polyadmac (XYZ2) et d'un flocculant de type polyacrylamide cationique linéaire à forte charge cationique (PAMC30).

La deuxième série aura pour objectif de comparer le comportement de deux pigments, le PCC et la zéolite, pour trois programmes de rétention typiques de l'industrie papetière. Ainsi, des essais pour un taux de charge de 10 et 20 % en pigments avec acidification à

un pH de 7 avec HCl seront réalisés. Les tests seront donc effectués pour la zéolite et pour le PCC et ce, pour trois programmes de rétention différents. Les trois programmes de rétention utilisés sont décrits dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 Programmes de rétention typiques de grade SC dans l'industrie

Programmes	Coagulants	Floculants	Additifs
XYZ1 – PAMC15	polyamine	Polyacrylamide Cationique	-----
XZY2 – PAMC30	polydadmec	Polyacrylamide Cationique	-----
XYZ2- résine phénolique – PEO/PAMC	polydadmec	Oxyde de polyéthylène et Polyacrylamide cationique	Résine phénolique

2.6.3 Préparation du mélange de pâtes

Le mélange de pâtes se compose de 60 % de pâte thermomécanique (PTM) blanchie au peroxyde, 30% de pâte thermomécanique non blanchie et 10 % de pâte Kraft blanchie sur une base sèche. On ajoute ensuite la proportion désirée de charges minérales en pourcent (%) sur la masse de fibres sèches du mélange. Les pâtes sont entreposées à 4°C sous forme épaissie entre 25 et 35 % de consistance. Pour la PTM blanchie au peroxyde, elle nous parvient d'une industrie régionale à 35 % de consistance. Dans le cas de la PTM non blanchie et de la pâte kraft blanchie, une opération d'épaississage est nécessaire avant son entreposage. On filtre la pâte sur un entonnoir Buchner avec un filtre Whatman 202. La pâte est épaissie à environ 20 % de consistance.

Pour effectuer le mélange de pâtes, il suffit de savoir les proportions requises par le mélange et la siccité des pâtes individuelles. Par exemple, on sait que l'on a une siccité de la pâte Kraft à 26,29 % et qu'il faut 10 % du mélange soit du Kraft. De plus, pour obtenir 13 litres de pâte à 0,9 %, on a besoin d'un total de 105,3 g de pâte sèche au total. Par calcul, on détermine que la masse de pâte humide Kraft à ajouter est de (105,3 g X

$10 \% / 26,29 \%) = 40,05 \text{ g}$. Le même raisonnement est utilisé pour calculer la masse humide de PTM blanchie et non blanchie à ajouter au mélange. Pour obtenir une pâte, il faut ensuite calculer la quantité d'eau à ajouter à la pâte sèche. On sait déjà que l'on veut un volume total de 13 litres de pâte à 0,9 % de consistance. En prenant, ces 13 litres et en soustrayant la quantité d'eau ajoutée par les pâtes humides, on peut facilement calculer la quantité d'eau à ajouter aux pâtes sèches. Il faut ensuite ajouter les pigments. Si on veut 10 % de zéolite, on ajoute $(10 \% \times 105,3\text{g}) = 10,53 \text{ g}$ de zéolite dans le mélange. Le PCC lui se retrouve sous forme d'une suspension. En sachant, le pourcentage de solides, on ajoute la quantité nécessaire pour obtenir un ajout de PCC sur une base sèche. Une fois cette étape complétée, on acidifie ou non le mélange avec HCl. Le mélange de pâte final est ensuite placé dans un bain thermostaté pour que le mélange atteigne 55°C.

2.6.4 Préparation des polymères

La préparation des polymères est primordiale dans l'étude de rétention des charges minérales. Chaque programme de rétention nécessite la préparation de 2 additifs: le coagulant et le floculant. La préparation du programme XYZ1-PAMC15 et du programme XYZ2-PAMC30 est identique. Dans ce cas, on prépare le coagulant (XYZ1 ou XYZ2) en prenant 1 mL de polymère pour 100 mL d'eau déminéralisée. Comme la solution-mère des coagulants est assez visqueuse, l'utilisation de seringues jetables est recommandé. Les floculants demandent une attention particulière car ils se dissolvent difficilement dans l'eau. Il faut un agitateur à forte intensité. Par exemple, le système d'agitation du Britt Jar est très efficace et conseillé. Les floculants sont préparés à 0,2 %. On ajoute donc, 0,50 g de polymère dans 250 mL d'eau déminéralisée.

Dans le cas du programme de rétention XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC, il y a trois composantes à préparer: le coagulant (XYZ2), la résine phénolique et le floculant (PEO/PAMC). Le coagulant est préparé à 0,1 %, donc 1 mL dans 1000 mL d'eau déminéralisée. Le floculant PEO/PAMC est constitué d'une poudre blanche. On prépare 250 mL de solution à 0,2 % comme pour les autres floculants. Dans le cas de la résine

phénolique, la solution utilisée est à une concentration de 1 %. On prend donc, 1 ml de solution-mère pour l'ajouter dans 100 mL d'eau déminéralisée.

La séquence d'injection des polymères est très importante. En effet, les systèmes à multiples composantes requièrent un certain temps de contact entre les différentes composantes, les fibres papetières et les charges minérales. Pour ce qui est des systèmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30, la séquence d'injection est présentée au tableau 2.5. La séquence d'injection des composantes du système XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC est totalement différente et est présentée au tableau 2.6.

Tableau 2.5 Séquence d'injection pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30

Temps (secondes)	Actions
0	<ul style="list-style-type: none"> • Départ de l'agitation • Introduction de la pâte dans le Britt Jar • Injection du coagulant
20	Injection du floculant
30	Drainage du réservoir

Tableau 2.6 Séquence d'injection pour le programme XYZ2-résine phénolique PEO/PAMC

Temps (secondes)	Actions
0	<ul style="list-style-type: none"> • Départ de l'agitation • Introduction de la pâte dans le Britt Jar • Injection du coagulant
10	Injection de la résine phénolique
20	Injection du floculant
21	Drainage du réservoir

Les volumes de polymères injectés dépendent du dosage utilisé. Le dosage des différents polymères se base toujours sur la masse de fibres présente dans le réservoir à drainage dynamique. Dans l'industrie, les dosages sont exprimés en kg de polymère par tonne de fibres (kg/tonne). Le tableau 2.7 présente les dosages utilisés ainsi que les volumes injectés pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30 pour une consistance de pâte de 0,9% et 500 mL de pâte tandis que le tableau 2.8 donne les dosages pour le programme XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC pour 0,9% et 500 mL de pâte.

Tableau 2.7 Dosage pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30

# Points	Coagulant (1 %)		Floculant (0,2 %)	
	Dosage (kg/tonne)	Volume (mL)	Dosage (kg/tonne)	Volume (mL)
Blanc	0	0	0	0
1	1	0,45	0	0
2	1	0,45	0,25	0,56
3	1	0,45	0,50	1,13
4	1	0,45	0,75	1,69
5	1	0,45	1	2,25

Selon le tableau 2.7 et le tableau 2.8, on peut voir que l'on fait 5 essais par programme de rétention. Chaque essai est répété deux fois supplémentaires. Ainsi, avec trois expérimentations par points, on peut apprécier l'erreur expérimentale et la répétitivité. De façon générale, on garde le dosage du coagulant fixe et on fait varier le dosage du floculant. Le blanc est un essai sans aucun polymère. Avec celui-ci, on peut évaluer l'effet du Britt Jar seulement. Les dosages sont des valeurs typiques qui se retrouvent dans l'industrie papetière. Dans le cas du programme XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC, le dosage de la résine phénolique est calculé selon un rapport entre la résine phénolique et le floculant. Dans notre cas particulier, un rapport de 4:1 a été choisi.

Tableau 2.8 Dosage pour le programme XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC

# Points	Coagulant (0,1%)		Résine phénolique (1%)		Floculant (0,2%)	
	Dosage (kg/tonne)	Volume (mL)	Dosage (kg/tonne)	Volume (mL)	Dosage (kg/tonne)	Volume (mL)
Blanc	0	0	0	0	0	0
1	0,5	2,25	0	0	0	0
2	0,5	2,25	0,4	0,18	0,1	0,23
3	0,5	2,25	0,8	0,36	0,2	0,45
4	0,5	2,25	1,2	0,54	0,3	0,68
5	0,5	2,25	1,6	0,72	0,4	0,90

2.6.5 Cendres et perte au feu

Afin de mesurer la rétention des charges minérales dans la pâte, nous devons mesurer le contenu de cendres dans le mélange de pâte initial et dans le filtrat du Britt Jar. On effectue ce test sur les filtres utilisés pour la consistance des filtrats. Les cendres sont mesurées à l'aide d'un four à haute température. Deux températures de test de cendre sont disponibles: 525°C et 900°C. La méthode standard stipule que le test à 525°C dure huit heures minimum et que le test à 900°C lui, dure 20 minutes. Ainsi, selon la marge de temps disponible pour faire l'essai, nous aurons l'option d'une ou l'autre des températures. Pour effectuer un test de cendre, on prend les consistances sur filtre Wattman 934-AH de poids connu avec un creuset en porcelaine pré-pesé puis on les place dans une étuve à 105°C pendant au moins quatre heures pour faire évaporer l'eau. Une fois les creusets et les filtres bien secs, on pèse le poids sec de chaque combinaison filtre-creuset pour ensuite les placer dans le four à cendres. Les filtres Wattman 934-AH sont utilisés ici car ils ne laissent pas de cendres et n'interfèrent donc pas avec la quantité de pigments inorganiques présents dans l'échantillon.

Toutefois, avant de calculer la quantité de pigments inorganiques par cette méthode, il faut connaître la perte au feu du pigment. Même si théoriquement, aucun pigment inorganique ne devrait se volatiliser, certains changements au sein de la structure du pigment peuvent produire des dégagements gazeux. Ce dégagement gazeux cause une perte de masse qui va être associée à une quantité inférieure de pigment, ce qui n'est pas la concentration réelle de pigment dans le filtrat. Pour palier à ce problème potentiel, chaque pigment est soumis au même traitement qu'un test de cendre mais sans autres interférences. Ainsi, on place une quantité connue de pigments dans un creuset de porcelaine que l'on fait sécher dans une étuve à 105°C pendant quatre heures. Ensuite, on place le tout dans le four à cendre. Le facteur de correction ainsi obtenu est appelé facteur de perte au feu. Un facteur de perte au feu existe pour chacune des températures de test de cendre. Dans notre cas spécifique, un facteur de perte au feu pour 525°C et 900°C devra être déterminé expérimentalement avant de pouvoir procéder à un test de cendre. Le tableau 2.9 résume les différents facteurs de perte au feu pour l'ensemble des pigments utilisés.

Tableau 2.9 Facteur de perte au feu pour les pigments inorganiques

Pigments inorganiques	Facteur de perte au feu 525°C	Facteur de perte au feu 900°C
Valfor 100	1,006	1,008
PCC	1,027	1,786
Glaise	1,020	1,160

Pour connaître la quantité de cendre présente, il suffit de multiplier la masse de cendre calculée par le facteur de perte au feu approprié. Le calcul du pourcentage de cendre est ensuite calculé en effectuant le rapport de la masse de cendre sur la quantité initiale de pâte sèche. Avec l'aide des consistances et des pourcentages de cendre, on peut calculer la rétention première passe totale et la rétention première passe de pigments.

2.7 Étude du drainage de suspensions fibreuses contenant des charges minérales

Afin de compléter l'étude de l'impact des pigments sur la fabrication papetière, une étude de drainage doit être réalisée. Les expérimentations sont en harmonie avec l'étude de rétention précédente. Donc, le drainage sera étudié pour la zéolite en comparaison avec le PCC et ce, pour les trois programmes de rétention suivant: le XYZ1-PAMC15, le XYZ2-PAMC30 et le XYZ2-résine phénolique-PEO/PAMC. Les essais de drainage ont également été effectués avec 10 et 20 % de charges minérales. Ainsi, avec l'étude du drainage sous vide et la rétention, nous serons en mesure d'évaluer le comportement des pigments dans la section humide d'une machine à papier.

Le montage expérimental est constitué d'un Britt Jar et d'une pompe de vide. Afin d'obtenir des courbes de la pression en fonction du temps, un système d'acquisition et de mesure de la pression est nécessaire. Deux versions de système de drainage ont été requises, le deuxième corrigeant une erreur potentielle du premier. Il y a donc eu amélioration du système d'étude de drainage en cours d'expérimentation. Pour ne pas introduire inutilement d'erreur dans l'étude, tous les résultats finaux proviennent de la version modifiée de l'appareil. Le schéma fonctionnel de la première version de l'appareil est présenté à la figure 2.8.

Premièrement, la sortie d'un réservoir d'un Britt Jar est modifiée. Afin de minimiser les pertes de vide possibles au niveau du joint de caoutchouc entre la base et la valve, cette section est remplacée par un assemblage en laiton massif permanent. Cette section comprend aussi une modification essentielle permettant de mesurer la pression : un té.

Une fois cette section modifiée, on adapte la sortie de la valve sur erlenmeyer à vide d'une capacité de 2 litres avec l'aide d'un bouchon de caoutchouc. Cette section doit absolument être amovible afin de permettre le nettoyage du réservoir à l'eau courante. Une attention particulière sera portée à cette section lors de l'opération de l'appareil pour assurer un maximum d'étanchéité. Le vide est acheminé à l'erlenmeyer hermétique par l'entremise d'un erlenmeyer de sécurité qui a un volume de 2 litres. Cet erlenmeyer de

sécurité empêche les reflux de liquides d'arriver jusqu'à la pompe à vide. Cette opération est essentielle pour protéger la pompe et préserver son opération. La pompe est fabriquée par la compagnie GAST et le numéro de modèle est le DAA-V174-EB.

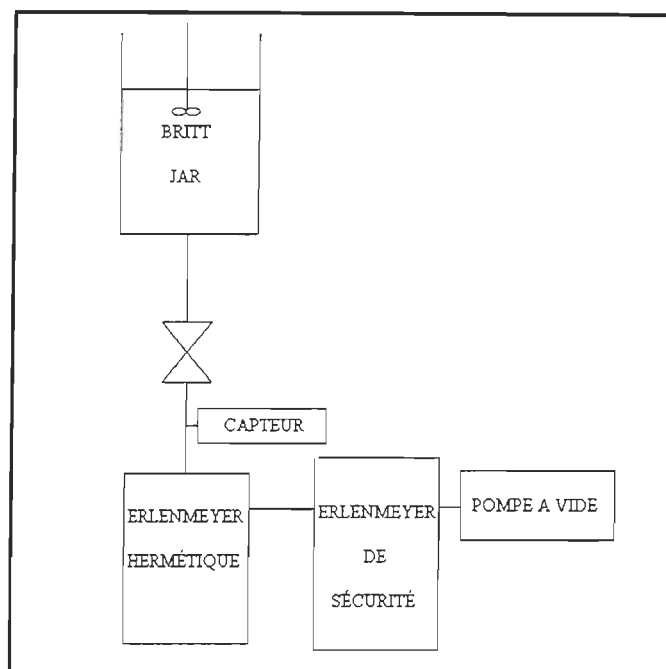


Figure 2.8 Schéma du système de drainage (version originale)

La présence de l'erenmeyer de sécurité est toutefois un avantage pour la pompe mais un obstacle pour l'expérimentation. En effet, même si la pompe peut fournir un grand vide, son débit d'opération est assez faible. Donc, l'ajout d'un volume supplémentaire de vide à extraire provoquera un délai dans l'expérimentation. En analysant bien la situation avec le montage de la figure 2.8, la première partie du drainage sera avec la gravité comme seule force motrice et lorsque la pompe aura fait le vide dans les deux erlenmeyers, le drainage sous vide commencera. Cette situation est inacceptable pour l'étude du drainage sous vide. La correction naturelle est de prévoir dans le système une source de vide qui permettra d'absorber une certaine quantité d'air à extraire de l'erenmeyer hermétique. La figure 2.9 illustre la deuxième version du montage expérimental de drainage sous vide.

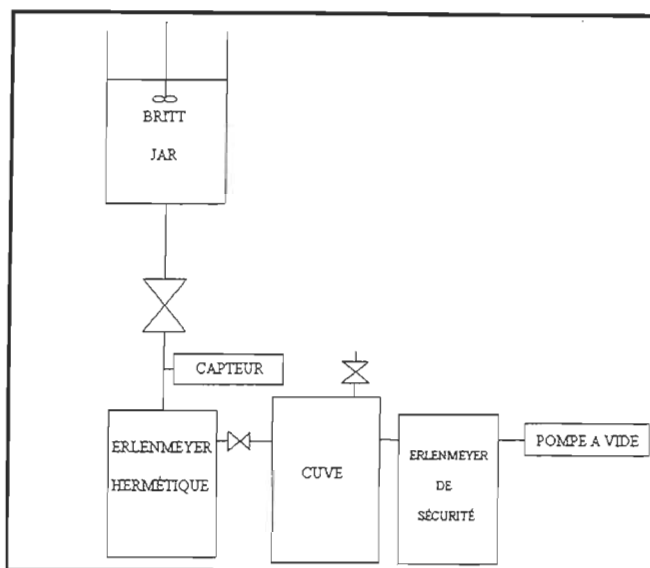


Figure 2.9 Schéma du système de drainage (version modifiée)

Ainsi, une cuve de 1 litre fut ajoutée pour absorber au moins 1 litre d'air. La pompe a seulement 1 litre de vide à fournir, ce qui diminue par 2 le temps de réaction du système. La cuve est aussi munie d'une valve de sortie permettant le contrôle du vide maximal dans le système. Cette valve n'est pas utilisée dans cette expérimentation mais elle est présente pour considération future. La version modifiée du montage diminue donc le temps de réaction et permet une étude plus juste du drainage sous vide.

Selon les caractéristiques de la pompe à vide qui sont présentés dans le tableau 2.10 [25], le débit maximal de 1,03 litre/secondes devrait être amplement suffisant. Toutefois, le fournisseur spécifie que cette valeur est pour une pompe ne fournissant pas de vide. La valeur réelle pour une pression de vide d'environ 15000 Pa est de 0,1 m³/h, soit 1,67 litre/min. À ce débit, la version originale effectuait le vide en 1 minute et 12 secondes et moins de 36 secondes pour la version modifiée. En réalité, le vide s'effectue beaucoup plus rapidement car lors de l'ouverture de la valve, la pression de vide chute jusqu'à un minimum de 33 kPa de vide. Le débit à cette pression est d'environ 34 L/min. Lorsque le

vide diminue, le débit chute radicalement. Selon ces considérations, la version originale prend environ 40 secondes et la version modifiée environ 15 secondes pour faire le vide.

Tableau 2.10 Caractéristiques physiques de la pompe à vide

Caractéristiques	Valeurs
Puissance du moteur	0,19 kW
Débit maximal (sans vide)	3,7 m ³ /h
Débit maximal (vide maximum)	0,1 m ³ /h
Vide maximum	15 000 Pa

2.7.1 Programme informatique pour le système de drainage sous vide

La présence du capteur à pression électronique et de l'acquisition dans le temps requiert l'utilisation d'un programme informatique. La présence d'une carte d'acquisition de données est essentielle pour rendre possible l'interprétation du signal électrique provenant du capteur par l'ordinateur. Ainsi, un programme informatique effectuant la gestion des opérations de la carte d'acquisition, de l'affichage et du stockage des données devront être développés. Sans entrer dans les détails, un programme en Visual Basic 6.0 permettra la gestion de l'ensemble des opérations mathématiques requises, d'étalonner le capteur à pression, d'afficher les pressions sous forme de graphique et de les sauvegarder sous forme d'un fichier Excel. L'annexe 5 présente quelques détails du programme ainsi que la procédure illustrée par des figures.

2.7.2 Méthodologie pour le drainage avec charges minérales

L'étude du drainage en présence de charges minérales sera effectuée sur une pâte composée de 60% de pâte thermomécanique blanchie au peroxyde, 30% de pâte thermomécanique non blanchie et 10% de pâte kraft blanchie. Ce mélange est le même que pour l'étude de rétention des charges minérales. Les polymères et la pâte sont

préparés selon la méthode présentée aux sections 2.6.3 et 2.6.4. Le tableau 2.11 montre les différents paramètres de l'expérimentation de drainage.

Tableau 2.11 Conditions expérimentales de drainage avec charges minérales

Conditions	Valeurs	Unités
Toile	50	mesh
Vitesse de rotation	1400	rpm
Volume de pâte	600	mL
Consistance	0.9	%
Température	55	°C
pH	7	-----

Ces conditions sont un peu différentes de celles utilisées pour les essais de rétention. En effet, si on compare le tableau 2.3 et le tableau 2.11, on constate que le volume de l'échantillon est passé à 600 mL et que l'ouverture de la toile a augmenté à 50 mesh.

Ces nouveaux paramètres sont le fruit de plusieurs essais d'optimisation de l'appareil pour obtenir des courbes de drainage possédant une bonne amplitude. Ainsi, cette optimisation nous apporte une plus grande différence entre les courbes pour les dosages de polymères et les rends plus facilement identifiables entre-elles. Pour effectuer un essai, 600 mL du mélange de pâte à 55°C avec un pH de 7 est introduit dans le réservoir sous agitation. Ensuite, on procède à l'injection des différents polymères selon une séquence d'injection bien précise et spécifique à chaque programme de rétention. La séquence est similaire à celle utilisée pour l'étude de rétention mis à part qu'elle est modifiée pour incorporer l'acquisition de données.

Les tableaux 2.12 et 2.13 résument la séquence d'injection des polymères pour l'expérimentation du drainage avec des charges minérales. Dans le cas des expérimentations de drainage, les dosages de polymère en kilogramme par tonne sont

identiques à l'expérimentation de rétention des charges minérales exprimées au tableau 2.7 et 2.8.

Tableau 2.12 Séquence d'injection des polymères pour les tests de drainage pour les programmes XYZ1-PAMC15 et XYZ2-PAMC30

Temps (secondes)	Actions
0	<ul style="list-style-type: none"> • Départ de l'agitation • Introduction de la pâte dans le Britt Jar • Injection du coagulant
15	Départ du programme d'acquisition de données
20	Injection du floculant
30	Drainage du réservoir

Tableau 2.13 Séquence d'injection des polymères pour les tests de drainage pour les programmes XYZ2-résine phénolique PEO/PAMC

Temps (secondes)	Actions
0	<ul style="list-style-type: none"> • Départ de l'agitation • Introduction de la pâte dans le Britt Jar • Injection du coagulant
5	Départ du programme d'acquisition de données
10	Injection de la résine phénolique
20	Injection du floculant
21	Drainage du réservoir

Toutefois, les volumes de polymères injectés ne sont pas les mêmes car le volume de pâte pour chaque essai est différent. On effectue un minimum de 3 essais par dosage par programme de polymères. Avec ces trois essais, on peut choisir la courbe la plus

représentative pour chaque dosage. La courbe est dite représentative si elle est corroborée par au moins une autre courbe de ce même essai.

L'acquisition de données fournit beaucoup de données et provoque une légère oscillation sur le signal du transmetteur à pression. Un traitement numérique des données est donc nécessaire pour obtenir des courbes lisibles. Les données ont été lissées à l'aide d'une moyenne mobile sur 5 points. Pour chaque dosage, on obtient donc des données filtrées qui, une fois comparées entre-elles, nous permettent d'étudier l'effet des charges minérales sur le drainage ainsi que de l'effet du dosage de polymère sur le drainage.

2.8 Étude des propriétés physiques de papiers contenant différentes charges minérales

L'étude des propriétés physiques de papier à base de pâte mécanique avec des charges minérales sera effectuée pour des pigments de glaises et de zéolites. Le grade de papier est de type supercalandré à base de pâte mécanique. Les feuilles sont toutes fabriquées selon les méthodes TAPPI appropriées. De plus, tous les tests physiques sont aussi effectués comme les méthodes TAPPI l'indiquent. Toutefois, comme nous travaillons avec des grades de papier supercalandrés, nous devons effectuer le calandrage de nos feuilles. La pression et la température de calandrage seront déterminées en comparant le lustre de notre feuille au lustre des papiers commerciaux du même grade.

La présence de charges minérales implique l'utilisation d'un programme de rétention lors de la fabrication des feuilles. En effet, le programme XYZ1-PAMC15 a été choisi pour la fabrication. L'injection d'un programme de rétention nécessitera la modification de la méthode TAPPI correspondant à la fabrication des feuilles.

2.8.1 Fabrication des feuilles

La fabrication des feuilles comprend plusieurs étapes. Toutes les étapes sont normalisées pour permettre des comparaisons entre différentes expériences. Le mélange de pâtes, la fabrication de feuilles-témoins, la méthode de conditionnement des feuilles et la

préparation des feuilles pour le calandrage et l'opération de calandrage sont toutes des opérations réalisées dans le cadre de la fabrication des feuilles.

2.8.1.1 Mélange de pâtes

Le mélange de pâtes est typique d'un grade de papier supercalandré provenant de l'industrie. En effet, comme une comparaison du lustre des feuilles sera effectuée plus tard en cours d'expérimentation, le choix du mélange s'imposait de lui-même. Le mélange se compose de pâte thermomécanique non blanchie, de pâte thermomécanique blanchie au peroxyde et de pâte chimique Kraft blanchie. Les proportions du mélange sont exprimées dans le tableau 2.14.

Tableau 2.14 Proportion du mélange pour les feuilles calandrées

Pâte	Proportion [%p/p]
PTM non blanchie	67
PTM blanchie	25
Kraft blanchie	8
Pigments inorganiques ¹	11

¹ Le pourcentage de pigments est ajouté en surplus du total de fibres

Pour ce qui est de la préparation de la pâte, on la prépare à une consistance de 1 % dans le but d'avoir assez de pâte pour effectuer une douzaine de feuilles de 1,2 gramme sec. Un volume de 8 litres de pâte s'est avéré suffisant pour l'expérimentation en cours. La préparation de la pâte est conforme à la norme TAPPI T-205 pour toutes les opérations de dilution et de désintégration.

Le pH du mélange de pâte est vérifié et ajusté à 7 si cela est nécessaire. Dans le cas de mélanges contenant de la zéolite, la pâte sera ajustée avec de l'acide chlorhydrique (HCl) et dans le cas de mélange avec de la glaise, avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le pH neutre de la pâte fait partie de l'expérimentation et est conforme avec la fabrication industrielle de papiers supercalandrés.

2.8.1.2 Fabrication des feuilles-témoins

Les feuilles-témoins visent à s'assurer du grammage final de la feuille ainsi que de son contenu réel de pigments inorganiques. La méthode de base correspond à la méthode TAPPI T-205 mais une modification pour l'ajout de polymère est nécessaire. Ainsi, la méthode de base stipule que l'on prend un volume de pâte à 1% puis on l'introduit dans une formette standard pour faire la feuille. Notre modification de la méthode est à ce niveau. En effet, nous introduisons le volume de pâte requis dans un bêcher de 500 mL sous agitation pour y injecter les polymères selon la même séquence d'injection que pour la rétention. La séquence d'ajout des polymères se retrouve dans le tableau 2.5 et le dosage du coagulant est fixé à 1 kg/tonne et le dosage du floculant à 0,5 kg/tonne. Une fois l'injection des polymères terminée, le mélange de pâtes est introduit dans la formette standard pour ensuite poursuivre selon la méthode T-205.

Afin de vérifier le grammage, une feuille est séchée rapidement dans un séchoir ou sur une plaque chauffante puis pesée sur une balance appropriée. La vérification du contenu en pigment inorganique est effectuée par un test de cendre à 900°C conformément à la norme TAPPI T-413. La quantité à ajouter dans la pâte pour obtenir 11% de pigments inorganiques dans la feuille est supérieure au 11% initial. En effet, le programme de rétention ne permet pas une rétention totale du pigment dans la feuille. Une expérience parallèle est donc nécessaire pour déterminer la quantité exacte de pigments à ajouter dans la pâte pour obtenir 11% dans la feuille. Une fois le grammage et le contenu en charges minérales conformes à notre plan expérimental, la fabrication des feuilles servant aux tests physiques et optiques peut débuter. Un total de sept feuilles par mélange de pâte sera fabriqué. Afin de minimiser l'erreur expérimentale, une répétition de chaque série de feuilles sera effectuée. Ainsi, nous obtiendrons deux séries de sept feuilles pour chaque mélange de pâtes.

2.8.1.3 Conditionnement et sélection des feuilles

Le conditionnement des feuilles est essentiel pour l'ensemble des tests physiques et optiques. De plus, le conditionnement est aussi nécessaire avant d'effectuer les

opérations de calandrage. Un mauvais conditionnement des feuilles provoque des plis dans la feuille. Ces plis rendent impossibles tous les tests physiques intervenant sur la feuille en favorisant la cassure sur le pli. Les plis créent donc des zones de concentrations de contraintes qui affaiblissent l'ensemble de la structure de la feuille. Le conditionnement est conforme à la norme TAPPI T-402. Cette norme stipule que les feuilles doivent résider dans un environnement à humidité et température contrôlées pendant un minimum de huit heures.

Une fois les feuilles conditionnées, une procédure de sélection des feuilles est primordiale pour obtenir des tests physiques significatifs. La méthode TAPPI T-400 décrit une méthode de sélection. De façon générale, on évite toutes les feuilles comportant des défauts majeurs de structure. Tout défaut agira comme facteur de concentration de contraintes et faussera à coup sûr les tests physiques.

2.8.1.4 Calandrage des feuilles

Le calandrage des feuilles est une opération délicate visant principalement à augmenter le lustre des feuilles. L'ajout de pigment organique est notamment utilisé pour l'augmentation de la blancheur et de diverses propriétés optiques, dont le lustre. Dans l'étude d'utilisation de la zéolite comme pigment, il faut déterminer si les conditions de calandrage actuelles seront encore appropriées par rapport au grade de papiers supercalandrés.

Le calandrage de feuilles standards nécessite une étape de préparation supplémentaire. La fabrication des feuilles laisse un rebord inégal sur l'ensemble des feuilles. Ce rebord provoque le plissement de la feuille lorsqu'elle passe dans la calandre. Il faut donc enlever ce rebord avec l'aide d'un gabarit qui permet de l'éliminer. Maintenant que le rebord est enlevé, on coupe une section de la feuille afin qu'elle soit pincée le plus droit possible dans la calandre. La figure 2.10 représente un schéma d'une feuille prête pour le calandrage. La feuille finale possède un diamètre de 14 cm avant calandrage. Toutes ces étapes de préparations des feuilles enlèvent plus de papier que les feuilles standards de tests physiques (diamètre de 15 cm).

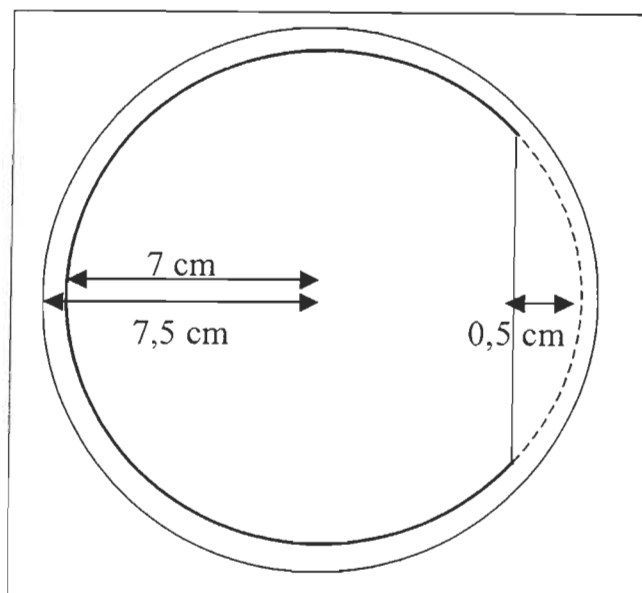


Figure 2.10 Schéma d'une feuille prête au calandrage

La calandre utilisée lors de l'expérimentation est une calandre à trois rouleaux de Beloit Wheeler. La calandre possède 2 rouleaux chauffants en métal et un rouleau à surface plus molle en Superflex. Lors de nos expérimentations, nous utiliserons 4 passes entre le rouleau dur et le rouleau mou. La figure 2.11 montre la calandre utilisée lors de l'expérimentation.

Lors d'une opération de calandrage, les variables contrôlables sont la pression entre les rouleaux, la température des rouleaux, le nombre de passe de la feuille dans la calandre et la vitesse des rouleaux. Le tableau 2.15 résume les conditions de calandrage utilisées lors de la comparaison de la zéolite avec la glaise pour un grade de papier supercalandré. Les conditions de calandrage ont été déterminées en référence avec l'industrie pour des papiers supercalandrés contenant de la glaise. Ainsi, les conditions du tableau 2.15 donnent les mêmes résultats de lustre sur nos formettes que sur les papiers commerciaux.

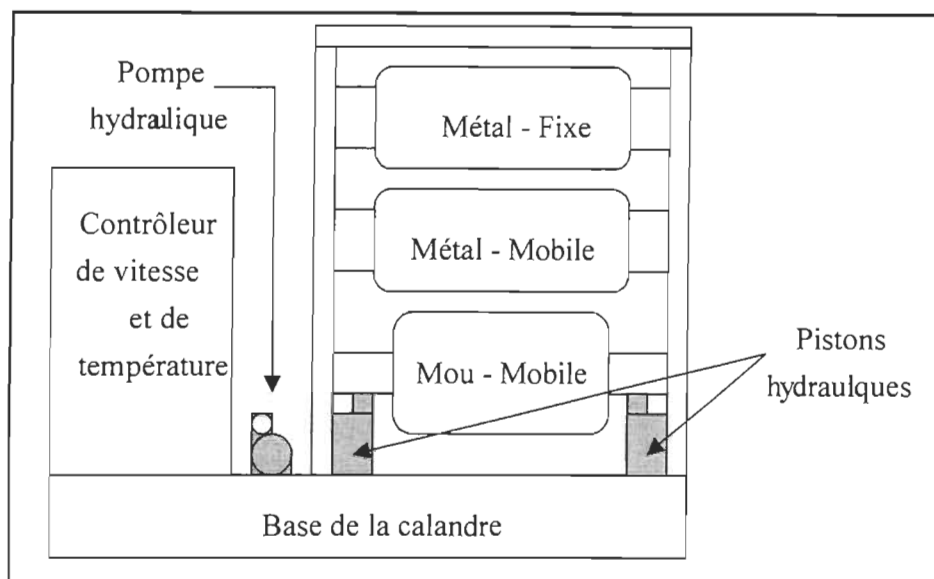


Figure 2.11 Représentation d'une calandre « Beloit Wheeler »

Tableau 2.15 Conditions de calandrage

Conditions	Valeurs
Pression entre les rouleaux	500 psi
Charge linéaire	300 pli
Température des rouleaux	150 °F
Vitesse de rotation des rouleaux	26,5 pieds/min
Type de passe	Dur – mou
Nombre de passe	4

Selon le tableau 2.15, on voit que l'on fait référence au nombre de PLI pour caractériser le calandrage des feuilles. Cette mesure est une référence dans l'industrie des papiers supercalandrés. Par définition, les PLI proviennent de l'anglais « Pounds Per Linear Inch ». Alors, le PLI est une mesure de la charge appliquée sur la feuille par rapport à sa largeur. La figure 2.12 présente la conversion de la pression appliquée sur les rouleaux

en PLI pour différentes largeurs de feuille et ce, spécifiquement pour la calandre Beloit Wheeler utilisée [26].

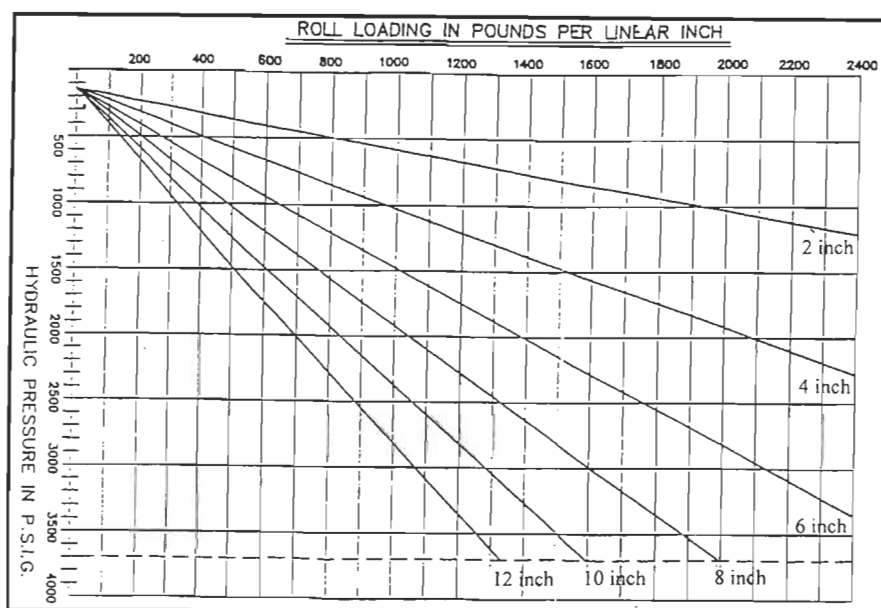


Figure 2.12 Conversion de la pression appliquée en PLI pour la calandre «Beloit Wheeler»

2.8.2 Propriétés papetières des feuilles

Le test des propriétés papetières s'effectue principalement en deux étapes. Premièrement, on commence par les tests non destructifs comme par exemple la blancheur, le lustre, etc. Deuxièmement, on procède aux tests destructifs comme les tests de résistance physique à la traction, à la déchirure, etc. L'ensemble des tests physiques et optiques sont standardisés par les méthodes TAPPI et sont présentés dans le tableau 2.16.

Comme les feuilles fabriquées ont subi une modification de dimension par rapport aux feuilles conventionnelles, la préparation en vue des tests physiques a dû être modifiée. La préparation pour les tests physiques consiste à couper les feuilles de papier en éprouvette de format standard pour chaque test. Toutefois, comme nous avons enlevé le rebord de la feuille pour pouvoir les calandrer, la feuille possède un diamètre de 14 cm

au lieu de 15 cm. La méthode T-220 de TAPPI décrit l'opération normale de préparation. Dans notre cas, nous avons respecté les dimensions pour la déchirure et adapté la dimension pour les autres tests physiques.

Tableau 2.16 Méthode TAPPI utilisées pour les tests de propriétés papetières

Test	Méthode TAPPI
Épaisseur	T-411
Blancheur	T-452
Opacité	T-425
Coefficient de diffusion	T-425
Coefficient d'absorption	T-220
Lustre à 75°	T-480
Rugosité	T-555
Porosité	T-462
Éclatement	T-403
Déchirure	T-414
Longueur de rupture	T-494
Siccité	T-550
Taux de cendres	T-413

La figure 2.13 représente une feuille selon les sections reliés aux tests physiques appropriés. L'échantillon pour la déchirure mesure 63 mm de largeur et correspond à la section **1** de la figure 2.13. Normalement, la méthode TAPPI T-220 donne deux échantillons pour le test de traction, dans notre situation, nous en obtenons qu'un seul. L'éprouvette pour la traction se retrouve à la section **2** de la figure 2.13 et possède une largeur de 15 mm. La section **3** est l'échantillon pour le test d'éclatement. Cette éprouvette est un peu plus petite que l'éprouvette standard avec une largeur de 52 mm, par rapport à 57 mm pour l'éprouvette standard. Cette diminution de largeur n'affecte pas le test d'éclatement.

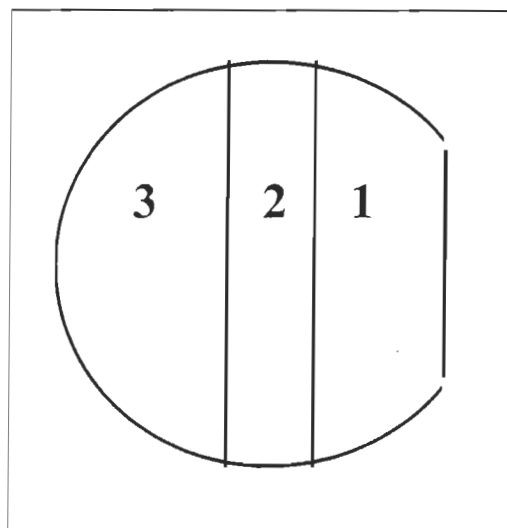


Figure 2.13 Représentation des sections des tests physiques sur une feuille

Chapitre 3 - Résultats et discussions

Les résultats seront présentés de manière chronologique selon le cheminement du chapitre 2. Ainsi, nous débuterons par une étude de solubilité du carbonate de calcium en discontinu, suivie d'une étude de contrôle de solubilité en discontinu, d'une étude cinétique de séquestration en discontinu, d'une étude de solubilité en continu, d'une étude cinétique de séquestration en continu, d'une étude de rétention de charges minérales, d'une étude de drainage et finalement, d'une étude des propriétés physiques et optiques de feuilles de papier.

3.1 Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu

Nous avons d'abord effectué une étude de solubilité du carbonate de calcium. Dans une première étape, nous avons effectué des essais dans un mode d'opération discontinu. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de la concentration en calcium libre (Ca^{2+}) en fonction du pH. La première expérimentation consiste à vérifier les différences de solubilité entre le GCC et le PCC. Dans le cas du carbonate de calcium, sous sa forme précipitée ou naturelle, une augmentation de concentration en ions Ca^{2+} est envisageable avec la diminution du pH de la solution. De plus, cet équilibre est affecté par la température du système où s'effectue la solubilisation. La figure 3.1 présente les courbes de solubilité du GCC et du PCC, en fonction du pH et de la température.

Selon la figure 3.1, nous pouvons tirer deux observations évidentes. Premièrement, si on prend un pigment en particulier, on remarque l'effet de la température sur l'équilibre de solubilité. Par exemple, la concentration en ions calcium libre à un pH de 7 pour une suspension de PCC est d'environ 95 ppm à 25°C et d'environ 65 ppm à 35°C. Ainsi, une augmentation de la température de 10°C provoque une diminution de solubilité de 30 ppm. Cette tendance est aussi observable pour le carbonate de calcium naturel (GCC).

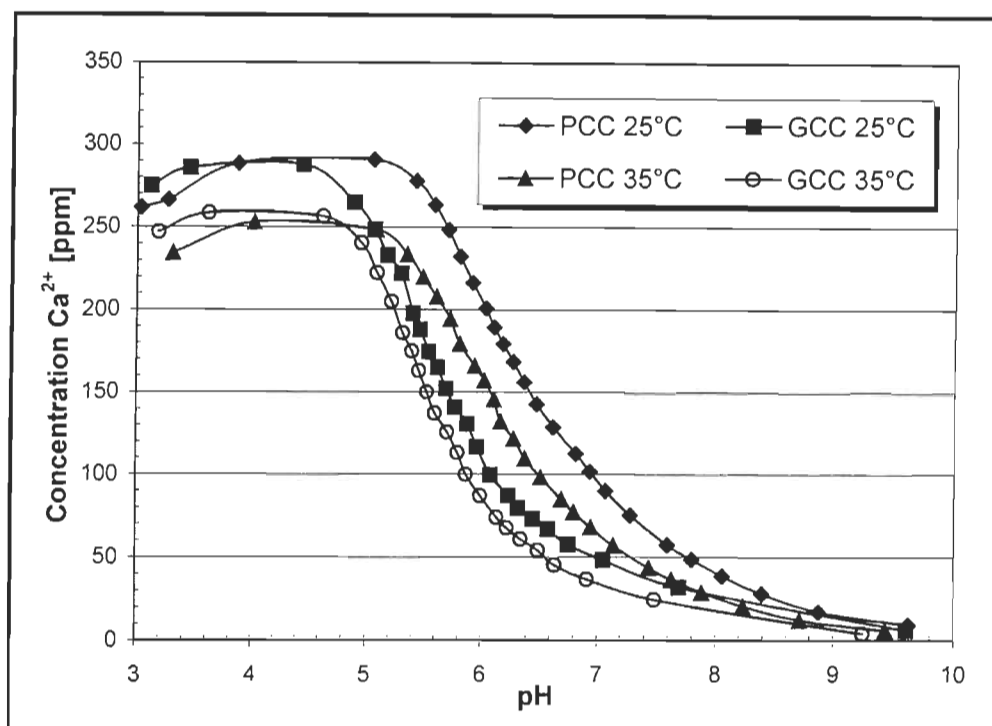


Figure 3.1 Solubilité du PCC et du GCC en fonction du pH et de la température (acide utilisé: H_3PO_4 3N).

Deuxièmement, si on prend une température en particulier, on observe une différence entre la courbe du GCC et du PCC (voir figure 3.1). Par exemple, la courbe à 25°C du PCC est différente de celle du GCC à la même température. Les deux courbes ont le même point de départ et le même plateau final. Néanmoins, on observe que la courbe du GCC est décalée vers la gauche comparativement à la courbe du PCC. Ce déplacement vers la gauche signifie que le GCC est plus tolérant à l'acide que le PCC et ce, pour un même pH. De plus, le montage expérimental utilisé pour étudier la solubilité est très répétitif comme on peut l'observer sur la figure 3.2. Cette figure présente deux expérimentations par température. Un simple coup d'œil permet de voir que le montage expérimental est très répétitif.

Nous avons également comparé l'impact du type d'acide utilisé pour diminuer le pH sur la solubilité du PCC. Nous avons comparé l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

Un brevet existe déjà sur l'utilisation de l'acide phosphorique en conjonction avec le PCC [27].

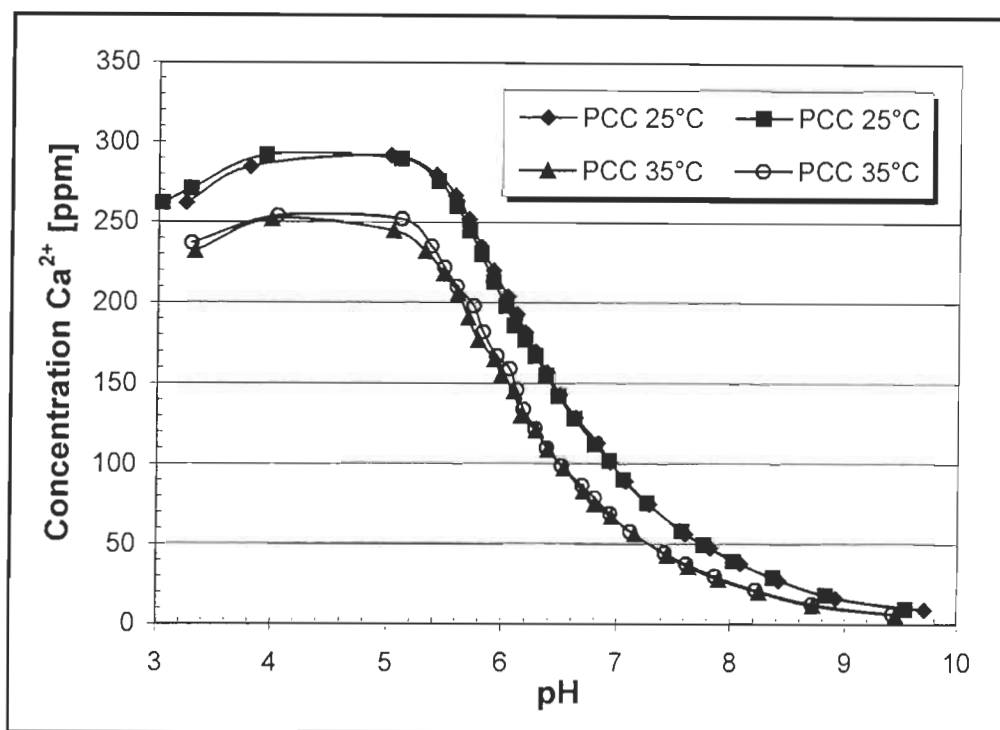


Figure 3.2 Répétitivité de la mesure de la solubilité du PCC en fonction du pH et de la température (acide utilisé: H_3PO_4 3N).

La figure 3.3 montre les différentes courbes de solubilité avec HCl et H_3PO_4 pour le PCC. On constate que les courbes avec l'acide phosphorique sont décalées vers la gauche comparativement aux courbes avec l'acide chlorhydrique, et ce pour les deux températures étudiées. Ce décalage vers la gauche confirme le pouvoir protecteur de l'acide phosphorique comparativement à l'acide chlorhydrique. Pour un même pH, la concentration en Ca^{2+} est plus faible pour les courbes avec H_3PO_4 que pour les courbes avec HCl. Par exemple, si on prend un pH de 7 et une température de 25°C, on observe une concentration en ions calciums de 95 ppm pour l'acide phosphorique et de 240 ppm pour l'acide chlorhydrique. Donc, une différence de plus du double entre l'effet des différents acides. Comme l'utilisation de l'acide phosphorique est sous brevet, nous avons effectué notre expérimentation avec l'acide chlorhydrique.

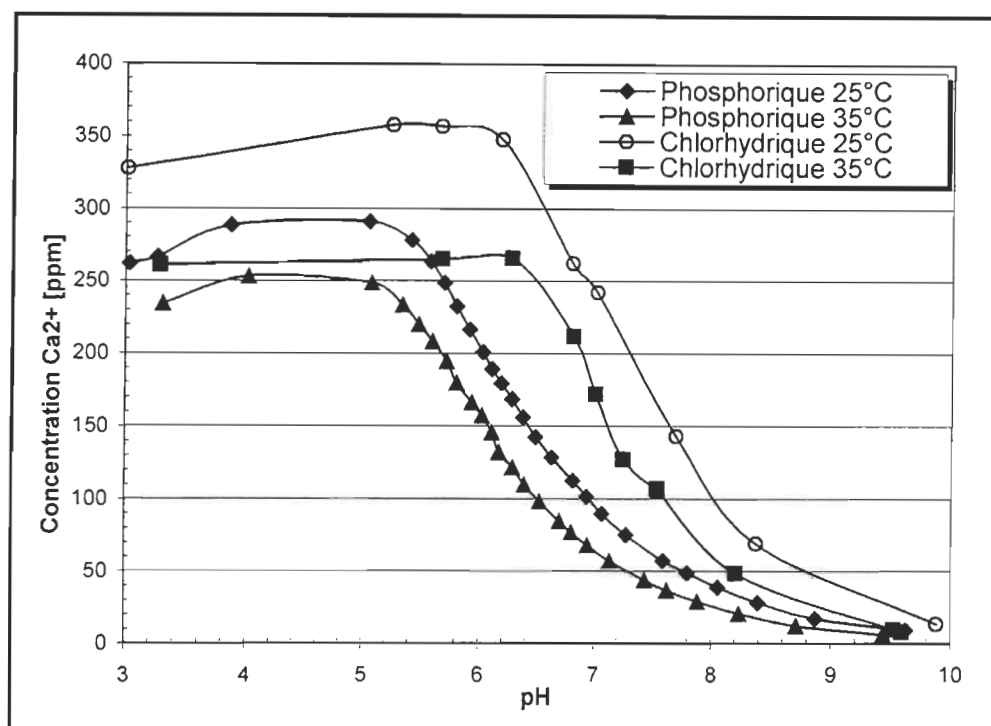


Figure 3.3 Impact du type d'acide (H_3PO_4 3N ou HCl 1N) et de la température sur la solubilité du PCC (solution de 400 ppm Ca^{2+}).

Malgré le fait que le GCC est plus résistant que le PCC, les propriétés optiques du PCC dépassent largement celles du GCC. Pour le grade de papier de notre étude, nous nous sommes concentré sur l'utilisation du PCC. D'autre part, nous avons précédemment montré que l'augmentation de la température diminue la concentration d'ions calcium. Or, la température d'opération en usine (circuit d'eau blanche) est d'environ 55°C, ce qui devrait réduire encore plus la concentration d'ions calcium par rapport aux essais effectués en laboratoire à 25°C. Nos expérimentations à 25°C devraient donc montrer les mêmes tendances qu'en usine à 55°C.

3.2 Contrôle de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en discontinu

Dans le but de contrôler la solubilité du carbonate de calcium, nous avons évalué deux méthodes. La première méthode consiste à ajouter du gaz carbonique (CO_2) dans le but

de contre-balancer l'équilibre naturel de la réaction de dissolution du carbonate de calcium. La deuxième méthode consiste à incorporer un tampon à base de phosphate pour limiter les sites de dissolution à la surface du PCC.

3.2.1 Contrôle de la solubilité du PCC par le gaz carbonique

Selon le montage expérimental de la figure 2.2, la présence d'un débitmètre à CO_2 est nécessaire pour connaître la quantité de gaz ajoutée au système. Les débitmètres utilisés sont normalement conçus pour les liquides mais s'adaptent facilement pour les fluides gazeux. Toutefois, un étalonnage doit être effectué pour obtenir une valeur du débit en centimètre cube par minute (cm^3/min) en fonction de l'échelle du débitmètre. L'étalonnage a été effectué avec de l'eau. Aux pressions de gaz carbonique utilisées, le gaz peut être considéré comme incompressible. Ainsi, nous pouvons faire l'étalonnage avec de l'eau par sa nature de fluide incompressible. Les deux débitmètres ont été calibrés entre 0 et 100% d'ouverture de la vanne de contrôle de débit. Le tableau 3.1 présente les résultats des régressions linéaires utilisées pour le débitmètre R-2-15-AA avec la bille en verre et le débitmètre R-6-15-A avec la bille en acier inoxydable.

Tableau 3.1 **Étalonnage des débitmètres SHO-RATE pour la mesure du débit de gaz carbonique**

	Tube R-2-15-AA avec bille en verre	Tube R-6-15-A avec bille en acier inoxydable
Échelle du débitmètre	0 - 15	0 - 100
Valeur de l'étalonnage (cm^3/min)	0 – 90,9	0 - 16400
Pente de la courbe d'étalonnage ($Y = MX$)	6,06	164
Relation finale	Débit (cm^3/min) = 6,06 x valeurs du débitmètre	Débit (cm^3/min) = 164 x valeurs du débitmètre

Une fois la relation entre le débit et l'échelle des débitmètres connue, on peut procéder à nos expérimentations. Selon le protocole expérimental de la section 2.2.1, on obtient des

courbes de concentrations en ions Ca^{2+} et le pH en fonction du temps. À l'aide de ces courbes, on peut déterminer si le CO_2 permet de protéger le PCC contre la dissolution. Si, on prend une suspension de PCC (400 PPM de Ca^{2+}), dans laquelle on injecte le CO_2 à différents débits, lorsque la solution est stabilisée, on ajoute du HCl afin de vérifier la résistance du PCC à la solubilisation. La figure 3.4 illustre les résultats en terme de concentration d'ions calcium résiduels et la figure 3.5 en terme de pH de la solution.

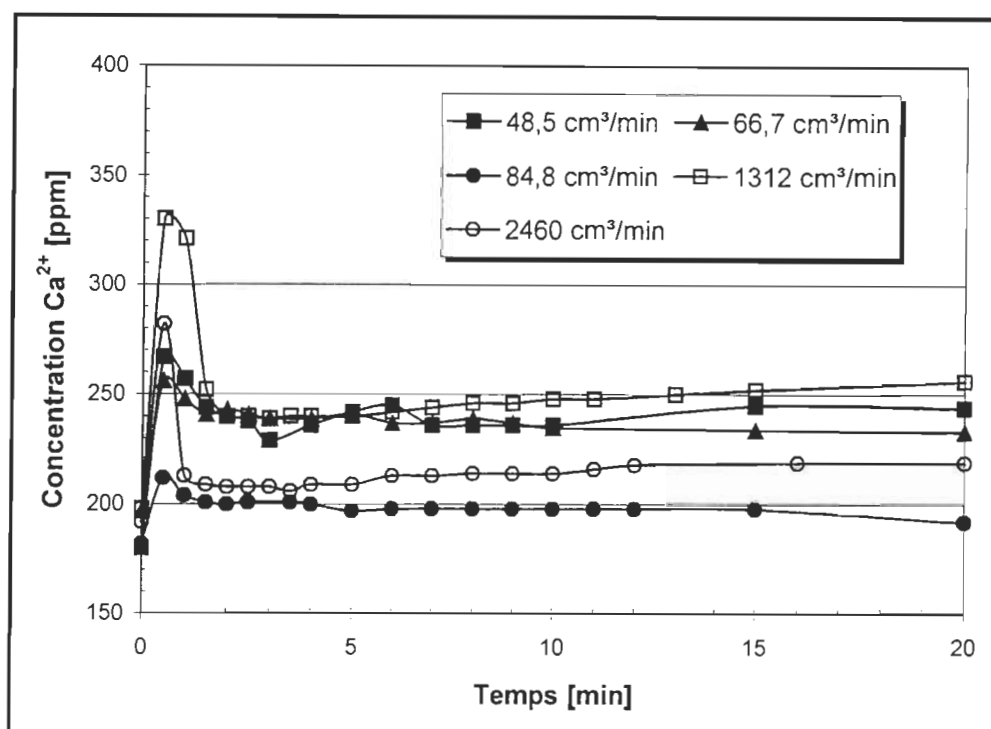


Figure 3.4 Impact du débit de CO_2 sur la concentration en ions Ca^{2+} en fonction.

La première conclusion que l'on peut tirer de la figure 3.4 est qu'il n'y a pas d'ordre spécifique en fonction du débit de CO_2 . Par exemple, la concentration en ions calcium devrait être inférieure pour des débits de gaz carbonique élevé. Aux faibles débits (48,7; 66,7 et 84,8 cm^3/min), il semble que l'addition supplémentaire de CO_2 permet de limiter la dissolution du PCC. En effet, plus le débit de CO_2 augmente, plus la concentration en Ca^{2+} diminue. Donc du point de vue de la protection du PCC par le CO_2 , plus la concentration en Ca^{2+} est faible pour la même quantité d'acide, meilleure est la

protection. Toutefois, plus on augmente le débit de CO_2 , plus le pH diminue. Cette baisse du pH, sur la figure 3.5, est tout simplement causée par la production d'acide carbonique (HCO_3) résultant de la réaction chimique entre le gaz carbonique et les ions H^+ disponibles dans la solution.

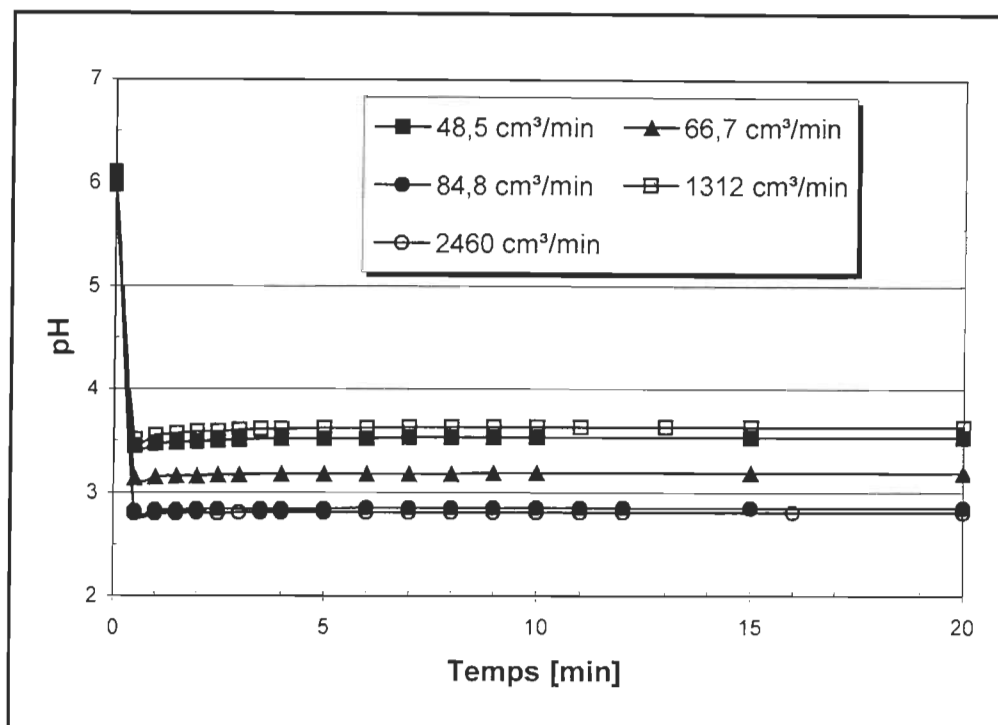


Figure 3.5 Effet du débit de CO_2 sur le pH de la suspension de PCC.

Afin de connaître la performance protectrice du CO_2 , nous avons comparés la valeur finale de la concentration en ions calcium libres et du pH avec la courbe de solubilité de la figure 3.3. Sur la figure 3.4, on peut remarquer qu'un débit de CO_2 de $84,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ et une température de 35°C constituent les meilleures conditions d'inhibition de la dissolution du PCC pour le système étudié. On obtient une concentration de 200 ppm de Ca^{2+} et un pH de 2,85. La concentration à l'équilibre à 35°C pour un pH de 2,85 est de 260 ppm. Nous avons donc un potentiel de protection de seulement 60 ppm sur 260 ppm, soit 25% de protection. De plus, les valeurs de débits élevés ne correspondent pas aux valeurs pour les débits inférieurs. Une étude plus approfondie de la solubilité du CO_2 dans la solution devra être entreprise pour expliquer les divergences au niveau des

débits. En effet, l'équilibre entre le CO_2 gazeux et les différentes espèces dérivées du CO_2 dissous est complexe et n'est pas toujours élucidé de façon précise dans la littérature. Pour toutes ces raisons, cette technique de contrôle de solubilité ne semble pas idéale.

3.2.2 Contrôle de la solubilité du PCC à l'aide d'un tampon à base de phosphate

En suivant le protocole expérimental de la section 2.2.2, on utilise une solution de 1000 ppm de PCC (400 ppm de Ca^{2+}) à laquelle on y ajoute un tampon à base de KH_2PO_4 et de NaOH . Les proportions de KH_2PO_4 et de NaOH font en sorte que le tampon amène et contrôle le pH de la solution à 7. Ensuite, on ajoute du HCl au mélange et on mesure la concentration en Ca^{2+} et le pH en fonction du temps. La figure 3.6 présente l'évolution de la concentration en ions Ca^{2+} en fonction du temps et la figure 3.7, l'évolution du pH en fonction du temps.

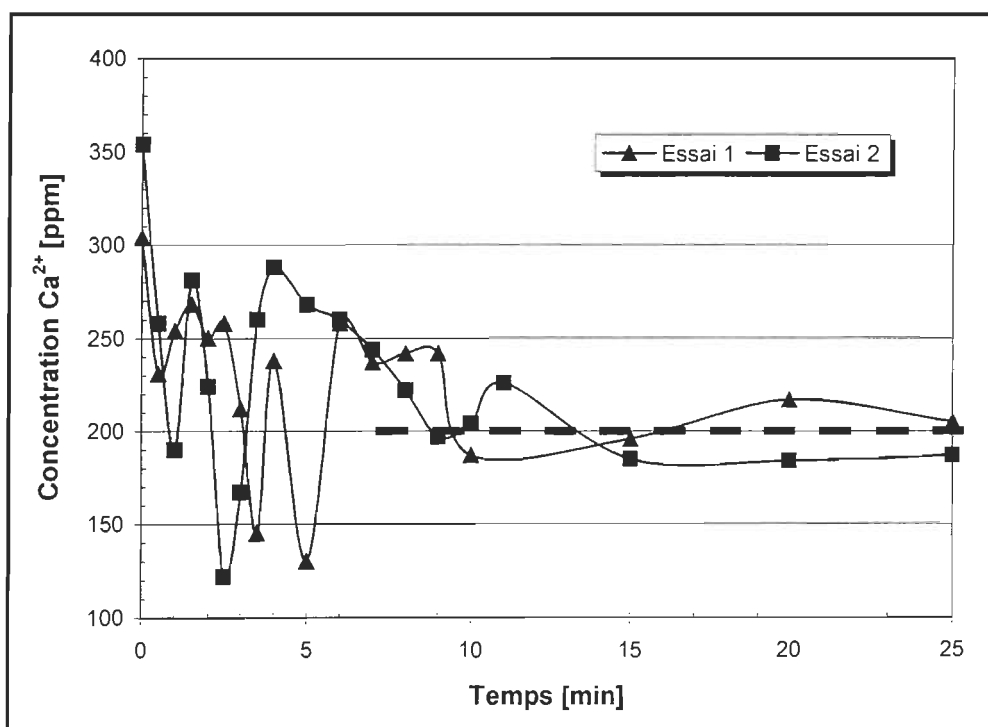


Figure 3.6 Variation de la concentration en ions Ca^{2+} pour une suspension de PCC contenant une solution tampon à base d'un mélange KH_2PO_4 - NaOH (pH = 7).

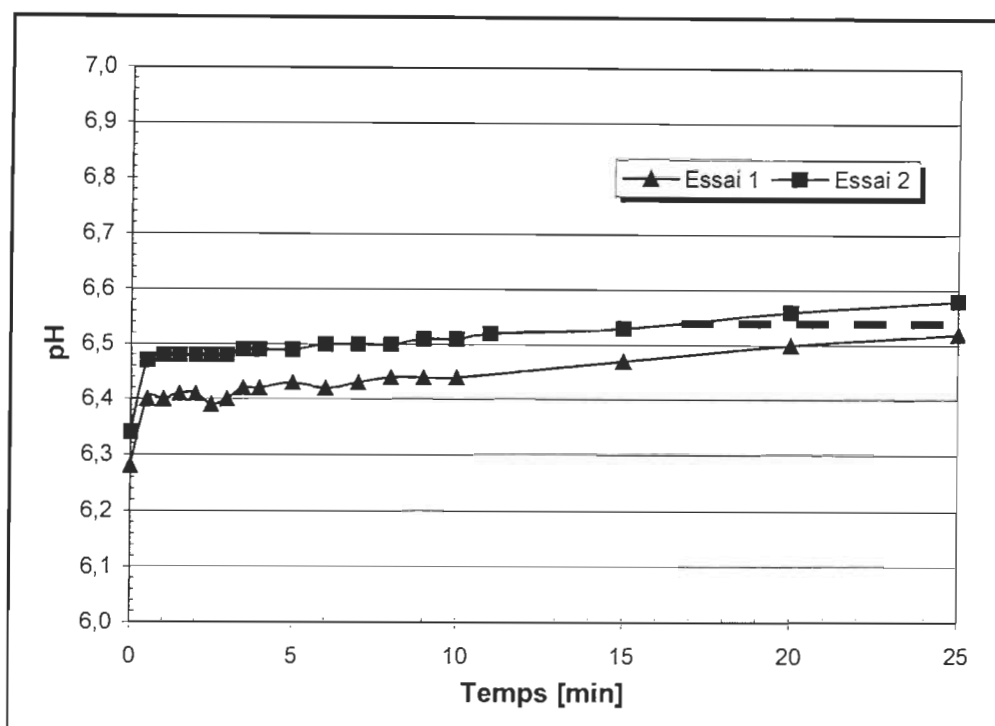


Figure 3.7 Variation du pH pour une solution de PCC contenant une solution tampon à base d'un mélange $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ ($\text{pH} = 7$).

Si on analyse les résultats présentés à la figure 3.6, on peut distinguer deux zones. La première zone se situe entre 0 et 10 min et la deuxième entre 10 et 25 min. La première zone est caractérisée par une forte oscillation de la concentration en ions calcium. Dans cette zone, l'équilibre fortement modifié par la présence du tampon pourrait expliquer cette situation. Dans la deuxième zone, on remarque encore une légère oscillation mais une valeur moyenne peut être facilement observée. La valeur moyenne se situe à 200 ppm.

La figure 3.7 nous indique la variation du pH, contrairement à la concentration de Ca^{2+} , le pH n'oscille pas mais demeure assez constant. En effet, le pH varie de 0,1 sur une période de 25 min. Cette faible variation indique que le tampon offre une bonne performance dans ce système d'équilibre. Le pH final moyen est d'environ 6,54.

Pour évaluer la performance d'inhibition de la solubilité du PCC, on détermine à l'aide de la figure 3.3, la concentration en ions calcium pour un pH de 6,54, une température de 25°C et l'utilisation d'acide chlorhydrique. Selon les conditions mentionnées, on obtient une concentration en ions Ca^{2+} d'environ 325 ppm. Ainsi, nous observons une différence de 125 ppm entre la courbe de solubilité et la courbe expérimentale. Une valeur de 125 ppm par rapport à 325 ppm donne un pouvoir d'inhibition d'environ 38%.

Les deux alternatives proposées de contrôle ou d'inhibition de solubilité en discontinu, montrent donc un certain pouvoir d'inhibition. En effet, le CO_2 a un pouvoir d'inhibition de 25%, mais le pH de 2,85 est incompatible avec le procédé papetier dans lequel on veut utiliser le PCC. La forte différence de comportement entre les débits faibles et élevés rend l'utilisation actuelle du gaz carbonique dans l'industrie pratiquement impossible.

D'autres paramètres non contrôlés qui nous sont inconnus doivent agir sur le système. Dans le cas du tampon de KH_2PO_4 et de NaOH , son pouvoir inhibiteur de 38% semble intéressant puisque le pH de stabilisation est très similaire au pH de fabrication en usine. Toutefois, la très grande variation initiale mérite une attention particulière. Une étude approfondissant le comportement du PCC dans cette zone se doit d'être entreprise avant toute application. Malgré ces progrès intéressants, l'approche initiale de contrôle de solubilité ne sera pas aussi concluante qu'escomptée. Donc, si on ne peut pas contrôler la solubilité dans le procédé, les ions Ca^{2+} se doivent d'être retirés du système avant qu'ils ne deviennent problématiques. Une étude de séquestration en discontinu semble donc la suite logique.

3.3 Cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un procédé en discontinu

L'étude de la cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un procédé en discontinu constitue la suite logique de nos travaux de recherche. La séquestration consiste à enlever les ions métalliques contenus dans la solution à traiter. Dans un premier temps, nous comparerons le pouvoir de séquestration dans des systèmes

préparés avec de l'eau blanche industrielle par rapport à des systèmes préparés avec de l'eau déminéralisée. L'eau déminéralisée contient peu d'ions métalliques. Ainsi, une caractérisation directe du pouvoir de séquestration du calcium libre par la zéolite est possible. Toutefois, le milieu industriel utilise de l'eau blanche recyclée qui contient une quantité appréciable de métaux libres. La zéolite devra donc y être expérimentée afin de vérifier une éventuelle application en usine. Dans un deuxième temps, une étude comparative de la séquestration d'ions Ca^{2+} provenant de GCC ou de PCC sera utile afin de caractériser la cinétique des deux pigments. Finalement, des expérimentations de séquestration à différents dosages de zéolite seront nécessaires pour déterminer le dosage optimum à utiliser en industrie.

3.3.1 Comparaison du pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite dans l'eau blanche et l'eau déminéralisée

Avant de commencer l'analyse des résultats, il est important de comprendre le protocole expérimental de la section 2.3.3 et de savoir interpréter les courbes obtenues. La figure 3.8 présente un résultat typique de séquestration des ions calcium dans un système en discontinu. Chaque essai de séquestration produit deux courbes en fonction du temps: une courbe de la concentration en Ca^{2+} et une courbe de pH. Initialement, la solution contient 400 ppm de calcium libre et est à un pH d'environ 4. Dès l'injection de la zéolite solide, la concentration en ions Ca^{2+} chute jusqu'à un plateau minimum tandis que le pH augmente jusqu'à un plateau maximum. Le temps requis pour atteindre le plateau minimum ainsi que la pente de la courbe de Ca^{2+} sont des caractéristiques importantes du pouvoir séquestrant de la zéolite. De plus, cette courbe permet d'évaluer la cinétique de séquestration de calcium libre par la zéolite.

Afin de comparer les différentes expérimentations, une concentration standardisée en pourcentage est nécessaire. Puisque les conditions initiales varient substantiellement, les résultats finaux en dépendent fortement. L'équation 3.1 décrit la procédure de standardisation de la concentration en ions calcium. La standardisation possède aussi un autre avantage. Elle permet de connaître la teneur finale de Ca^{2+} peu importe la concentration de la solution initiale.

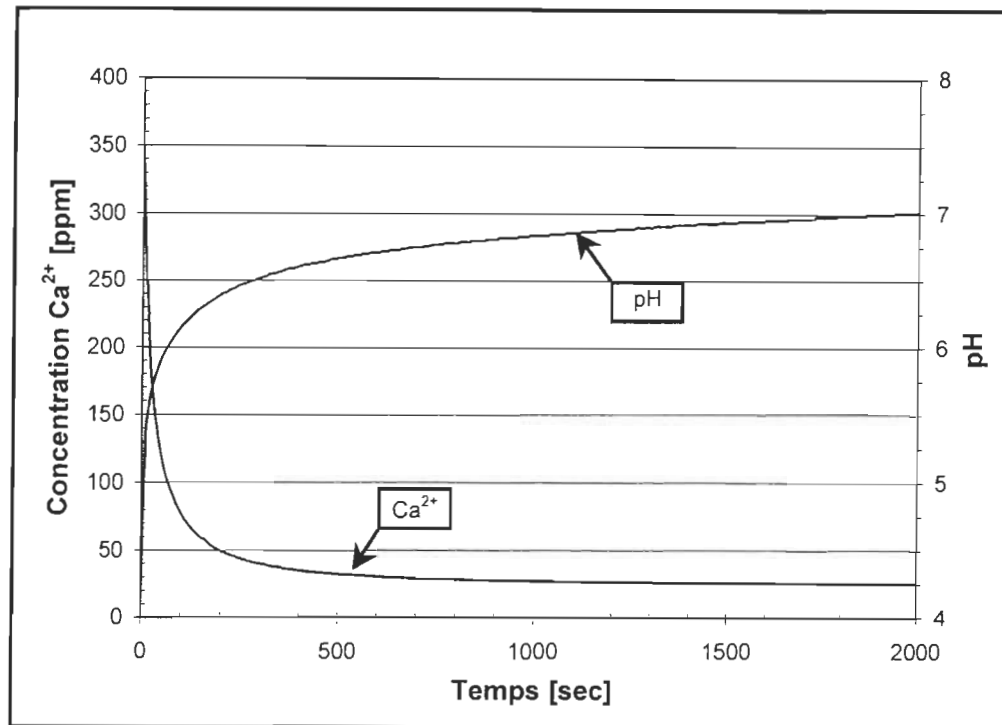


Figure 3.8 Résultat typique d'un essai de séquestration des ions Ca^{2+} dans un système en discontinu avec 1% p/p de zéolite

$$Cs (\%) = \frac{C (\text{ppm})}{Ci (\text{ppm})} \times 100 \quad \text{Équation 3.1}$$

où : Cs : Concentration standardisée de Ca^{2+} (%)

C : Concentration ponctuelle de Ca^{2+} (ppm)

Ci : Concentration initiale de Ca^{2+} (ppm)

La zéolite de type A en milieu aqueux provoque une forte augmentation du pH atteignant 12. Ainsi, l'augmentation progressive du pH dans notre système (eau – zéolite – Ca^{2+}) résulte de l'injection de la zéolite. Pour vérifier le potentiel de séquestration de la zéolite, les essais ont été effectués dans une solution d'eau déminéralisée (ED) et dans de l'eau blanche pauvre provenant d'un filtre à disque d'une usine (EB). La figure 3.9 illustre la

concentration en Ca^{2+} en fonction du type d'eau et du dosage de zéolite tandis que le pH est présenté à la figure 3.10. L'utilisation d'une concentration standard normalise toutes les valeurs initiales. Une solution peut différer de 30 à 40 ppm de Ca^{2+} selon les conditions de fabrication.

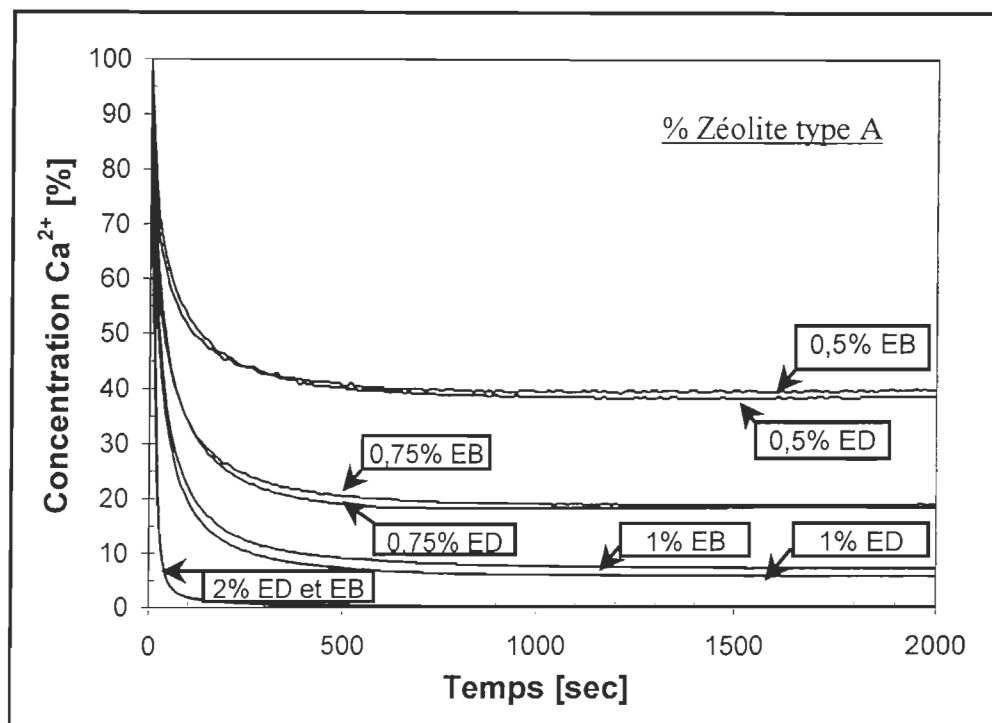


Figure 3.9 Effet du pourcentage de zéolite sur la séquestration des ions calcium dans l'eau blanche (EB) et l'eau déminéralisée (ED).

Deux observations importantes découlent des résultats présentés à la figure 3.9. Premièrement, plus on augmente le dosage de zéolite, plus la concentration résiduelle en Ca^{2+} est faible. Pour une augmentation du dosage de zéolite, on remarque également une augmentation de la vitesse de séquestration des ions calcium. Le plateau final est atteint plus rapidement pour un dosage de zéolite de 2% p/p que pour un dosage de 0,5% p/p.

Deuxièmement, le pouvoir de séquestration est similaire pour les essais effectués dans l'eau déminéralisée (ED) et dans l'eau blanche (EB). Cette observation est très importante pour une application éventuelle en industrie.

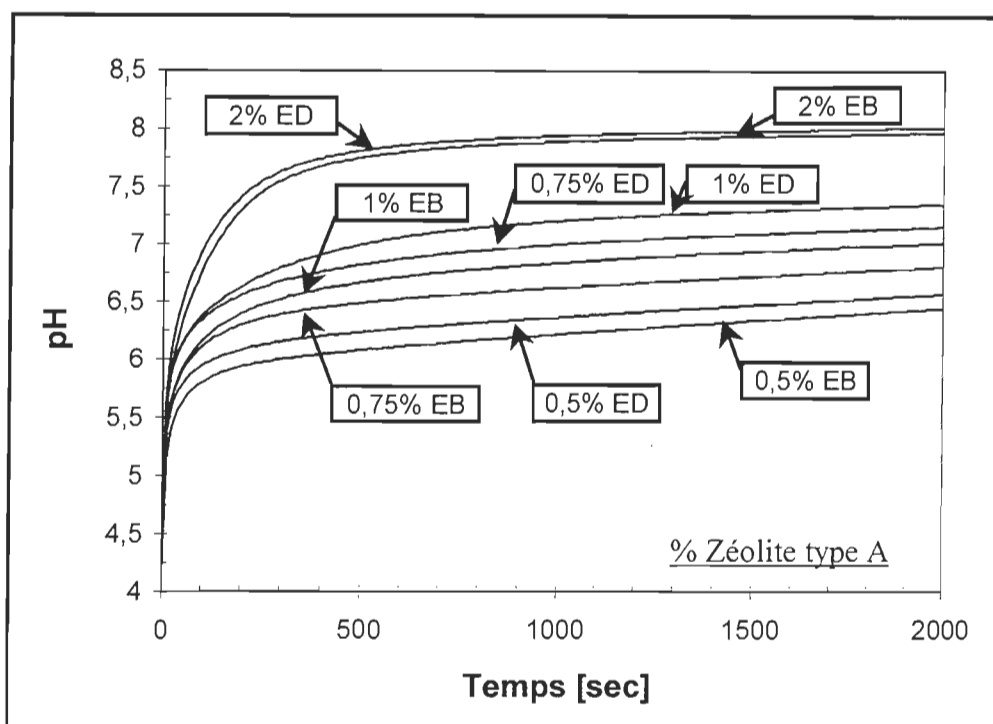


Figure 3.10 Effet du pourcentage de zéolite sur le pH de solutions d'eau blanche (EB) et d'eau déminéralisée (ED).

Par contre, au niveau du pH, on remarque sur la figure 3.10 quelques différences de comportement entre l'eau blanche et l'eau déminéralisée. En effet, les courbes sont espacées d'une valeur de pH variant entre 0,1 et 0,4. Ces légers écarts sont attribuables à l'erreur expérimentale et aux variations journalières de l'eau blanche échantillonnée à l'usine. À la lumière de ces observations, on peut conclure que le pouvoir de séquestration de la zéolite dans l'eau blanche et dans l'eau déminéralisée est identique pour des systèmes moyennement chargés en ions métalliques. Les autres constituants de l'eau blanche tels les matières dissoutes et colloïdales ne semblent donc pas affecter le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite.

3.3.2 Influence du type de carbonate de calcium sur le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite

Le GCC et le PCC sont deux matériaux de même nature. Toutefois, leur structure chimique et l'aspect physique sont différents puisqu'ils sont produits selon deux procédés de fabrication différents. La variation de la structure du carbonate de calcium a une influence sur la quantité et la qualité des sites réactionnels à la surface du solide. On entend ici par qualité, la facilité physique de réaction. Par exemple, un site à la surface extérieure de la zéolite est plus facilement accessible qu'un site à l'intérieur d'un pore, on dit donc que le site extérieur est de meilleure qualité que le site dans le pore. Il est alors possible que ces différences de surface influencent la réaction de dissolution de ces carbonates de calcium. Nous avons vérifié l'impact de ces différences de propriétés (GCC vs PCC) sur le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite. La figure 3.11 présente les résultats de cette étude.

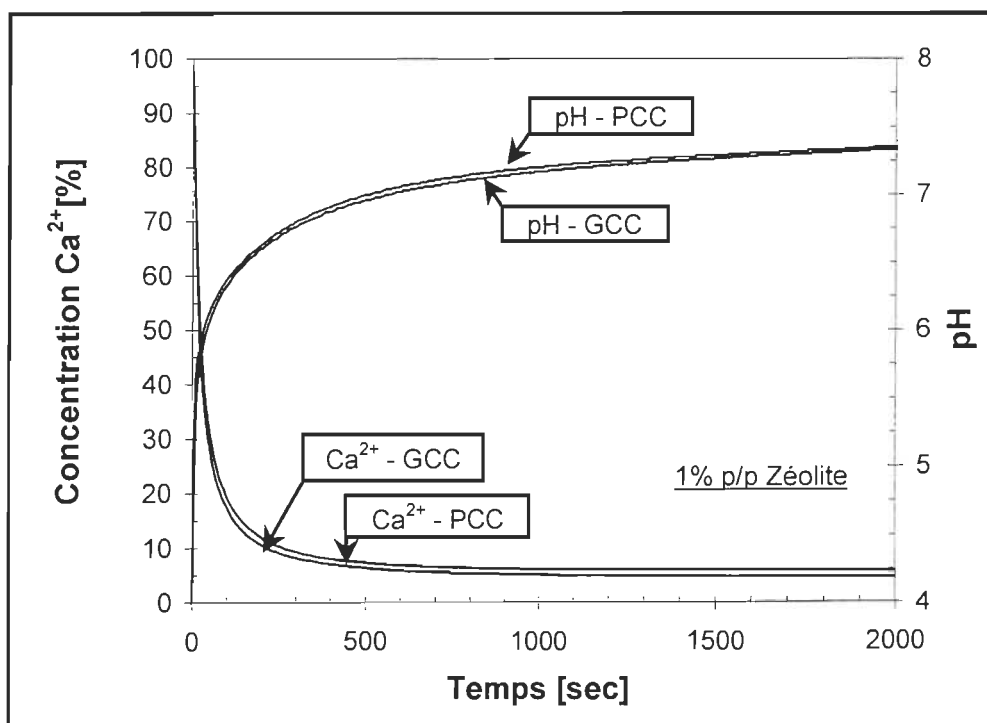


Figure 3.11 Effet du type de carbonate de calcium (GCC ou PCC) sur le pouvoir de séquestration des ions calcium par la zéolite.

On remarque que les courbes d'évolution de la concentration en ions Ca^{2+} et du pH sont identiques pour le PCC et le GCC. Le pouvoir de séquestration des ions calcium générés par la dissolution de ces différentes charges minérales est similaire. On peut donc conclure qu'il y a pas de différence entre les ions calciums provenant de PCC ou de GCC.

3.3.3 Influence du dosage de la zéolite sur l'efficacité de séquestration des ions calcium

Pour introduire la zéolite de type A dans les procédés industriels, il est essentiel de connaître son efficacité de séquestration. C'est dans cette optique qu'une étude du dosage de la zéolite a été effectuée. Éventuellement, le dosage de zéolite sera directement relié aux tolérances acceptables d'ions Ca^{2+} dans le réseau de pâte et d'eau blanche de la machine à papier. Différentes proportions de zéolite ont été additionnées à une solution standard de PCC (400 ppm de Ca^{2+} à 25°C). La concentration en ions calcium résiduels et le pH ont été déterminés. La figure 3.12 présente l'évolution de la concentration en Ca^{2+} et la figure 3.13 l'évolution du pH en fonction du temps.

On remarque une forte influence du dosage de la zéolite sur la vitesse de séquestration des ions calcium ainsi que sur le plateau final atteint. De plus, l'écart entre les dosages de 0,25% à 1% p/p est beaucoup plus grand que pour les dosages compris entre 1% et 2% p/p de zéolite. Par exemple, 1% de zéolite séquestre 94,1% des ions présents tandis qu'un dosage de 2% en séquestre 99,5%. Ainsi, si on double le dosage de zéolite de 1 à 2%, on séquestre seulement 5,5% d'ions Ca^{2+} supplémentaires. Ceci constitue une donnée importante pour une application industrielle. Si l'on se reporte aux courbes de la figure 3.12, une industrie peut se fixer une limite maximale d'ions calcium à atteindre dans ses eaux blanches et ainsi, déduire la concentration maximale de la solution-mère à traiter.

Au niveau de la figure 3.13, on y retrouve un ordre chronologique logique. Comme la zéolite tamponne naturellement la solution vers des pH alcalins, il est logique de voir le pH final de la solution augmenter avec le dosage de zéolite.

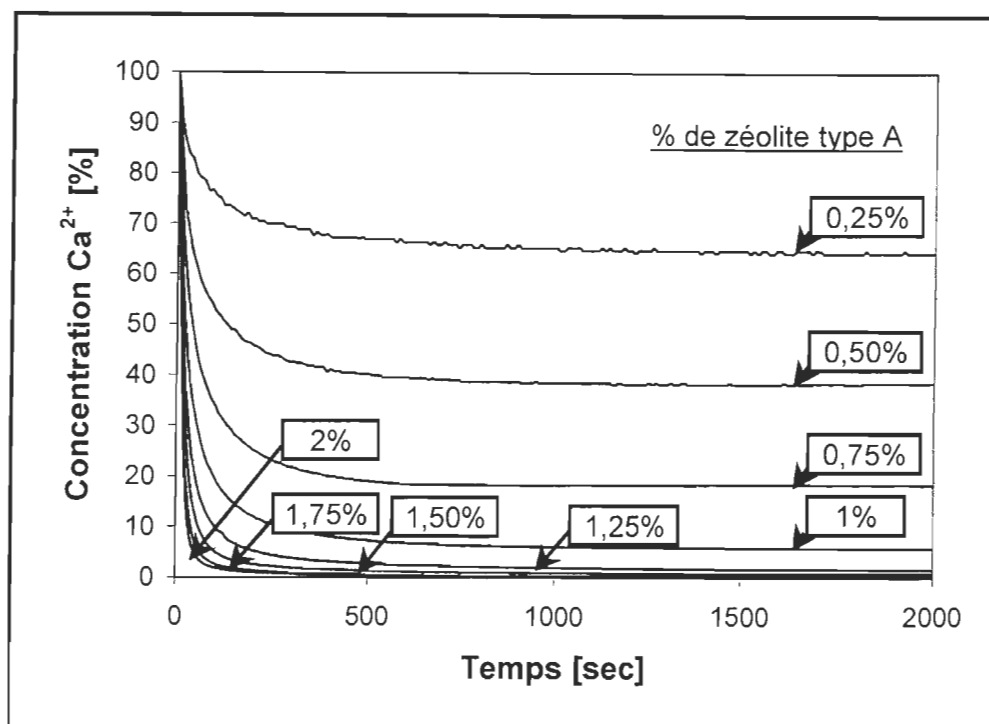


Figure 3.12 Effet du dosage de la zéolite sur la séquestration des ions calcium en fonction du temps.

Notamment, pour un dosage de 0,25% p/p le pH tend vers 6,3 tandis que pour un dosage de 2% p/p, se stabilise vers un pH de 8. Il faut donc tenir compte de ce pouvoir tampon de la zéolite lors du choix du dosage de zéolite requis dans l'application industrielle. Si on choisi un dosage trop élevé pour nos besoins, le pH augmentera et nécessitera l'utilisation d'acide supplémentaire pour stabiliser le procédé.

En conclusion, le choix du dosage de zéolite porte autant sur la concentration en ions calcium minimum tolérable dans les circuits d'eau blanche ainsi que du pouvoir tampon de la zéolite. En analysant conjointement les figures 3.12 et 3.13, pour un grade de papier supercalandré, le dosage optimal de zéolite serait de 1% p/p. À ce dosage, la zéolite séquestre 94,1% des ions Ca^{2+} pour un pH de stabilisation de 7. Par contre, une analyse économique est nécessaire afin de s'assurer de la rentabilité d'un traitement à la zéolite à un dosage de 1% p/p.

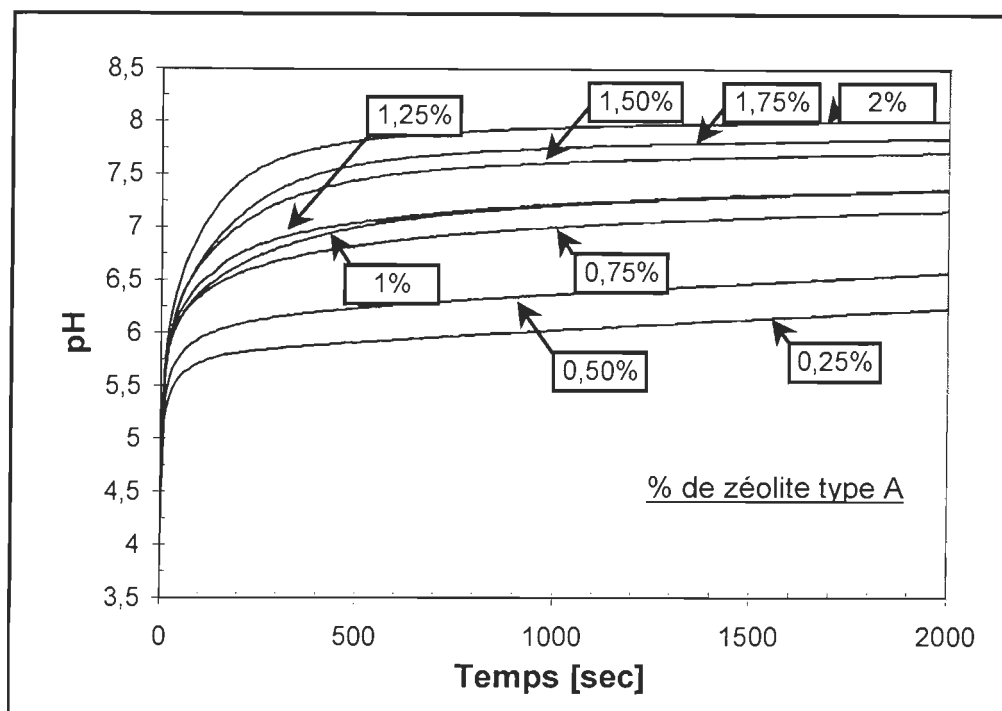


Figure 3.13 Effet du dosage de la zéolite sur le pH en fonction du temps.

3.4 Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu

L'objectif de cette partie de notre étude consiste à simuler un réseau d'eau blanche d'une machine à papier et de vérifier, pour un pH donné, le niveau d'ions Ca^{2+} résiduel. Ces résultats seront ensuite comparés avec les courbes de solubilité en discontinu. Selon le protocole expérimental de la section 2.4.2, on introduit de l'acide chlorhydrique dans un système de re-circulation d'eau blanche puis on mesure le pH et la concentration en ions calcium à l'aide d'un système d'acquisition informatique de données. La figure 3.14 résume les résultats d'un premier essai.

On remarque une forte oscillation de la concentration en ions Ca^{2+} détectée par le système de mesure. Cette oscillation n'est pas une oscillation physique mais bien une oscillation électrique de la sonde à calcium. En effet, cette sonde utilise un potentiel en millivolt pour transmettre les lectures au multimètre. Une interférence par champ

magnétique est donc susceptible de corrompre les lectures d'ions Ca^{2+} . Malgré ces interférences, la concentration en ions calcium peut être estimée à 250 ppm qui est représentée par une droite pointillée. Comme le pH est stabilisé par un contrôleur de pH avec du HCl, il est normal qu'il se maintient autour du point de consigne, soit un pH de 7. Les légères variations sur la courbe de pH résultent du contrôleur de pH. Ainsi, nous obtenons une lecture de la concentration en ions Ca^{2+} en continue de 250 ppm à un pH de 7 pour une solution à 25°C en utilisant du HCl. Notre référence étant les résultats présentés à la figure 3.3, on y lit une concentration en Ca^{2+} de 242 ppm pour un pH de 7. Si on reporte cet écart en pourcentage d'erreur, cela représente une valeur d'environ 3%.

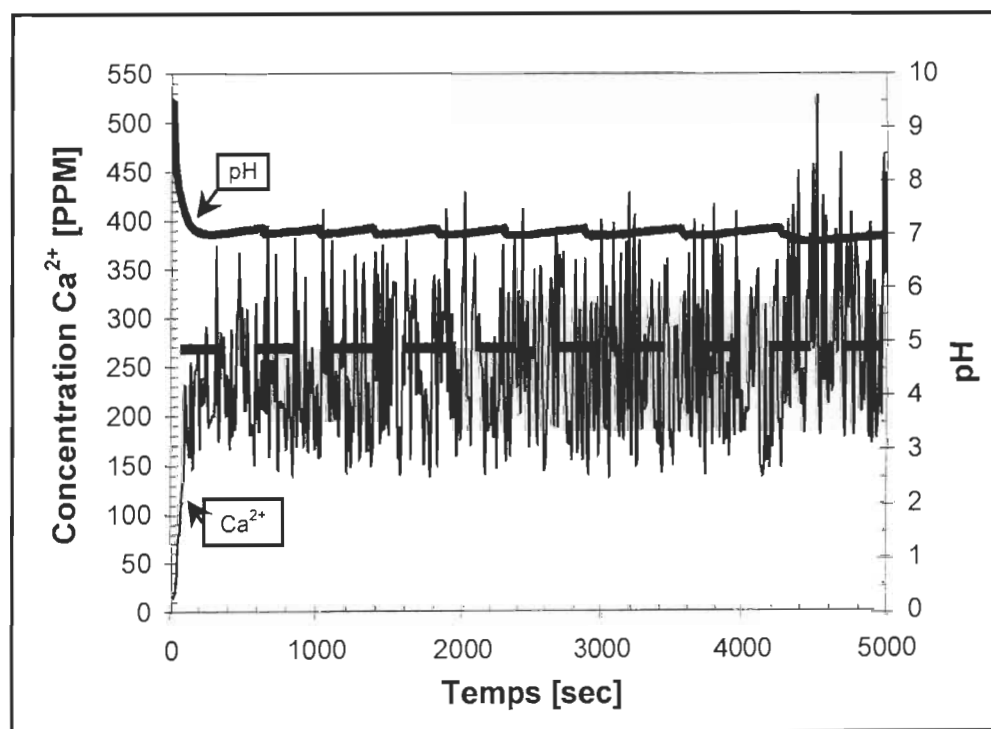


Figure 3.14 Essai de la sonde au calcium pour la mesure de la concentration d'ions calcium dans un système en continu.

La variation importante de la concentration d'ions calcium observée à la figure 3.14 est causée par une interférence électromagnétique. La source était tout simplement le moteur électrique d'un des agitateurs mécaniques utilisé pour agiter les différents réservoirs. La figure 3.15 montre une réduction très significative de la variation de la lecture de la

sonde à calcium pour l'essai effectué selon les mêmes conditions que précédemment. Toutefois, il est difficile d'éliminer toutes les interférences électromagnétiques dans un laboratoire. Néanmoins, la lecture finale est beaucoup plus précise. Sur la figure 3.15, on observe une concentration de Ca^{2+} stabilisée à 240 ppm pour un pH de 7. On obtient ainsi un écart de moins de 1% par rapport à notre système de référence (voir figure 3.3). La lecture moyenne est donc très précise et conforme aux courbes de solubilité pour un système en discontinu. On peut donc conclure que les courbes obtenues avec le système en discontinu sont applicables au régime permanent du mode continu. Comme la solubilité est la même en mode opératoire discontinu ou continu, nous avons caractérisé le pouvoir de séquestration des ions Ca^{2+} par la zéolite en mode continu.

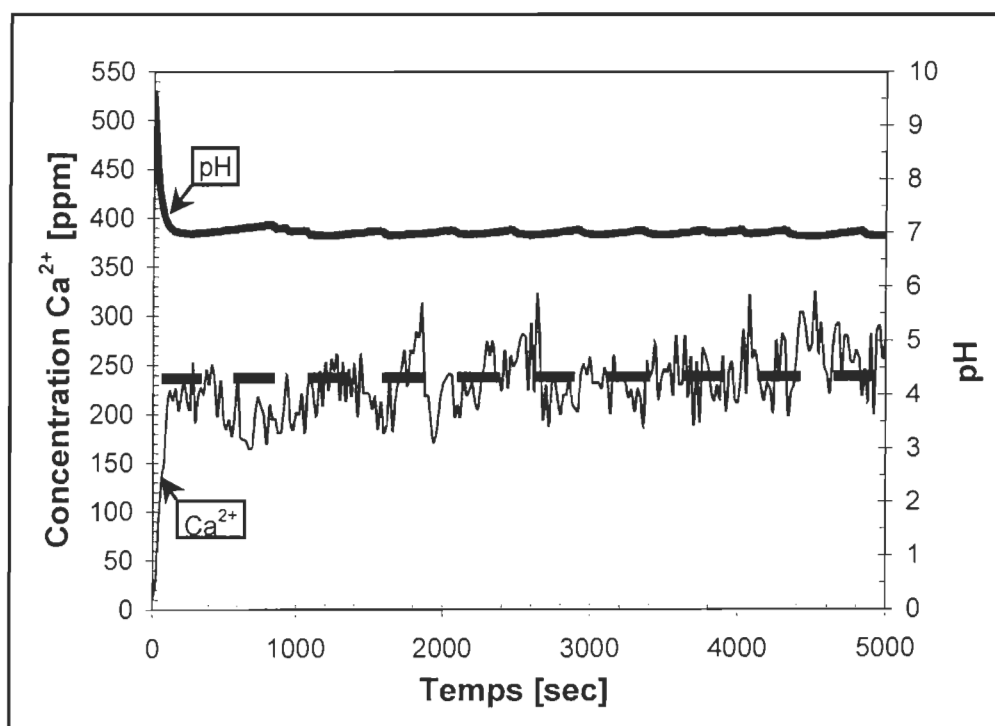


Figure 3.15 Atténuation de l'oscillation de la mesure de la sonde de calcium pour la mesure de la solubilité du carbonate de calcium dans un système en continu.

3.5 Cinétique de séquestration des ions calcium par la zéolite dans un procédé en continu

L'étude de la cinétique de séquestration des ions calcium dans un système en continu est complémentaire à l'étude de la cinétique dans un procédé en discontinu effectuée précédemment. Cette procédure est plus représentative d'un procédé industriel. Ainsi, la zéolite a été introduite de façon continue dans le circuit d'eau blanche à traiter. Avec cette approche, la zéolite peut être introduite sous forme solide ou en suspension. De plus, comme le pH de la boucle d'eau blanche doit être maintenu à 7, nous avons ajouté ou non de l'acide à la solution de zéolite. Cette addition d'acide dans la solution de zéolite nous a permis ainsi, de vérifier s'il y a changement du comportement de la zéolite face à la séquestration. Finalement, une étude sur le type d'acide ajouté à la solution de zéolite nous a permis de compléter cette partie de notre projet.

3.5.1 Séquestration en continu des ions calcium avec une suspension de zéolite naturelle ou acidifiée

Afin d'effectuer le traitement avec le montage expérimental de la figure 2.5, la zéolite solide a été dispersée dans l'eau sous forme d'une suspension. Selon la méthode expérimentale de la section 2.5.2, la concentration de cette suspension est ajustée à 10 ou 15% de zéolite. Les dosages d'addition de zéolite seront exprimés sur une base sèche. Par exemple, un dosage de 1% signifie que l'on ajoute 1 g de zéolite pour 100 g de solution.

Lors de l'introduction de la suspension de zéolite dans le système de traitement, le pH du système monte rapidement puisque la suspension de zéolite est alcaline. Afin d'éliminer ce choc de pH, une pré-acidification de la suspension de zéolite a été étudiée. La figure 3.16 et la figure 3.17 présentent respectivement les courbes d'évolution du calcium et du pH en fonction du temps lors de la séquestration en continu.

Le pH d'une suspension de zéolite dépend fortement de la concentration. Pour une concentration de 15% p/p, le pH naturel se situe à 10,5. On doit ajouter une certaine quantité d'acide pour ramener le pH de la suspension à un pH de 7. Lors de

l'acidification, la zéolite résiste bien mais une exposition prolongée risque d'hydrolyser la structure externe. Cette hydrolyse changera les propriétés externes tout en affectant le pouvoir séquestrant de la zéolite par la diminution du nombre de sites réactionnels.

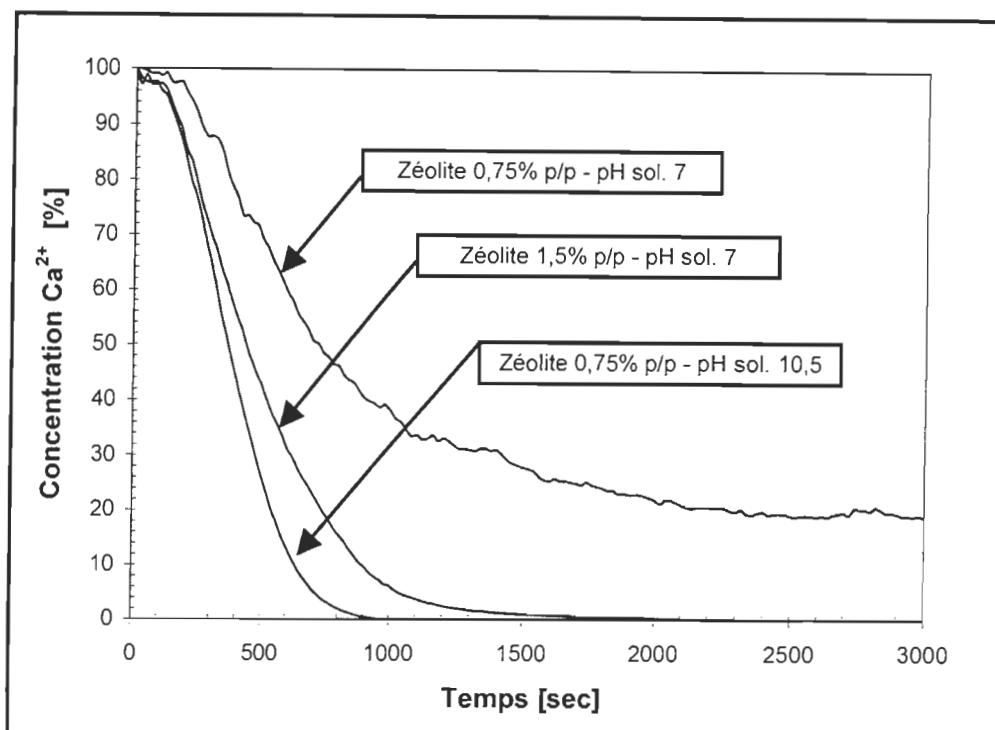


Figure 3.16 Effets de la concentration de zéolite et du pH de la suspension de zéolite sur le pouvoir de séquestration des ions Ca^{2+} par la zéolite dans un système en continu.

L'analyse de la figure 3.16 nous indique d'abord que le dosage de zéolite influence la quantité résiduelle d'ions Ca^{2+} dans la solution pour une suspension de zéolite au même pH. Par exemple, on obtient une concentration d'ions calcium de 20% pour un dosage de 0,75% et de 0,1% pour le dosage de 1,5% p/p. Ces résultats sont conformes aux expérimentations précédentes et à la théorie générale de séquestration. Deuxièmement, si on fixe le dosage à 0,75% p/p de zéolite et que l'on vérifie le pouvoir séquestrant de la suspension acidifiée versus la suspension naturelle, on remarque une baisse d'efficacité pour un pH de 7. De plus, la séquestration par la suspension acidifiée est environ 2,5 fois moins rapide qu'une séquestration avec une solution naturelle.

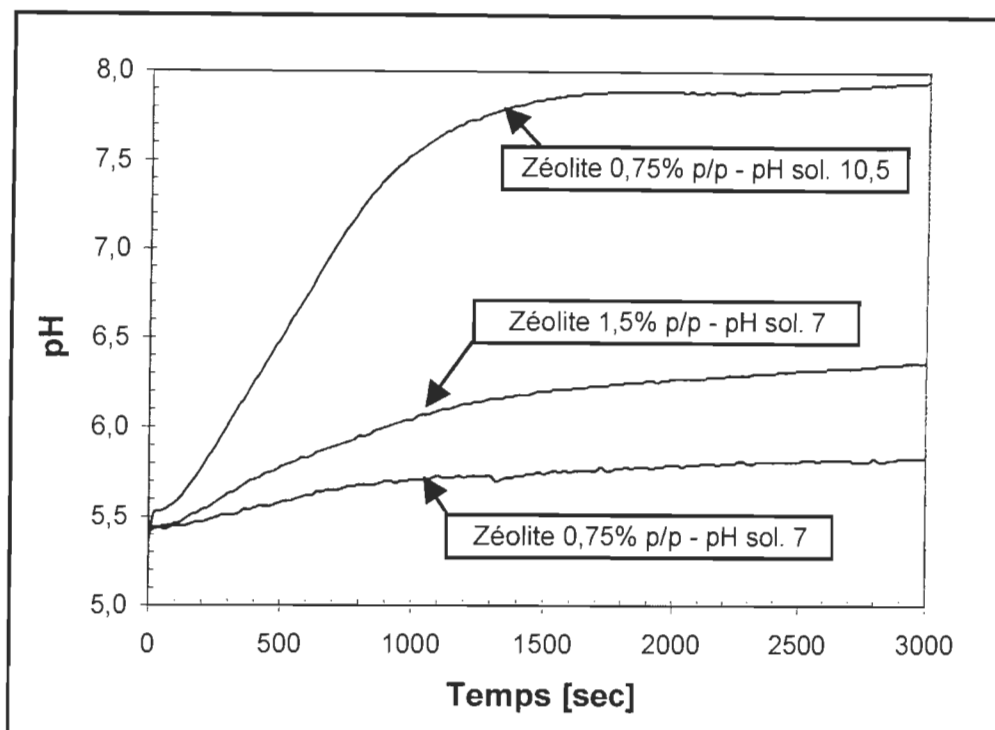


Figure 3.17 Effet de la zéolite et du pH des suspensions sur le pH du mélange dans un système de séquestration des ions calcium en continu.

Il est intéressant de noter que la cinétique représentée sur ces courbes est une synthèse entre la réponse du procédé et de la zéolite. Ainsi, si on acidifie la suspension de zéolite, on diminue son efficacité de séquestration. Cette diminution de l'efficacité est attribuable à l'attaque acide (hydrolyse) de la structure de la zéolite. Ceci explique qu'un dosage de zéolite de 1,5% p/p est maintenant nécessaire pour obtenir la même concentration résiduelle d'ions Ca^{2+} . Avec les résultats présentés à la figure 3.17, on constate de fortes dissemblances entre les niveaux de pH de stabilisation. Cette différence est facilement explicable par le grand pouvoir tampon de la solution de zéolite. Il est évident qu'une solution contenant plus d'ions H^+ (plus acide) n'aura pas le même pouvoir tampon qu'une solution naturelle de zéolite (plus basique) et qu'une solution contenant plus de zéolite sera par le fait même, plus basique. Avec ces résultats, on remarque que

l'addition d'acide chlorhydrique à la suspension de zéolite n'est pas bénéfique. Qui plus est, on doit augmenter le dosage de zéolite afin d'obtenir les mêmes résultats. Cette alternative n'a donc aucun avantage à être appliquée en industrie sous sa forme actuelle.

3.5.2 Séquestration en continue avec une suspension de zéolite acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique

Avec les résultats obtenus à la section 3.5.1, il est clair qu'une suspension de zéolite acidifiée avec de l'acide chlorhydrique n'est pas une solution envisageable. Cependant, l'industrie utilise actuellement de l'acide phosphorique pour contrôler la solubilité du PCC et le pH du système d'eaux blanches de la machine à papier. Cette section de notre projet a consisté à vérifier l'effet d'une acidification avec de l'acide phosphorique sur la séquestration. La figure 3.18 présente les résultats obtenus.

On constate peu d'écart entre les deux courbes de concentration des ions calcium pour le même dosage de zéolite. Ainsi, le pouvoir séquestrant de la zéolite n'est pas modifié par le type d'acide ajouté mais bien par l'addition d'acide proprement dit. Dans le cas du pH, une forte différence est observée. À vrai dire, les deux courbes de pH se stabilisent à une différence de plus de 1 en pH. Une courbe se stabilise à un pH de 7,6 (HCl) et l'autre à un pH de 6,5 (H_3PO_4).

Cet écart devrait être attribuable aux pouvoirs des deux différents types d'acide. Or, l'acide chlorhydrique (1 mole H^+ par mole d'acide) est un acide fort complètement dissocié en solution aqueuse tandis que l'acide phosphorique (3 moles H^+ par mole d'acide) est un acide faible partiellement dissocié ($\text{pK}_{a1} = 2,12$, $\text{pK}_{a2} = 7,21$, $\text{pK}_{a3} = 12,67$). Conséquemment, la courbe du pH de l'acide chlorhydrique devrait être plus acide que la courbe de pH de l'acide phosphorique. Expérimentalement, on retrouve l'inverse. Cette situation implique une interaction entre l'acide phosphorique et la suspension de zéolite.

En conclusion, on peut affirmer que le pouvoir séquestrant d'une suspension de zéolite est plus faible lorsqu'elle est acidifiée. Dans ce cas, il n'y a aucun avantage à utiliser

cette approche peu importe le type d'acide. En conséquence, un traitement avec une suspension de zéolite à son pH naturel sera favorisé dans toutes applications futures.

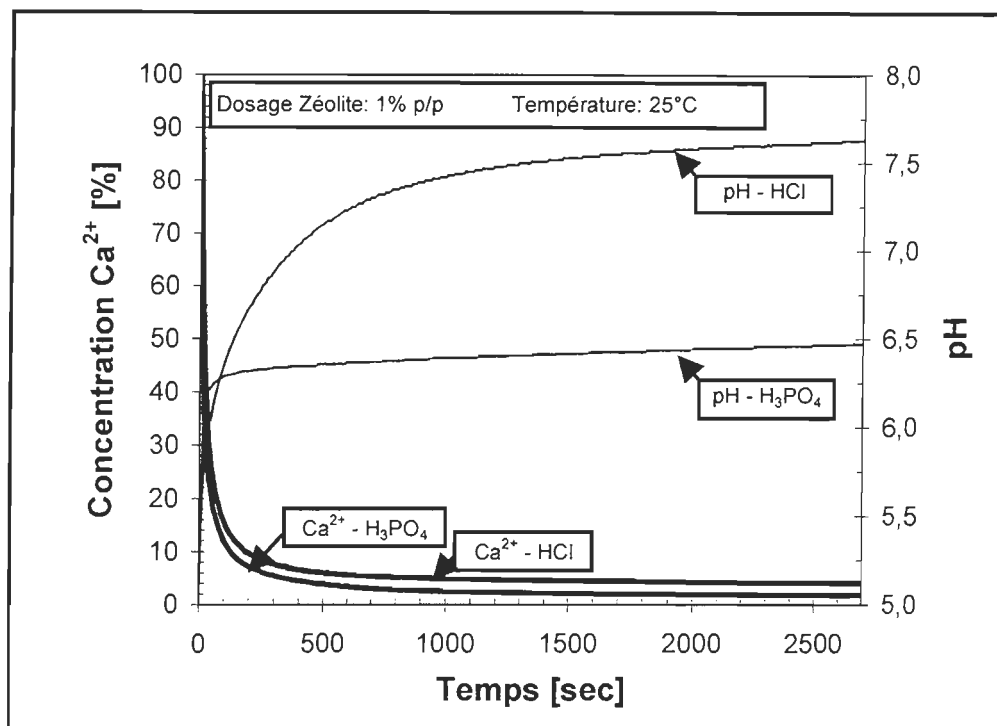


Figure 3.18 Séquestration en continu des ions Ca^{2+} par une suspension de zéolite acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique

3.6 Étude de la rétention de charges minérales

Avec les conclusions de la section 3.5.2, on peut maintenant concevoir l'application d'un procédé de traitement de l'eau blanche par la zéolite. L'incorporation de la zéolite dans le réseau d'eau blanche devrait permettre de combler la perte du carbonate de calcium et de le remplacer dans la feuille de papier fabriquée sur la machine à papier. Cette perspective a été présentée initialement à la figure 1.14. La quantité de zéolite présente sur la machine à papier va dépendre fortement du dosage employé lors du traitement. Ainsi, la quantité de zéolite de retour sur la machine est une variable à étudier. Dans cette optique, une étude de l'impact de la charge en zéolite sur la rétention est une étape incontournable. Parallèlement, une étude de l'impact de l'ajustement du pH de la

suspension fibreuse au milieu neutre par l'addition d'acide chlorhydrique et phosphorique est importante. Dans un deuxième temps, la réalisation d'essai de rétention comparatif avec des pigments aux comportements connus permettra de vérifier l'impact de la zéolite sur la rétention du système. Cette comparaison s'effectuera à 100% de zéolite versus 100% de PCC et de glaise. Le fort prix de vente de la zéolite rend cette situation non envisageable pour l'instant en industrie. Toutefois, à titre expérimental, la zéolite sera utilisée à 100% de remplacement.

3.6.1 Rétention de la zéolite en fonction du dosage pour une pâte à pH ajusté ou non

L'étude de rétention en fonction du dosage de zéolite pour une pâte à pH ajusté ou non est une étape préliminaire essentielle pour comprendre le comportement de la zéolite. Logiquement, si on augmente la charge de pigments dans la pâte pour le même dosage de polymères, la rétention première passe diminuera avec l'augmentation de charge. En effet, plus il y a de pigments par rapport aux polymères, moins il y a de pontage entre les fibres et les pigments, et plus la rétention diminue. La rétention première passe est exprimée sous forme totale ou de pigments. La rétention totale calcule la rétention des fibres et des pigments tandis que la rétention de pigments calcule la rétention au niveau des pigments seulement. Le calcul de la rétention première passe totale (RPPT) est exprimée à l'aide de l'équation 3.2 et le calcul de la rétention première passe pigment (RPPP) par l'équation 3.3.

L'alimentation correspond à la pâte introduite dans le « Britt Jar » et le filtrat, au fluide extrait de l'appareil. Dans tous les essais de rétention, les tests ont été répétés trois fois. L'erreur expérimentale sous forme d'écart type a été déterminée à partir de ces résultats. L'écart type expérimental est ensuite rapporté sur le graphique pour ainsi obtenir une appréciation de la répétitivité de la méthode de mesure.

$$RPP_{\text{Totale}} = \frac{C_A - C_F}{C_A} \times 100 \quad \text{Équation 3.2}$$

$$RPP_{\text{Pigments}} = \frac{(C_A \times A_A) - (C_F \times A_F)}{C_A \times A_A} \times 100 \quad \text{Équation 3.3}$$

où : C_A = Consistance alimentation (%)

C_F = Consistance filtrat (%)

A_A = Cendres alimentation (%)

A_F = Cendres filtrat (%)

La figure 3.19 illustre la rétention première passe totale et la figure 3.20 la rétention première passe pigment (zéolite) pour une suspension de pâte à pH non ajusté.

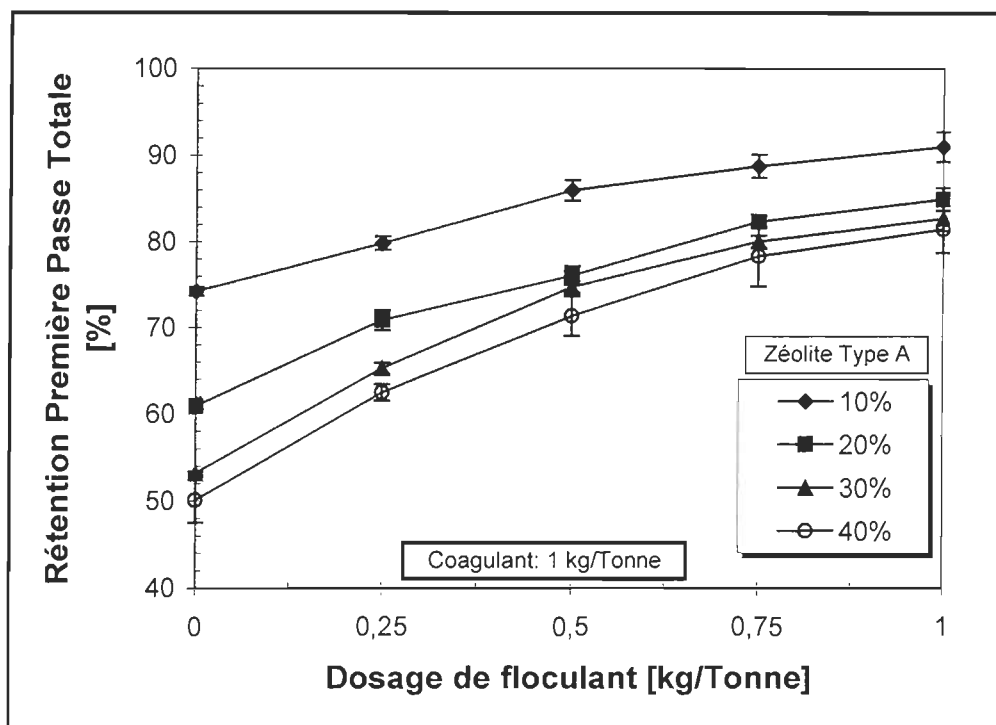


Figure 3.19 Rétention première passe totale pour une suspension de pâte à pH non ajusté (polydadmec-PAMC).

Les résultats présentés dans les figures 3.19 et 3.20 sont conformes à la théorie de rétention avec un système de polymères double. En effet, pour un dosage de coagulant fixe (polydadmec), l'augmentation du dosage de floculant (PAMC) provoque une augmentation générale de la rétention. Le floculant permet d'agglomérer les fibres, les fines et les charges minérales en flocs de plus grande dimension que les particules initiales. Comme un floc de plus forte dimension est plus facilement retenu dans la feuille de papier, cette floculation se traduit par une augmentation de la rétention.

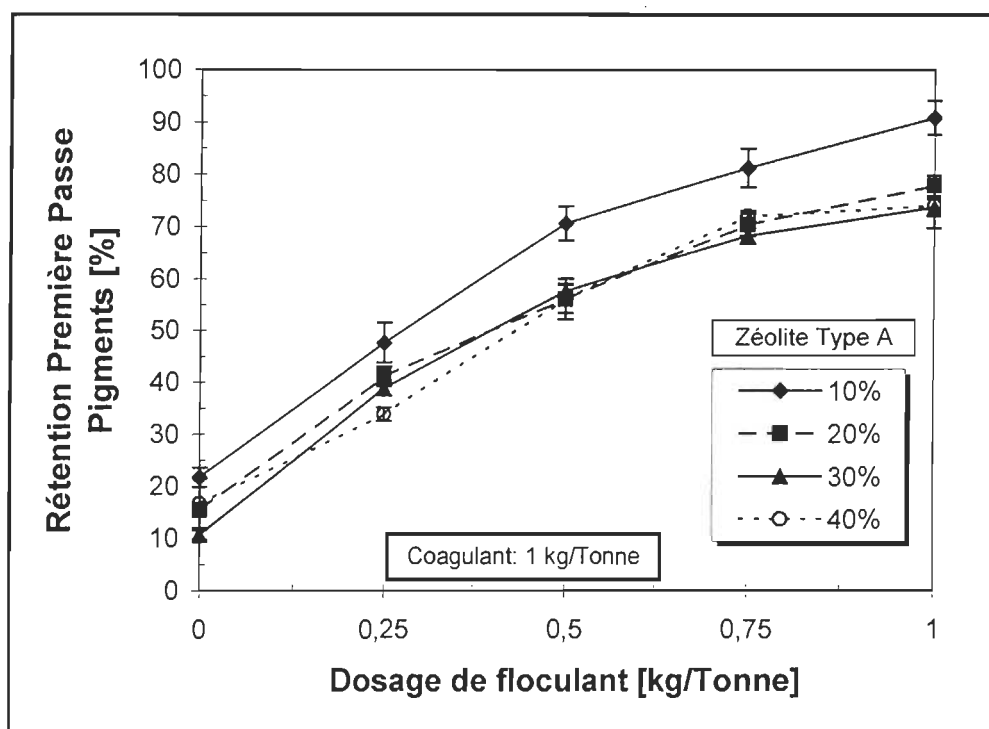


Figure 3.20 Rétention première passe pigment pour une suspension de pâte à pH non ajusté (polydadmec-PAMC).

Sur la figure 3.19, on note la présence de deux tendances. Le premier est constitué de la courbe de 10% de charge et le second, des courbes de 20, 30 et 40% de charge. Ce regroupement du second groupe indique une saturation du système polymérique face à la zéolite. En d'autres termes, la quantité possible de zéolite à retenir par le dosage polymère est à son maximum pour 40% de charge. Tout ajout supplémentaire de zéolite ne sera pas retenu par le polymère et se retrouvera dans le filtrat. Ainsi, pour un ajout

entre 20 et 40% de zéolite, la rétention sera similaire. Le fort écart entre la courbe à 10% et le second groupe indique aussi que le dosage de polymère utilisé est mieux adapté au faible dosage. Bien que certaines valeurs de rétention obtenues au laboratoire sont supérieures à 80%, comparativement à des valeurs sur machines de 30-40%, il demeure que les tendances observées devraient être similaires sur une machine à papier. La même tendance est observée à la figure 3.20. Les courbes de 20, 30 et 40% sont identiques si on considère leurs écarts types et leurs positions.

Ces résultats indiquent qu'une augmentation de la charge en pigments sature les polymères et cause une forte perte de rétention. La similarité entre la figure 3.19 et la figure 3.20 est un résultat très commun. En effet, comme l'évolution de la rétention première passe totale dépend fortement de la rétention première passe pigment, l'analyse d'un comportement de rétention peut tout simplement s'effectuer sur une seule de ces deux rétentions première passe. Dans cette optique, les analyses ultérieures s'effectueront uniquement sur la rétention première passe pigment. C'est d'autant plus logique que le but de l'étude est dirigé sur le comportement de la zéolite.

Comme le réseau d'eau blanche sera à un pH neutre, une étude sans ajustement de pH a peu de valeur. En effet, la pâte contenant de la zéolite atteint un pH d'équilibre d'environ 10. Ces conditions sont très différentes des conditions d'opération normalement rencontrées sur une machine à papier supercalandré (pH 7). Ainsi, un ajustement de pH s'avère nécessaire. Dans un premier temps, une étude de rétention avec un ajustement du pH à l'aide de l'acide chlorhydrique devrait répondre à notre objectif.

La figure 3.21 présente les résultats de ces essais. On distingue deux groupes de courbes. L'ajout de HCl provoque un changement marqué de comportement pour les courbes de 10 et 20%. Dans le cas de ces courbes, l'ajout d'acide affecte peu la rétention pour 10% et provoque une légère augmentation (de 5%) de la rétention première passe (RPP) sur la courbe 20%. Ce résultat n'est pas très surprenant car ce système de rétention est couramment utilisé pour les procédés à pH neutre-acide. Les courbes de 30 et 40% stagnent à 70% de RPP avec acidification au HCl et à 70% sans ajustement. La capacité maximale de rétention des polymères ne semble donc pas être influencé par le passage

d'un pH basique à neutre. On peut en déduire que l'addition d'acide chlorhydrique a un effet que sur les faibles dosages.

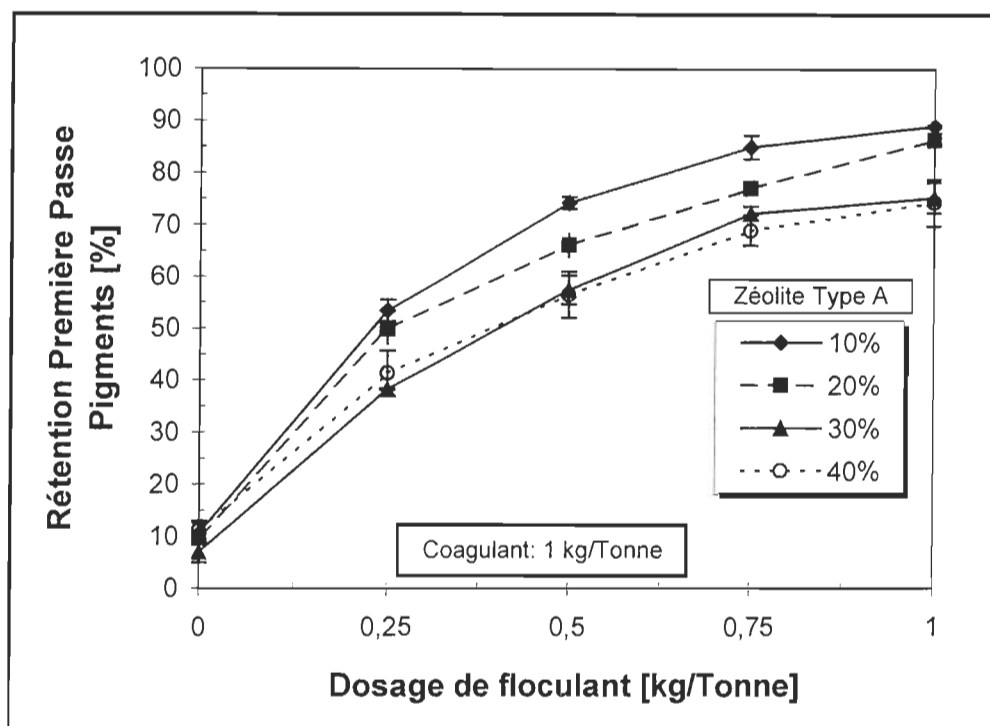


Figure 3.21 Rétention première passe pigment pour une pâte à pH ajusté avec de l'acide chlorhydrique (polyadmac-PAMC).

Dans le système industriel actuel, ce n'est pas l'acide chlorhydrique qui est utilisé mais bien l'acide phosphorique. L'étude devra donc vérifier si l'acide phosphorique affecte la rétention de la zéolite. La figure 3.22 résume les expérimentations de rétention avec ajustement de pH à l'acide phosphorique.

En analysant la figure 3.22, on constate que les courbes ne semblent pas avoir de tendances particulières. Toutefois, l'ensemble des résultats de rétention sont inférieurs par rapport aux rétentions des pâtes ajustées avec le HCl et non ajustées. L'effet de saturation des polymères semble se faire sentir uniquement à fort dosage pour les courbes de 30 et 40% p/p de zéolite. Il est donc évident que l'ajout d'acide phosphorique a un effet négatif sur la rétention de la zéolite.

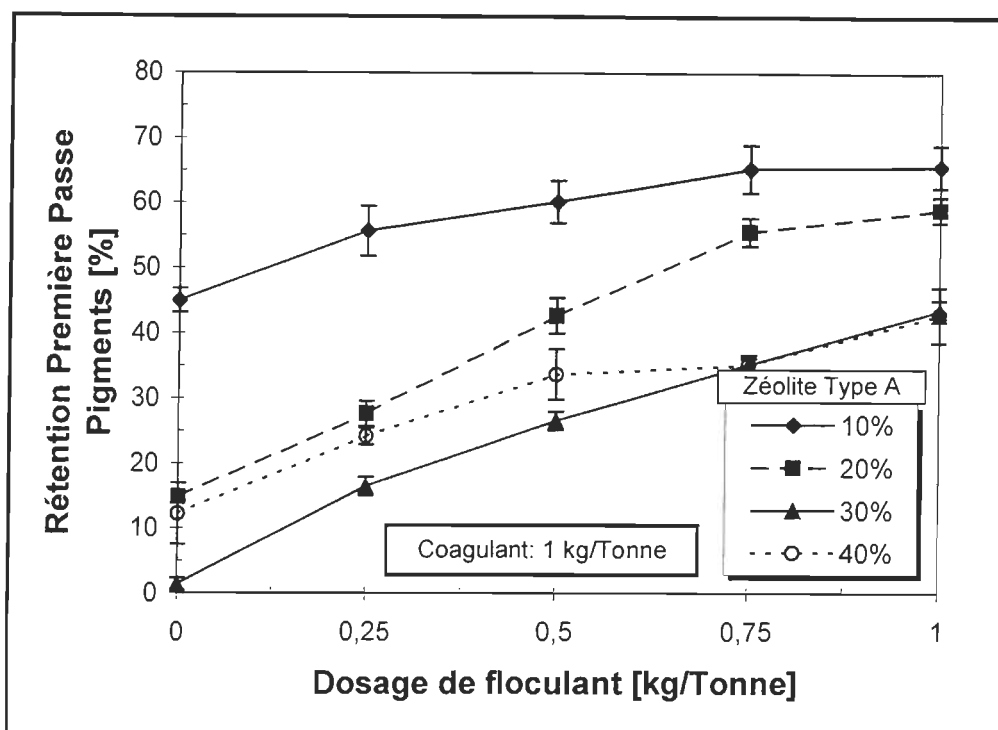


Figure 3.22 Rétention première passe pigment pour une pâte à pH ajusté avec de l'acide phosphorique (polyadmac-PAMC).

Afin de comparer les essais de rétention première passe de la zéolite selon les différents ajouts d'acides, les résultats pour un dosage de 10% p/p ont été synthétisés à la figure 3.23. En étudiant attentivement la figure 3.23, on remarque que la courbe à pH non ajusté est très similaire à la courbe avec ajustement au HCl. La courbe de la pâte ajustée avec l'acide phosphorique est nettement différente des deux autres courbes. Ainsi, l'acide phosphorique a un effet négatif sur la rétention de la zéolite sur la machine à papier. Une première source possible de cet effet négatif est l'interaction entre les ions PO_4^{3-} et le polymère. Les ions se greffent aux groupements fonctionnels du polymère qui, normalement, se lient aux fibres, aux fines et aux pigments. Les ions diminuent donc la densité de charge du polymère qui est un paramètre significatif du mécanisme de rétention. Une deuxième source réside dans les propriétés dispersantes des phosphates (PO_4^{3-}). En effet, la dispersion des phosphates combat la floculation des polymères. La floculation finale est donc la résultante de ce combat et est forcément, plus faible.

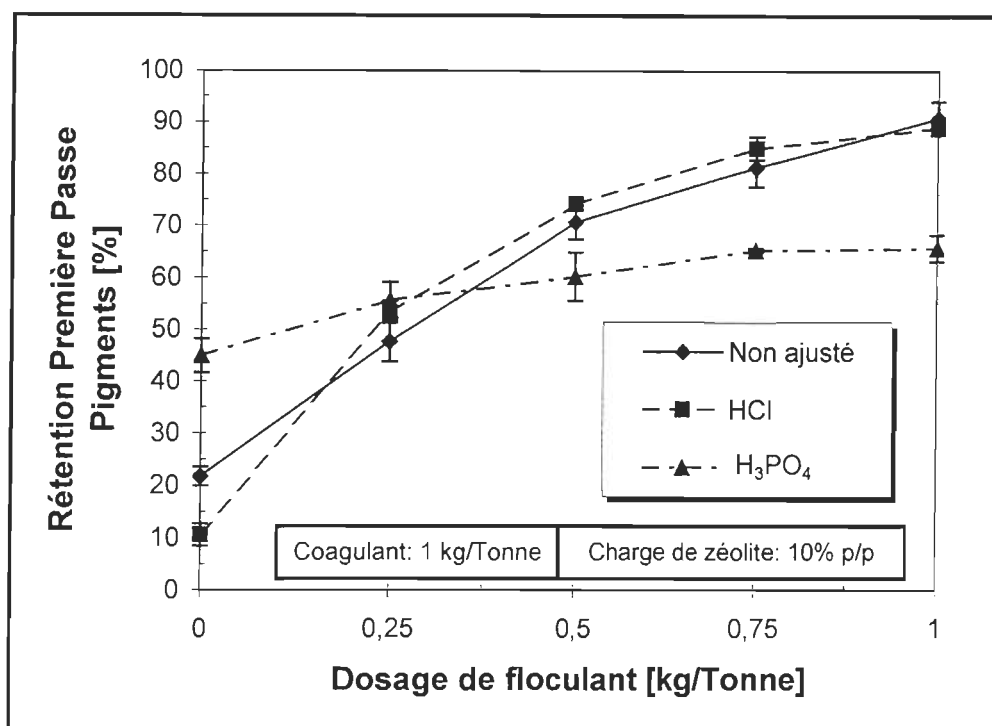


Figure 3.23 Comparaison de la rétention première passe pigment pour une pâte à pH non ajusté, ajustée avec de l'acide phosphorique et ajustée avec de l'acide chlorhydrique (polydadmac-PAMC).

En résumé, l'ajout d'acide chlorhydrique ou non n'a pas d'effet sur la rétention de la zéolite par rapport à une pâte au pH non ajusté. En contrepartie, l'acide phosphorique réagit négativement avec la rétention de la zéolite. Ce résultat nécessite une étude plus poussée car, cet effet négatif pourrait être un frein important à l'application de la zéolite en industrie.

3.6.2 Comparaison de la rétention de la zéolite, du PCC et de la glaise

Dans un premier temps, nous comparerons l'effet d'un programme composé de polydadmac-polyacrylamide cationique sur la rétention de la zéolite, de la glaise et du PCC. Dans un deuxième temps, nous évaluerons deux autres programmes de polymères pour la zéolite et le PCC. La figure 3.24 présente l'effet du dosage sur la rétention des divers pigments pour une charge dans la masse de 10% p/p de pigments.

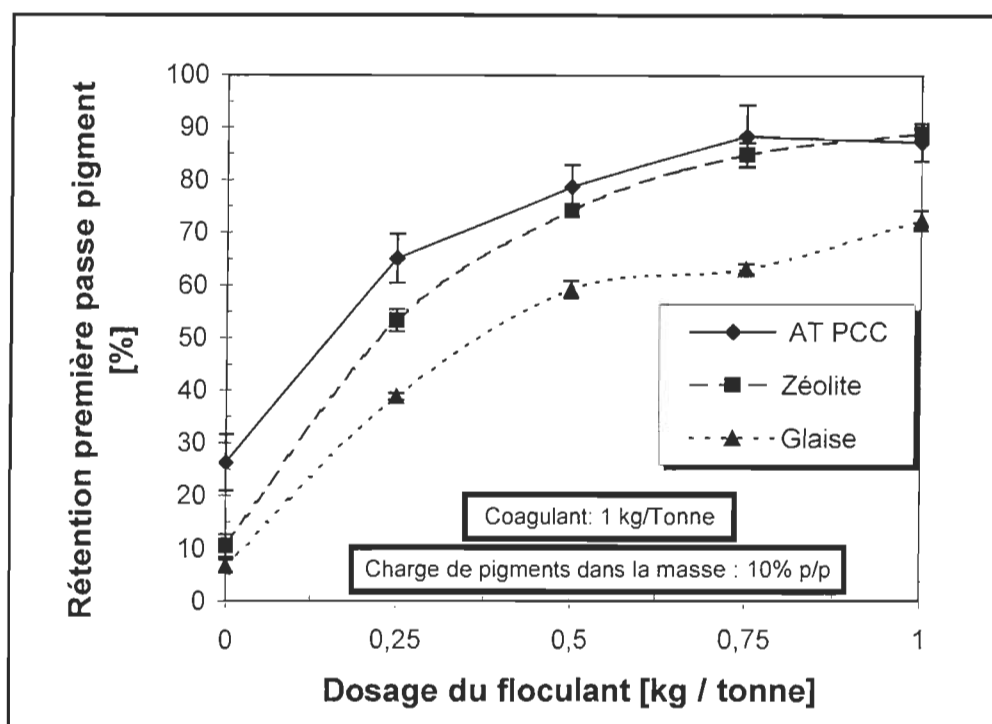


Figure 3.24 Comparaison de la rétention première passe de la zéolite, la glaise et le PCC pour le programme polyadmac-PAMC à 10% p/p de pigments.

Il est évident que la rétention de la zéolite est similaire à la rétention du PCC. Ces deux dernières sont supérieures à celle de la glaise. En effet, la rétention de la glaise est inférieure d'environ 15% à la rétention de la zéolite. La présence d'un agent dispersant dans la suspension de glaise expliquerait cette différence [16]. Normalement, la dimension moyenne supérieure de la glaise (50-70 μm) par rapport aux autres pigments devrait lui conférer un avantage au niveau de la rétention. L'explication de l'impact du dispersant de fabrication semble donc valable.

À fort dosage de floculant, la rétention de la zéolite et du PCC est identique et ce, malgré les écarts-types expérimentaux. Afin de vérifier l'effet de la charge de pigments dans la masse, la même étude a été entreprise mais cette fois, pour 20% p/p de pigments (voir la figure 3.25).

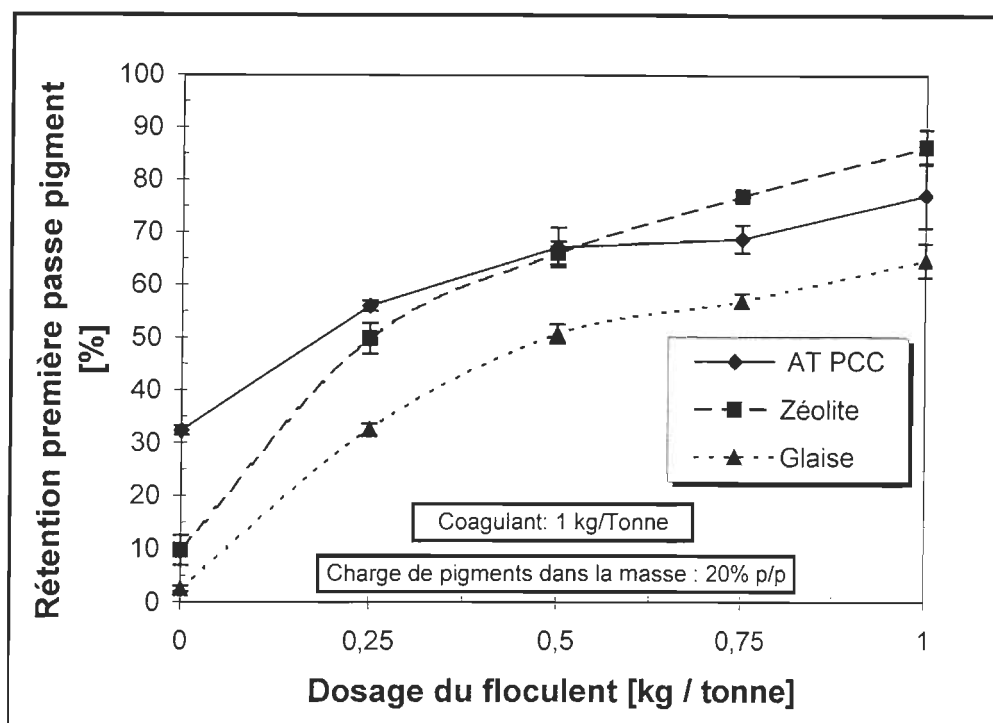


Figure 3.25 Comparaison de la rétention première passe de la zéolite, la glaise et le PCC pour le programme polyadmac-polyacrylamide cationique à 20% p/p de pigment.

En comparant les figures 3.24 et 3.25, on remarque des tendances similaires entre la rétention de la zéolite et le PCC. Encore une fois, la rétention de la glaise est inférieure mais elle suit la même tendance à 10 et 20% p/p. Donc, comme la zéolite est appliquée à un système fonctionnant au PCC, elle entraîne peu ou pas d'ajustement du système polymérique polyadmac-polyacrylamide cationique existant.

La vérification étant faite pour le système polymérique typique polyadmac-polyacrylamide cationique, l'étude portera sur deux autres systèmes commerciaux. Comme la tendance à 10% de charge est identique à la tendance de 20%, nous omettrons les résultats de cette dernière. De plus, nous comparerons simplement le PCC et la zéolite afin de limiter le nombre d'expérimentations. Ce choix est amplement justifié par l'objectif de cette étude. La figure 3.26 présente les courbes de rétention du PCC et de la zéolite pour un programme de rétention polyamine-polyacrylamide cationique.

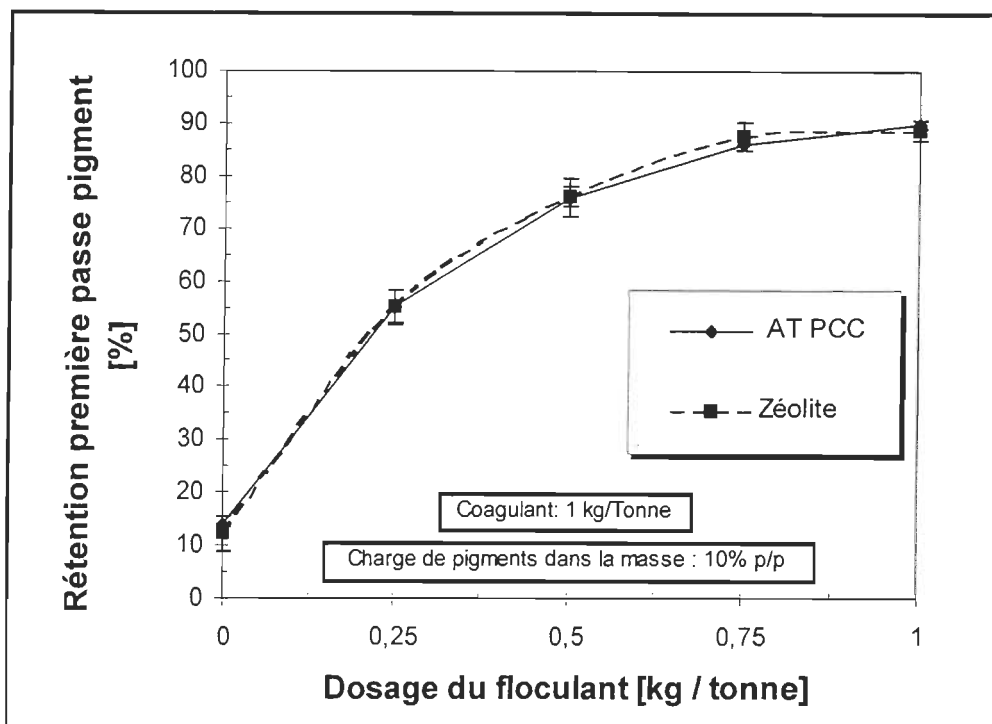


Figure 3.26 Comparaison de la rétention du PCC et de la zéolite pour le programme de polymère polyamine-polyacrylamide cationique à 10% p/p de dosage.

Si on analyse attentivement les résultats de la figure 3.26, on remarque une tendance identique entre la rétention du PCC et de la zéolite. Ce résultat est tout à fait en accord avec les résultats présentés à la figure 3.24. On a donc une rétention première passe de charges de 85% pour le programme polydadmac-PAMC et de 90% pour le programme polyamine-PAMC. L'augmentation de rétention est attribuable à une meilleure neutralisation des sites négatifs des particules de charges minérales, des fines et des fibres par le coagulant de type polyamine par rapport au polydadmac. Le pontage par le flocculant chargé positivement s'en retrouve amélioré par la baisse de charge répulsive (positive), ce qui augmente le degré de floculation et la rétention. Une autre hypothèse est une neutralisation accrue des déchets anioniques présents dans la pâte par le polyamine par rapport au polydadmac qui affectent négativement le pontage du flocculant. Toutefois, en industrie, les deux programmes ont des performances pratiquement identiques. Cette concordance nous indique donc que la méthode est

parfaitement adaptée à la mesure de rétention en fonction des différents programmes de polymères.

Le dernier programme de rétention est considéré comme l'un des meilleurs de l'industrie dans la fabrication de papiers supercalandrés. Ce programme est constitué de trois composantes et a comme réputation d'être très agressif. En effet, les dosages de floculant sont plus faibles que les deux précédents programmes et ce, pour une rétention similaire ou supérieure. Il est constitué d'un coagulant de type polydadmec, d'un mélange d'oxyde de polyéthylène et de polyacrylamide comme floculant et d'une résine phénolique comme additif. La figure 3.27 montre les résultats de rétention du PCC et de la zéolite pour ce programme de polymère à trois composantes.

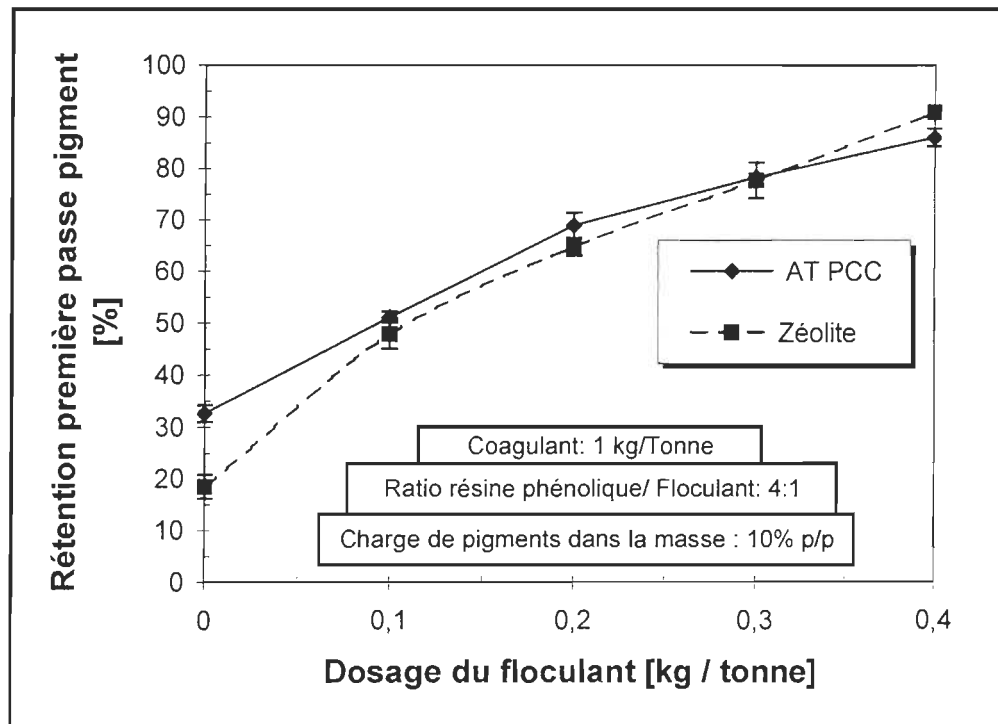


Figure 3.27 Comparaison de la rétention du PCC et de la zéolite pour le programme de polymère polydadmec-Résine phénolique-PEO/PAM à 10% p/p de charge.

On remarque une tendance identique pour la rétention de la zéolite et du PCC. Ainsi, un système de polymères ajusté à l'utilisation du PCC avec ce programme n'aura aucun mal

à s'adapter à la zéolite. Si on considère les valeurs de rétention maximale des figures 3.24, 3.26 et 3.27, on peut classer les programmes de rétention en fonction de leur efficacité. Le programme le moins performant est le polyadmac-polyacrylamide cationique avec une rétention maximale d'environ 85%. Les deux autres programmes arrivent à égalité avec une rétention maximale de 90%.

En conclusion, la rétention de la zéolite est très similaire à la rétention du PCC. Dans notre optique d'utilisation de la zéolite, ce résultat est très encourageant. On n'obtient aucune différence au niveau de la rétention de la zéolite et du PPC pour un remplacement de 100% du PCC par la zéolite. Donc, un procédé au PCC fonctionnant avec un faible dosage de zéolite ressentira encore moins d'impact que notre expérimentation. En effet, un système de rétention existant et conçu pour le PCC pourra s'adapter facilement à l'utilisation de zéolite dans le système.

3.7 Étude du drainage de suspensions fibreuses contenant des charges minérales

Éventuellement, la zéolite sera présente sur la machine à papier. L'étude de rétention de la section 3.6 sera parachevée par une étude de drainage afin de compléter l'évaluation de l'impact de la zéolite sur la fabrication du papier. Dans un premier temps, l'analyse d'une courbe typique déterminera les paramètres importants du drainage d'une suspension fibreuse. Dans un deuxième temps, une description en détail d'un essai typique donnera l'heure juste sur le drainage. Et finalement, une étude comparative du drainage sera effectuée pour des suspensions fibreuses contenant de la zéolite, du PCC et de la glaise.

3.7.1 Caractérisation du drainage d'une suspension fibreuse avec pigments et polymères

En utilisant la méthode développée pour étudier le drainage à la section 2.7.2, les résultats obtenus sont présentés sous forme de courbe. Cette courbe est tout simplement une évolution de la pression absolue en fonction du temps. La figure 3.28 illustre une

courbe typique de drainage ainsi que les différentes zones caractéristiques et d'intérêt. En effet, elle montre la mesure en continu du vide généré par la pompe à vide tout au long du processus de drainage de l'eau blanche à travers le matelas fibreux et de la formation de celui-ci sur la toile de filtration.

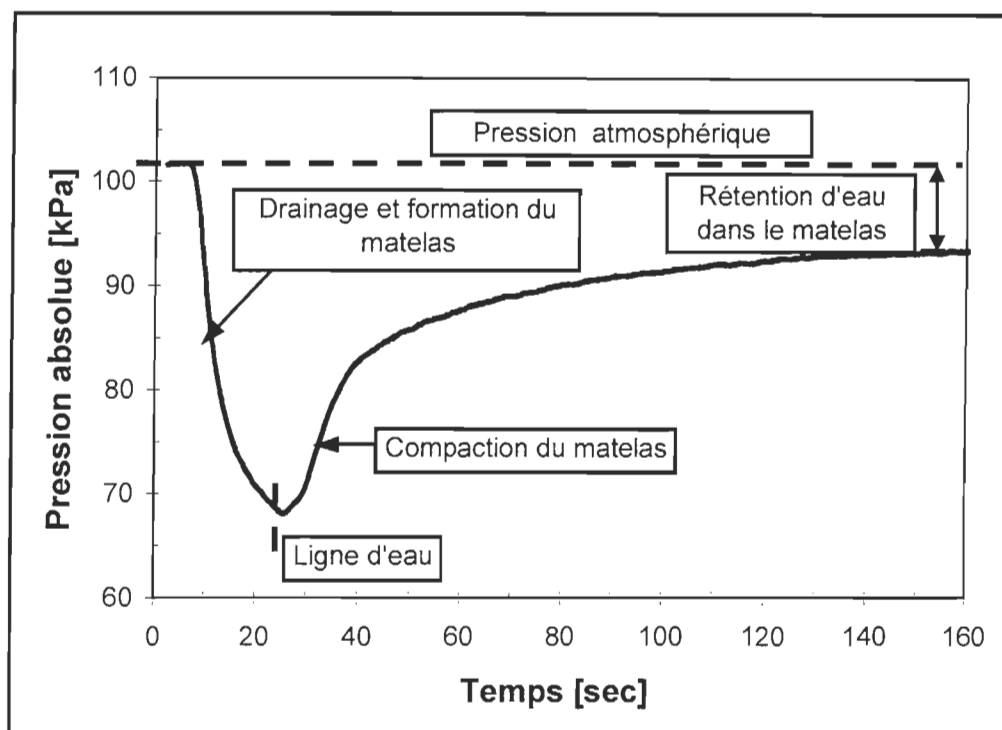


Figure 3.28 Courbe typique de drainage d'une suspension fibreuse

La pression sur les courbes de drainage est la pression absolue en référence à la pression atmosphérique standard de 101,3 kPa. La courbe typique de la figure 3.28 décrit le comportement du vide lors du drainage de l'eau blanche à travers le matelas fibreux et peut être interprétée en fonction du phénomène de drainage actuel sur une machine à papier [28]. La première section de la courbe correspond au drainage de l'eau blanche durant la formation du matelas fibreux sur la toile. Dans cette phase, l'eau blanche s'égoutte continuellement à travers le matelas fibreux en formation par l'action du puissant vide produit par la pompe. Le vide augmente continuellement jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale, soit lorsque le niveau de la suspension atteint la surface du matelas fibreux. Cette phase est associée à la ligne d'eau sur une machine à

papier Fourdrinier. Ensuite, l'étape de consolidation et de compression du matelas fibreux s'amorce. Le vide extrait encore une petite quantité d'eau lors de cette étape mais celui-ci atteint une valeur minimale (inférieure à la pression atmosphérique) à mesure que la résistance à la filtration du matelas augmente. De l'air est également aspiré à travers le matelas ce qui permet de comprimer le matelas et d'extraire une partie de l'eau encore retenue dans le matelas fibreux. Par contre, l'introduction d'air dans le système diminue la capacité de la pompe à vide. Finalement, la différence entre la pression finale mesurée et la pression atmosphérique serait attribuable à la résistance intrinsèque du matelas fibreux formé et serait également fonction de la quantité d'eau résiduelle contenue dans le matelas. À la lumière de ces interprétations, nous serons en mesure d'évaluer le drainage de suspensions fibreuses en terme de formation et compaction du matelas, de résistance intrinsèque et de rapidité de drainage.

Il est clair que les polymères utilisés dans le processus de rétention ont une influence certaine sur le drainage. Pour caractériser cette influence, les essais de drainage seront effectués avec les mêmes dosages que dans le cas des essais de rétention. Un résultat complet du drainage d'un mélange de pâte sera donc composé de six courbes: une courbe de contrôle sans polymères (blanc), une courbe avec coagulant seul, et quatre courbes avec 1 kg/Tonne de coagulant et des dosages de floculants variants de 0,25 à 1 kg/Tonne. Le tableau 2.7 présentait les mêmes dosages mais dans le cadre des essais de rétention.

La figure 3.29 présente un résultat typique d'un essai complet de drainage. Ce résultat indique clairement que l'ajout de polymères de rétention améliore significativement la capacité de drainage des suspensions fibreuses par rapport à l'essai sans produits chimiques (blanc). Les points d'inflexions (points minimums des courbes) obtenus avec les polymères de rétention sont atteints plus rapidement par rapport à celui de la courbe sans addition de polymères, indiquant un égouttement plus rapide de l'eau jusqu'à la formation du matelas fibreux. Par la suite, la perte plus rapide du vide, illustrée par l'augmentation progressive de la pression absolue, indique une plus grande facilité d'extraction de l'eau entrappée entre les fibres durant la consolidation du matelas fibreux.

L'augmentation de la pression est progressive jusqu'à l'atteinte d'un plateau plus ou moins rapproché par rapport à la pression atmosphérique (ligne pointillée).

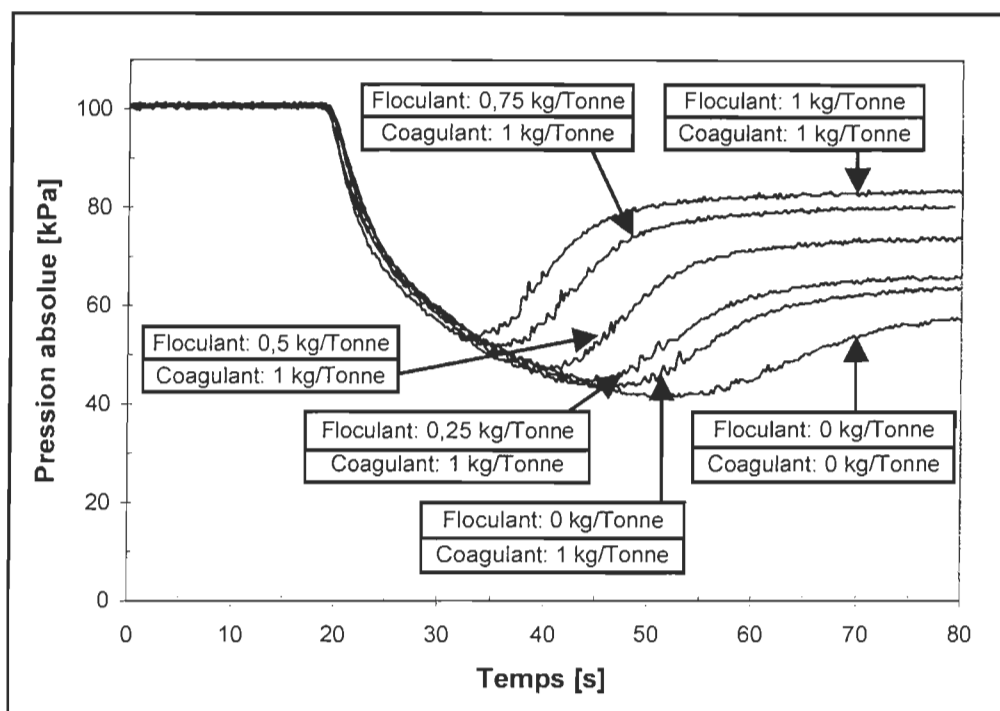


Figure 3.29 Effet du dosage du coagulant et du floculant sur le drainage d'une suspension fibreuse contenant 20% p/p de PCC dans la masse (programme polyadmac-polyacrylamide cationique).

Le niveau final du vide est plus élevé pour les essais avec des agents de rétention par rapport à celui obtenu sans addition de produits chimiques. L'écart entre le plateau final et la pression atmosphérique serait associé à la résistance à la filtration du matelas fibreux. Il est bien évident qu'une addition plus importante de polymères améliorera la capacité de drainage. En effet, comme le floculant flocule les particules de faibles tailles en particules plus grosse, l'eau a plus d'espace pour s'infiltrer entre les particules, d'où une baisse de résistance du drainage et une augmentation de sa capacité.

Pour chaque essai de drainage, on obtient cet ensemble de courbes. Pour une question de visibilité des résultats, l'étude de drainage portera uniquement sur le dosage maximal en comparaison avec un essai de contrôle (blanc) de la pâte. Le choix du dosage maximal

est tout simplement fondé sur la connaissance de l'amélioration maximale de la capacité de drainage par les polymères. Ainsi, une augmentation de capacité à dosage maximal se retrouvera à des dosages intermédiaires mais à plus faible échelle.

3.7.2 Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant de la zéolite, du PCC ou de la glaise.

L'étude de drainage s'effectue sur des suspensions fibreuses contenant de la zéolite, du PCC ou de la glaise et ce, pour les trois programmes typiques déjà utilisés dans les essais de rétention. Toutefois, dans le but de limiter le nombre d'expérimentations et d'essais, une comparaison de la performance des différents programmes de polymères s'avéra nécessaire. La figure 3.30 présente les résultats comparatifs.

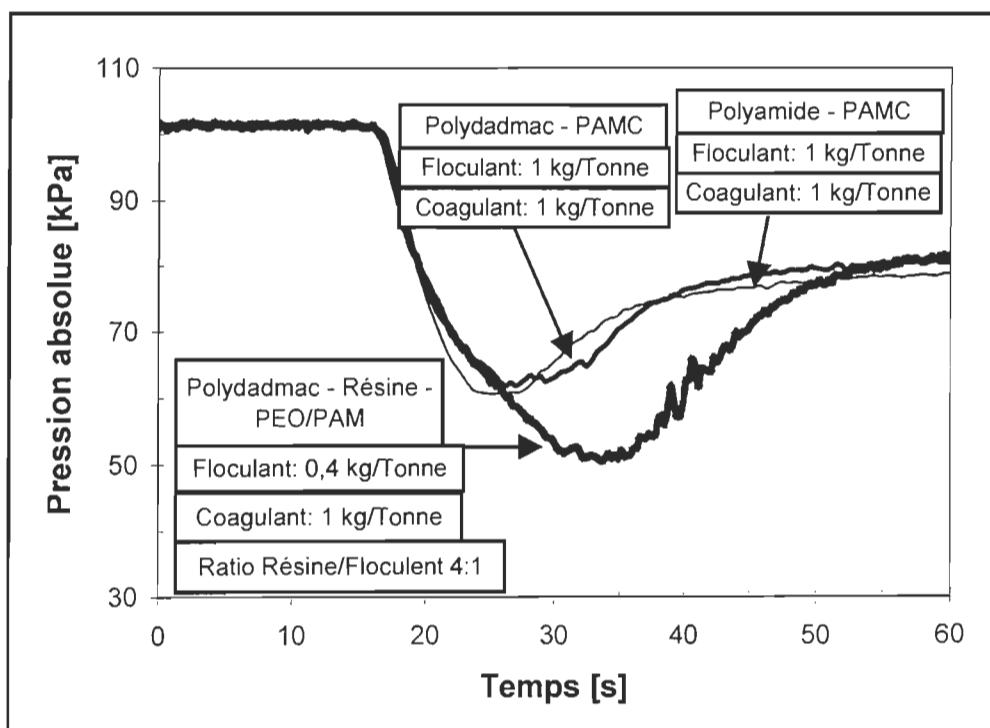


Figure 3.30 Effet des divers programmes de polymères sur le drainage d'une suspension fibreuse contenant 10% p/p de PCC.

En analysant la figure 3.30, l'effet du programme polyadmac-polyacrylamide et polyamine-polyacrylamide sur le drainage est très similaire. On peut donc espérer que

l'efficacité de la neutralisation de charge par le polyadmac et le polyamine est équivalente. Toutefois, une réaction très différente sur le drainage est observée pour le programme polyadmac-résine-PEO/PAM. Il est donc inutile de répéter le deux premiers programmes. Ainsi, nous nous concentrerons donc sur les programmes polyadmac-polyacrylamide et polyadmac-résine-PEO/PAM.

L'étude du drainage de suspensions fibreuses contenant de la zéolite, du PCC ou de la glaise à 10 et 20% p/p de dosage de pigments pour le programme polyadmac-polyacrylamide cationique est présentée aux figures 3.31 et 3.32.

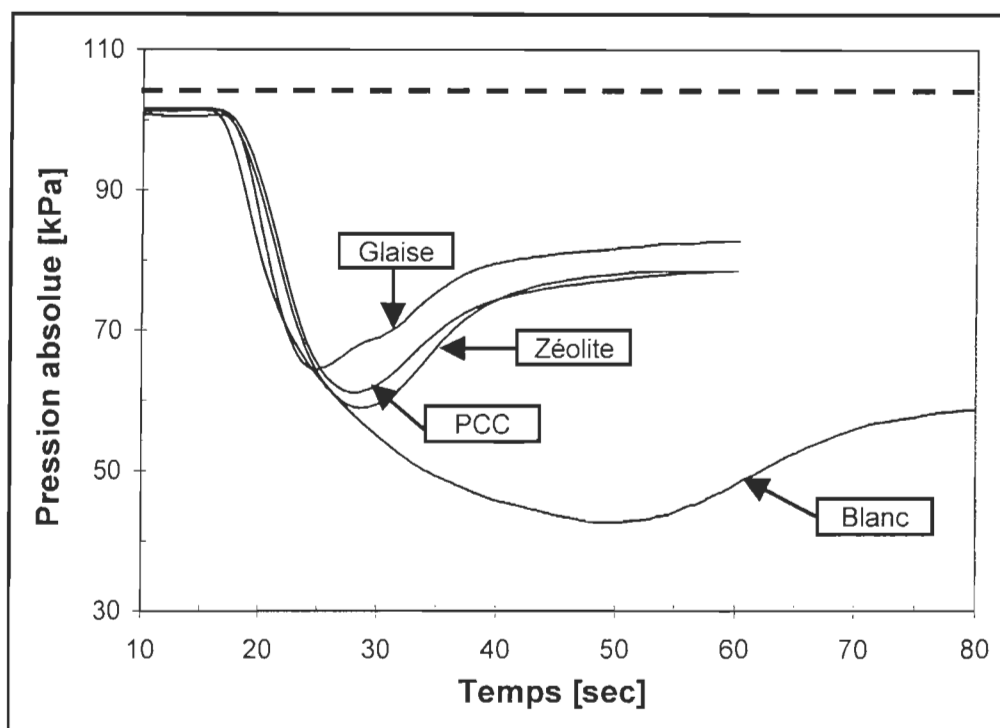


Figure 3.31 Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 10% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polyadmac-polyacrylamide cationique.

Les résultats présentés à la figure 3.31, nous montre que l'effet du programme de polymères sur le drainage de la zéolite et du PCC est semblable. Le comportement de la glaise et du blanc est nettement différent. En effet, la position du point d'inflexion minimal de la courbe du blanc nous indique que le drainage est lent et difficile. Tandis

que celui de la glaise nous indique qu'il est rapide et plus facile que pour une pâte sans agent de drainage. L'augmentation de drainage de la glaise s'explique par sa plus forte taille que celle des autres pigments. Ainsi, la glaise forme des floccs plus rapidement, augmentant du même coup la capacité de drainage. Pour 10% p/p de charge et le système de rétention polydadmec-polyacrylamide, le drainage de la zéolite et du PCC est très similaire. La figure 3.32 présente les résultats de drainage de suspension contenant 20% p/p de solides.

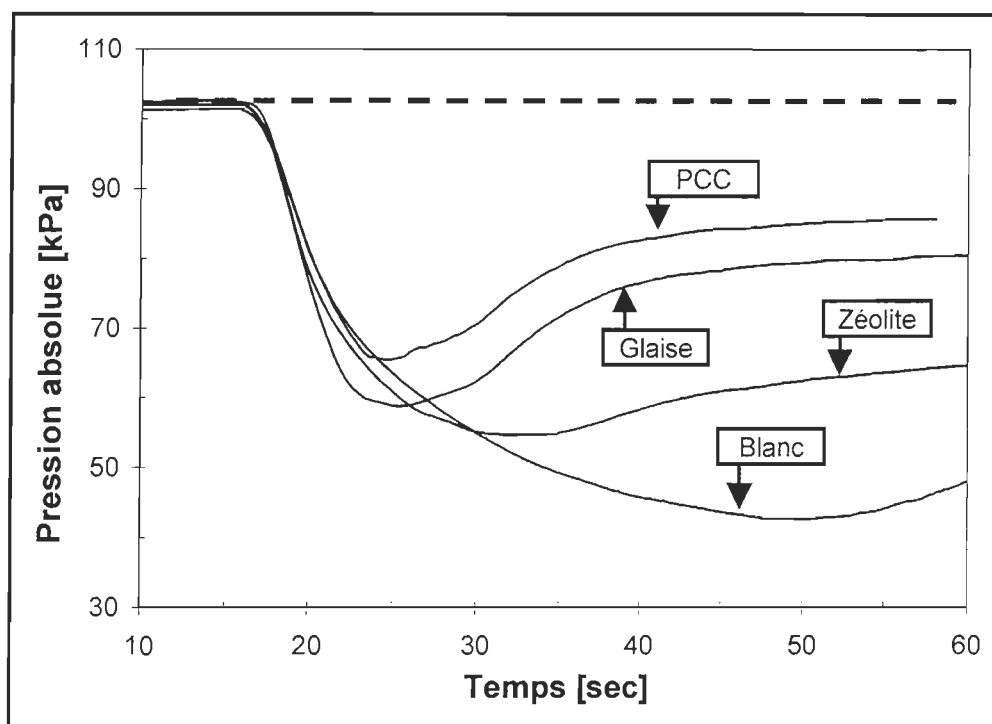


Figure 3.32 Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 20% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polydadmec-polyacrylamide cationique.

On remarque sur cette figure une forte différence entre les courbes. Une partie de cette différence est attribuable à l'erreur expérimentale et l'erreur de répétitivité. Pour de faibles dosages de coagulant, on obtient une répétitivité d'environ 15% et d'environ 5% sur les forts dosages. L'autre partie correspond à l'écart réel entre les différentes courbes. Si on compare les capacités de drainage, le PCC semble maintenant former des floccs

plus gros que la glaise. Ce phénomène peut s'expliquer par la forme du pigment. Le PCC possède une structure en rosette tandis que la glaise, une structure lamellaire. Une structure en rosette permet la création d'un réseau plus volumineux que la glaise. Une hypothèse expliquant la faible performance de la zéolite dans ces essais est sa surface spécifique. Pour le même dosage de coagulant, la neutralisation de surface de la zéolite sera moins importante que dans le cas de la glaise ou du PCC. En effet, la zéolite possède une certaine charge spécifique qui varie en fonction du pH, ce qui peut influencer l'absorption du polymère. Ainsi, la conclusion tirée lors de l'analyse de la figure 3.31 n'est pas vérifiée par les résultats de la figure 3.32. Cette différence de conclusion peut provenir d'un changement de comportement des pigments à forte charge dans la masse. Chacun des pigments possèdent une habilité propre à former des réseaux. Un impact de cette caractéristique peut se refléter sur la capacité de drainage.

Si nous reprenons l'étude avec le programme de polymères polyadmac-Résine-PEO/PAM. La figure 3.33 nous illustre les courbes de dosage maximum pour une suspension de pâte contenant 10% p/p de charge.

Les courbes de drainage sont très similaire aux courbes présentés à la figure 3.31. En effet, les suspensions contenant de la glaise s'égouttent plus rapidement et possèdent la plus faible quantité d'eau résiduelle en comparaison des suspensions contenant du PCC ou de la zéolite. Cette augmentation des propriétés de drainage est explicable par une plus faible rétention première passe de la glaise. La suspension contenant du PCC draine aussi rapidement qu'une suspension avec glaise et possède une quantité d'eau résiduelle équivalente. Les suspensions avec zéolite se drainent comme les suspensions avec PCC mais possèdent une quantité d'eau résiduelle plus importante.

On peut donc conclure, pour ce programme de rétention (polyadmac-Résine phénolique-PEO/PAM), qu'une addition complète de zéolite ne changera pas la vitesse de drainage mais augmentera légèrement la quantité d'eau résiduelle dans la feuille de papier.

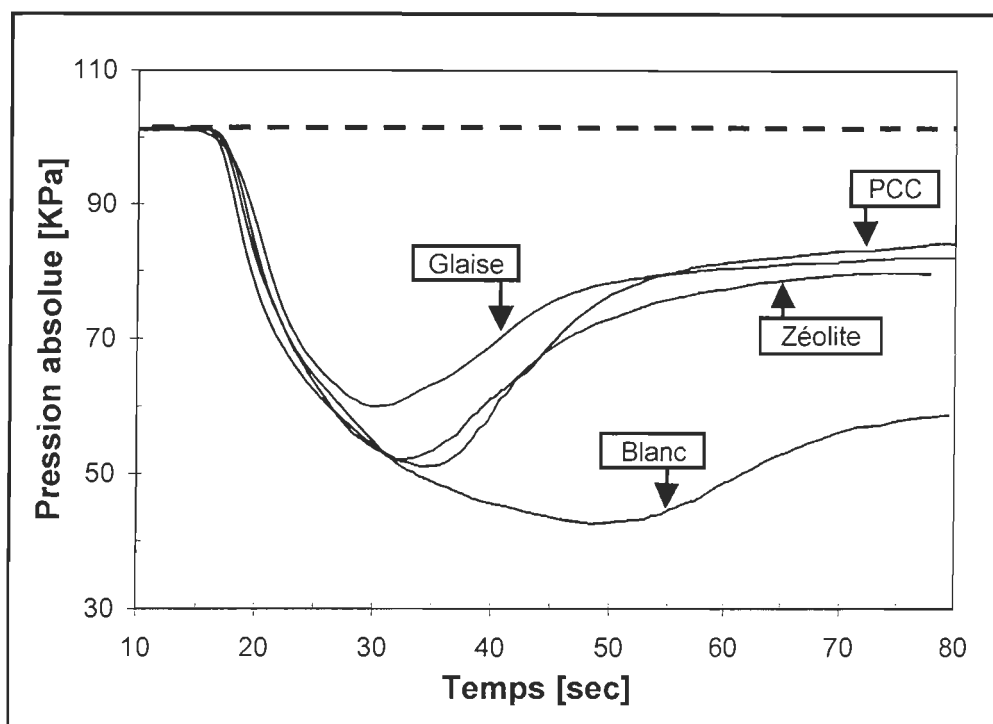


Figure 3.33 Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 10% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polyadmac-Résine phénolique-PEO/PAM.

La figure 3.34 montre les résultats d'un essai analogue au précédent mais avec une charge de pigments de 20% p/p. On remarque la forte diminution du drainage pour les suspensions avec glaise. Effectivement, la glaise présentait le meilleur comportement de drainage à la figure 3.33 et s'avère maintenant bon dernier. Le PCC est donc le pigment qui offre le meilleur comportement de drainage d'une suspension fibreuse avec ce programme de polymère et ce taux de charge. Il est évident que le PCC forme une synergie avec le polymère pour des dosages de 20% de charge. La zéolite est comparable à la glaise, en dernière position. Ainsi, un ajout de 20% p/p de zéolite avec le programme polyadmac-Résine phénolique-PEO/PAM provoquera une baisse du drainage au même niveau qu'une suspension avec glaise. Ce comportement est identique à la figure 3.32 qui contenait lui aussi, 20% de charge.

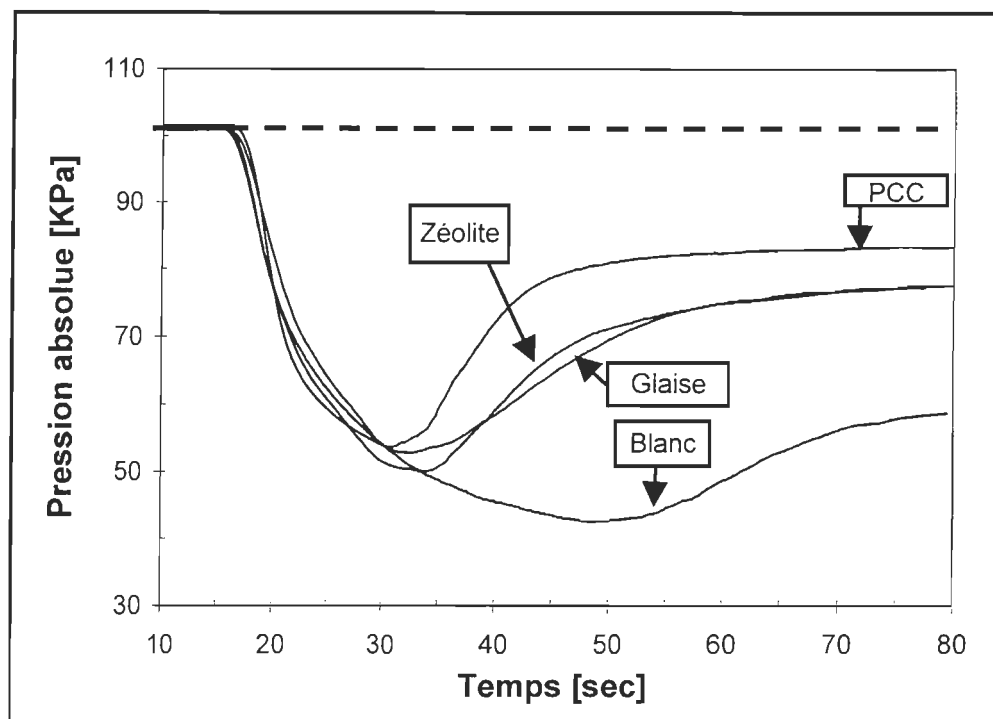


Figure 3.34 Comparaison du drainage de suspensions fibreuses contenant 20% p/p de glaise, de PCC ou de zéolite pour le programme polyadmac-Résine phénolique-PEO/PAM.

Suite à nos expérimentations sur le drainage, l'ajout de 10% p/p n'a pas apporté de changement majeur du comportement de drainage de suspensions contenant de la zéolite par rapport aux suspensions contenant du PCC. L'ajout de 20% p/p de zéolite à des suspensions semble toutefois avoir un effet très négatif sur le drainage.

Dans la situation industrielle visée, il semble donc évident que l'ajout de zéolite à titre d'additif, provoquera aucun changement sur le profil de drainage d'une machine à papier fonctionnant déjà avec du PCC et ce, pour une rétention première passe similaire. Cette situation est plus que souhaitable afin de promouvoir le projet aux yeux des papetiers.

3.8 Étude des propriétés physiques et optiques de papier avec glaise, zéolite et PCC comme pigment de charge

L'étude des propriétés physiques et optiques de feuilles contenant de la zéolite est la dernière étape de cette vaste étude préliminaire. En effet, il faut vérifier l'effet de l'addition de zéolite sur ces différentes propriétés. Comme l'étude porte sur un grade de papier supercalandré, il faut reproduire en laboratoire les mêmes conditions de fabrication qu'en industrie. La fabrication de feuille dans une formette standard British ne simule pas exactement la feuille de papier obtenue par fabrication industrielle. Afin de minimiser les différences, les feuilles de formette doivent être calandrées sous des conditions de laboratoires simulant les conditions de l'industrie. Donc, la recherche des conditions de calandrage de laboratoires correspondant aux conditions de l'industrie sera essentielle et primordiale. Ensuite, une étude comparative entre des feuilles contenant de la glaise et du PCC fera la lumière sur le choix de plusieurs industries de convertir leur système à la glaise existant par un système au PCC. La prochaine étape consiste à comparer les feuilles avec PCC et zéolite au niveau des propriétés optiques, la réponse au calandrage et les propriétés physiques. L'étape ultime est d'évaluer les différentes propriétés optiques et physiques du papier en fonction de la charge en zéolite. Les propriétés avec zéolite ont été comparées avec celles avec glaise, bien connue dans l'industrie des papiers supercalandrés.

3.8.1 Essais de conditions de calandrage de feuilles contenant de la glaise

Comme mentionné précédemment, la recherche des conditions de calandrage en laboratoire correspondant aux résultats obtenus en industrie, est primordial. Afin de vérifier nos conditions, la fabrication de feuille contenant 11% p/p de glaise dans la feuille a été accomplie. Les principales variables du calandrage en laboratoire sont la température de calandrage, la pression de la pince et la configuration des rouleaux. Dans notre situation, la calandre décrite à la section 2.8.1.4 permet deux configurations de rouleaux. Une passe entre les deux rouleaux de métal et une autre entre un rouleau recouvert (mou) et un rouleau de métal (dur). Le choix d'une passe dur-mou a reposé sur

la qualité des feuilles finales. En effet, dans la configuration dur-dur, les feuilles ressortaient plissées. Ce phénomène ne se reproduisait pas lors de la configuration dur-mou.

Afin de déterminer la température et la pression des rouleaux, la connaissance de données provenant de l'industrie était nécessaire. Une usine de l'est du Canada, Kruger Trois-Rivières, nous a gracieusement fourni la fiche technique d'un grade de papier s'apparentant au grade SCB de cette étude. Ainsi, selon cette source, un lustre final entre 30 et 35% est acceptable pour ce grade de papier. Le tableau 3.2 résume les résultats finaux de cette partie de l'étude.

Tableau 3.2 Conditions de calandrage des feuilles de formette British

Conditions	Valeurs
Vitesse de rotation	0,135 m/s
Pression entre les rouleaux	52,5 kN/m
Température des rouleaux	66 °C
Nombre de passes	4
Configuration de la pince	Rouleau dur-Rouleau mou
Lustre de l'industrie	30 – 35%
Lustre final de feuilles	31,8

Ainsi, les feuilles seront calandrées selon les conditions du tableau 3.2, en unités métriques, ou du tableau 2.15, en unités anglaises.

3.8.2 Étude comparative des propriétés physiques et optiques de feuilles contenant de la glaise

Les propriétés optiques supérieures du PCC ainsi que son coût relatif par rapport à la glaise amènent un bon nombre d'usines à utiliser le PCC dans une stratégie de fabrication en milieu neutre. Le tableau 3.3 présente les résultats de tests physiques et

optiques sur des feuilles contenant de la glaise et du PCC fabriquées en laboratoire selon les conditions déjà présentées à la section 2.8.

Tableau 3.3 Propriétés physiques et optiques de feuilles de laboratoire calandrées contenant de la glaise et du PCC.

Propriétés	Glaise	PCC
Blancheur ISO [%]	64,2	65,0
Opacité ISO [%]	92,3	96,3
Lustre à 75° [%]	31,8	25,6
Rugosité PPS [μm]	1,8	1,7
Porosité PPS [ml/min]	66,8	91,0
Longueur de rupture [km]	3,68	3,51
Indice de déchirure (mN . m ² /g)	7,31	6,73
Indice d'éclatement (kPa m ² /g)	2,48	1,90

Le passage d'un système à la glaise pour un système au PCC est principalement fondé sur l'augmentation des propriétés optiques des feuilles. Cette augmentation est démontrée au tableau 3.3. Une augmentation de blancheur ISO de 0,8% et d'opacité de 4% est observable et surtout considérable pour des papiers supercalandrés. Toutefois, les gains en blancheur et en opacité sont aussi associés à une légère baisse de propriétés physiques et de lustre. Un ajustement de l'étape de calandrage permet de contrer facilement cette baisse au profit de l'augmentation des propriétés optiques.

3.8.3 Étude des propriétés physiques et optiques de feuilles contenant de la zéolite et du PCC

L'incorporation de zéolite dans le procédé de fabrication de papier supercalandré en milieu neutre influence les propriétés finales du papier. Afin de caractériser ces changements, une étude avec 11% p/p de zéolite dans la feuille est utile. Il faut se rappeler que la zéolite sera ajoutée à titre d'additif dans le système. Or, une étude à

11% p/p de zéolite nous donne une bonne appréciation de l'impact de la zéolite sur les propriétés finales du papier. Les feuilles ont été fabriquées selon la méthode décrite à la section 2.8.1. La figure 3.35 illustre la blancheur et l'opacité de feuilles contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

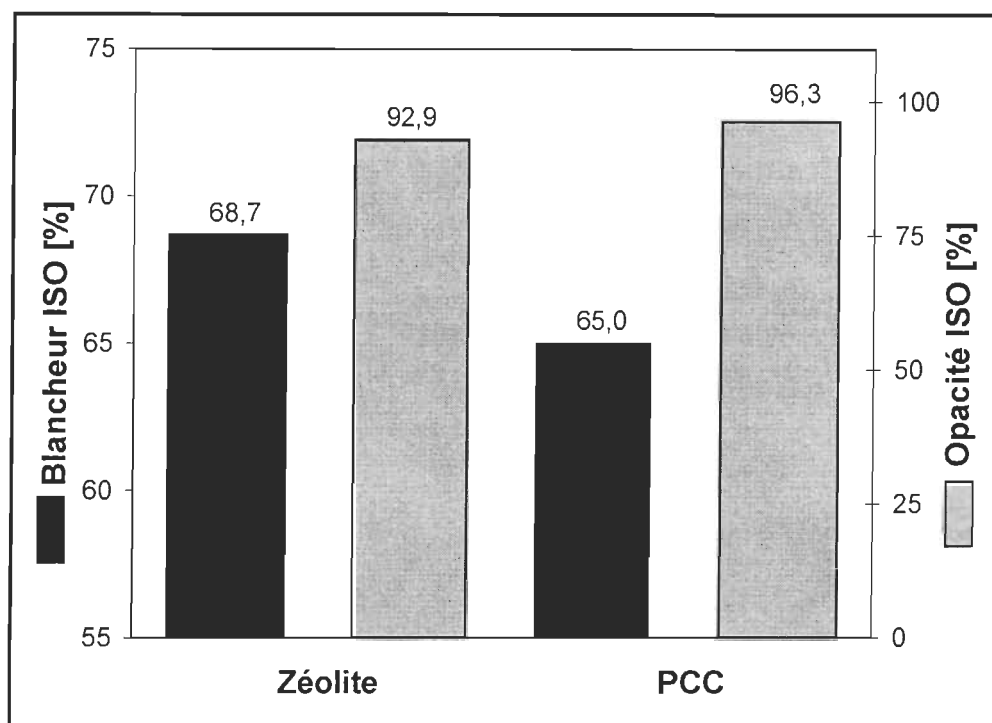


Figure 3.35 Comparaison de la blancheur et de l'opacité de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

En analysant les résultats présentés à la figure 3.35, on peut constater que l'addition de zéolite provoque une augmentation considérable de 3,7% de la blancheur par rapport au PCC. Cette augmentation de blancheur est une conséquence directe de la blancheur caractéristique du pigment de zéolite. Une faible diminution d'opacité est aussi observable. Habituellement, il est bien connu qu'une augmentation de la blancheur est toujours accompagnée d'une diminution d'opacité. Cet essai ne fait pas exception à la règle et suit la théorie. Malgré ce fait, la légère perte d'opacité est plutôt attribuable aux différentes propriétés de surface des deux pigments.

L'impact de ces deux pigments sur le lustre des feuilles calandrées est présentée à la figure 3.36.

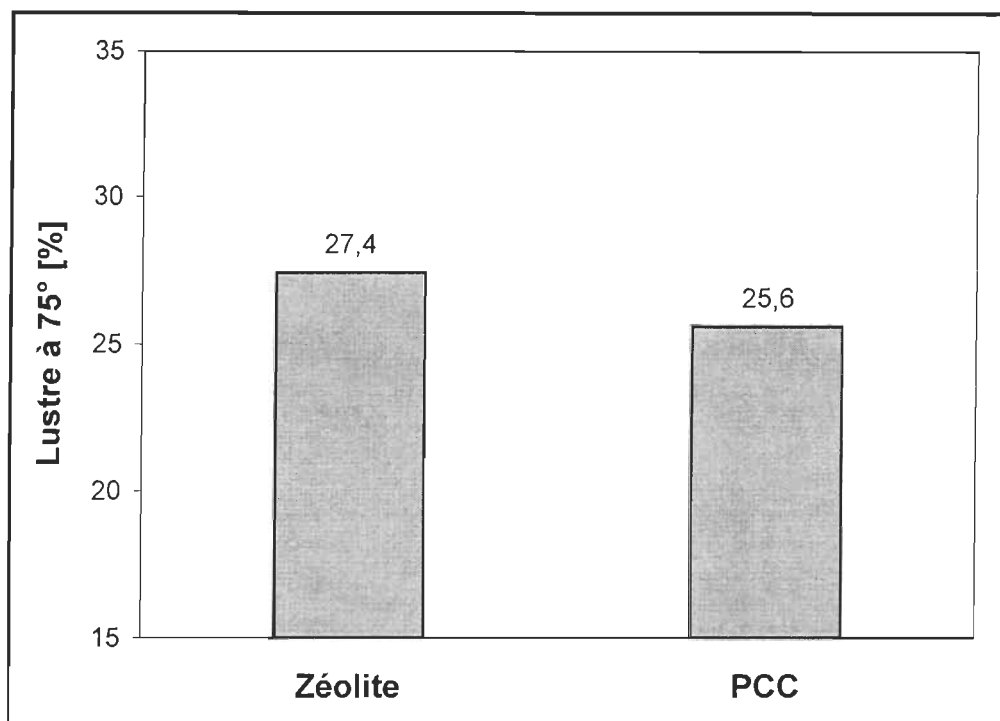


Figure 3.36 Comparaison du lustre à 75° des feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

Les résultats indiquent que des feuilles avec zéolite possèdent plus de lustre que des feuilles avec PCC. Ceci nous amène à croire que la zéolite est plus facilement écrasable que le PCC. Cette propriété de la zéolite est très intéressante dans le cadre de son utilisation dans des grades de papiers supercalandrés. Afin de caractériser davantage le calandrage, la figure 3.37 présente la rugosité PPS et la porosité PPS de feuilles contenant de la zéolite ou du PCC.

On constate que la rugosité est pratiquement la même pour les deux pigments et ce, même si les particules de zéolite sont du double de taille. Ainsi, la zéolite est plus facilement déformable que le PCC. La porosité plus élevée des feuilles avec zéolite est directement fonction de la taille des particules de zéolites. Comme la zéolite est plus

grosse que le PCC, la structure d'une feuille demeurera plus ouverte qu'avec un petit pigment.

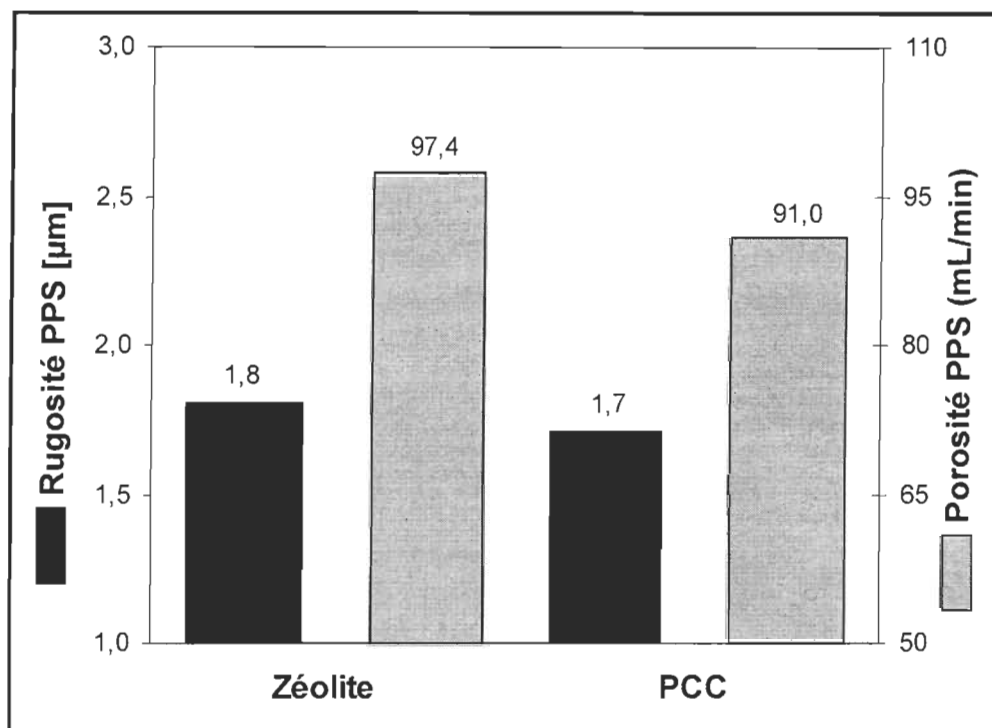


Figure 3.37 Comparaison de la rugosité et de la porosité PPS de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

En effet, le petit pigment aura une tendance à colmater les interstices et à diminuer le passage de l'air qui se traduit par une diminution de la porosité PPS. Cette augmentation de porosité peut toutefois se traduire par une consommation accrue d'encre lors de l'impression. Ce paramètre reste à approfondir et devra faire l'objet d'une étude ultérieure.

Dans le cas des propriétés physiques, les résultats présentés à la figure 3.38 compare la longueur de rupture et l'indice de déchirure des deux types de pigment. On remarque une baisse des propriétés physiques pour les feuilles contenant de la zéolite par rapport aux feuilles avec PCC. Il est bien connu que l'addition de charges minérales dans la masse diminue les propriétés physiques des feuilles [29].

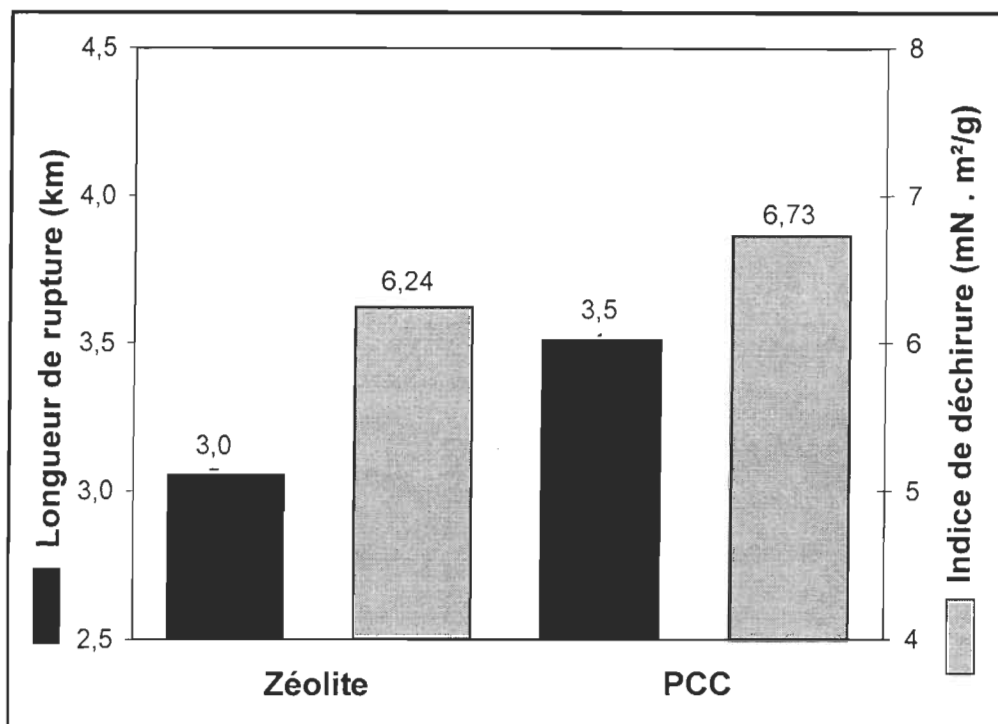


Figure 3.38 Comparaison de la longueur de rupture et de l'indice de déchirure de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

En effet, les charges minérales interfèrent avec les liens fibres à fibres qui confèrent la majorité de la force du papier. Il semble donc que les caractéristiques morphologiques de la zéolite aient un effet plus néfaste que celle du PCC. Il ne faut pas perdre de vue que cette étude est préliminaire et est valable pour des feuilles contenant 11% p/p de zéolite dans la feuille. Rappelons que cette situation est loin d'être la solution d'application envisageable en industrie mais bien qu'on appliquera plutôt la zéolite à titre d'additif.

La figure 3.39 présente la dernière propriété physique, l'indice d'éclatement. On remarque que l'indice d'éclatement de feuilles avec zéolite est plus élevé que celui de feuilles avec PCC. Cette augmentation de l'indice d'éclatement qui est fonction des liens fibre-fibre par l'ajout de zéolite est un effet inattendu. Il semble que la morphologie de la zéolite confère une certaine résistance physique à la déchirure par éclatement du réseau fibreux que ne possède pas le PCC.

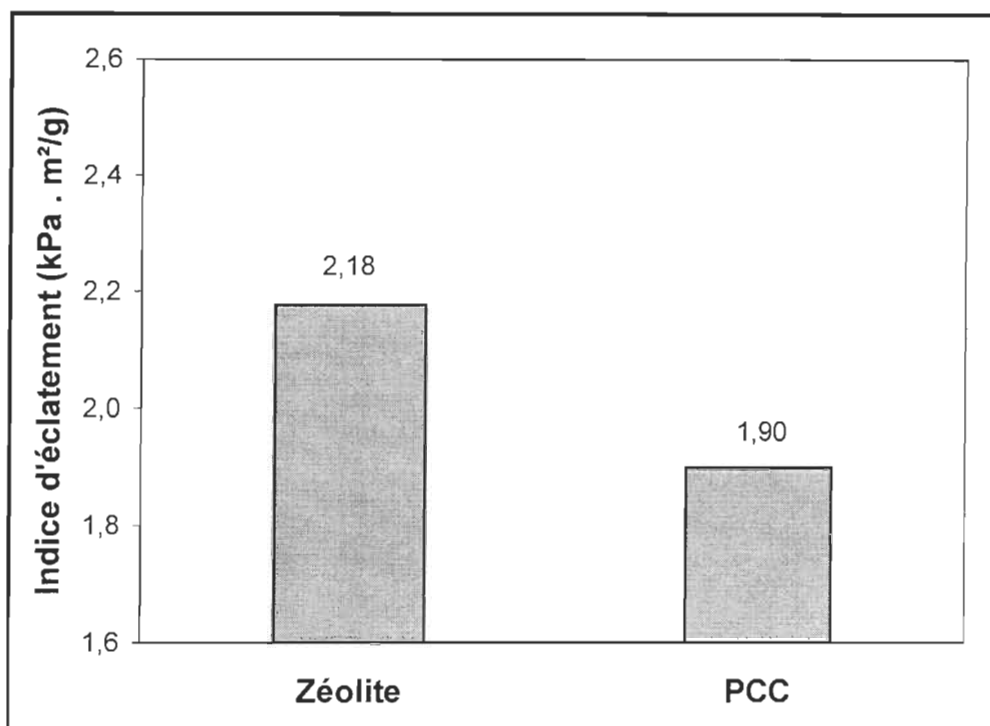


Figure 3.39 Comparaison de l'indice d'éclatement de feuilles calandrées contenant 11% p/p de PCC ou de zéolite.

En conclusion, l'incorporation de la zéolite dans la masse améliore sensiblement la blancheur du papier comparativement au PCC mais diminue légèrement l'opacité finale de la feuille. L'aptitude au calandrage des feuilles contenant de la zéolite est relativement similaire à celle avec du PCC. Au mieux, la zéolite améliorera légèrement la réponse au calandrage. La longueur de rupture et l'indice de déchirure sont légèrement inférieurs alors que l'indice d'éclatement est supérieur. Donc, l'ajout de zéolite diminue les propriétés physiques influencées par les liens fibre-fibre.

3.8.4 Étude comparative de la perte de propriétés physiques en fonction de la charge en pigment entre la glaise et la zéolite

Le but de cette étude est de caractériser la perte de propriétés physiques en fonction de la quantité de zéolite ajoutée dans la feuille. Les résultats seront comparés avec des résultats de feuilles contenant un pigment bien connu, la glaise. Il faut rappeler que les

feuilles de formettes sont fabriquées à l'aide d'agent de rétention comme décrit dans la section 2.8.1. Ainsi, il est essentiel de savoir la quantité de pigment à ajouter dans la masse pour obtenir une quantité désirée dans la feuille. La figure 3.40 illustre la quantité de pigment à ajouter dans la masse pour obtenir différentes quantités dans la feuille. Avec l'aide de ces courbes, nous pourrions effectuer la fabrication de feuilles avec polymère en fonction de la quantité de pigments dans la feuille voulue et ensuite, effectuer les tests physiques et optiques sur ces séries de feuilles.

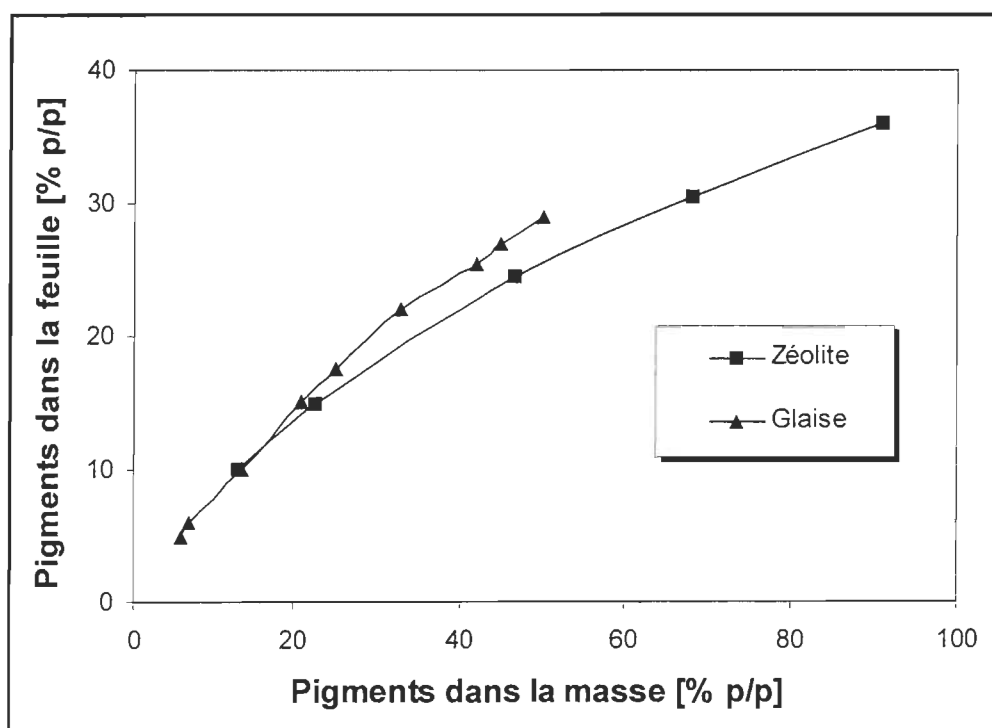


Figure 3.40 Quantité de pigments dans la feuille en fonction de la quantité ajoutée dans la masse pour la zéolite et la glaise.

Maintenant que nous connaissons la quantité de pigments à ajouter dans la masse pour obtenir une quantité donnée dans la feuille, la fabrication des séries à 0, 10, 20 et 30% p/p est possible. Après la fabrication, nous obtiendrons une série de feuilles contenant 10, 20 et 30% p/p de glaise et une autre contenant 10, 20 et 30% p/p de zéolite. Une série contenant aucun pigment servira de référence pour les comparaisons. Donc, les propriétés optiques et physiques seront mesurées sur ces séries. La figure 3.41 exprime

les résultats de la variation de la blancheur ISO en fonction de la quantité de pigments dans la feuille.

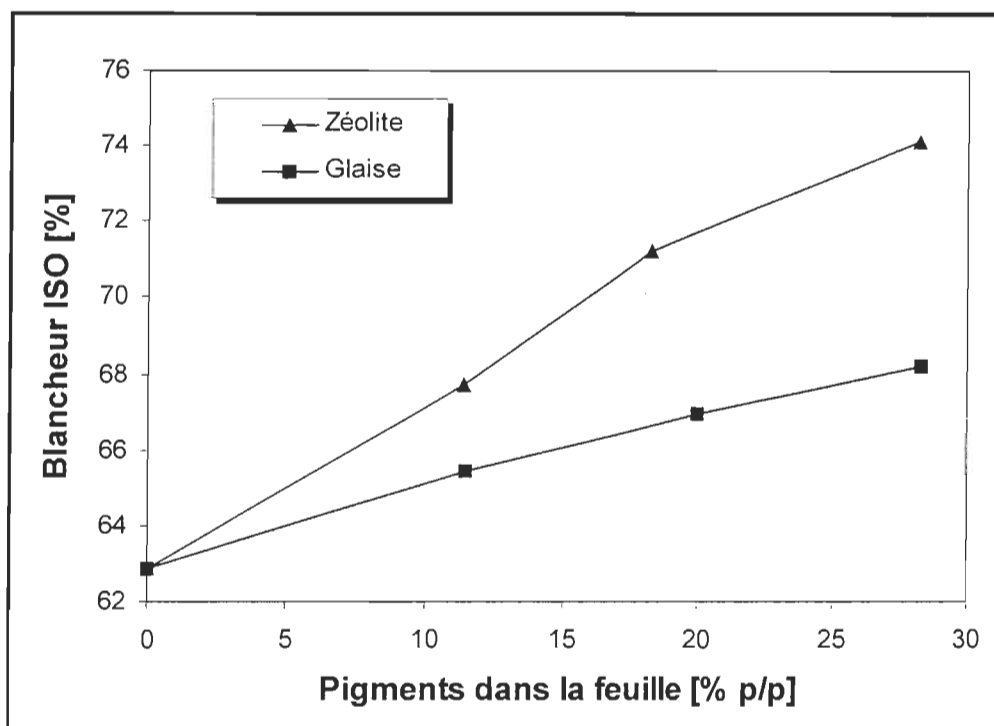


Figure 3.41 Blancheur ISO de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

Selon les résultats exprimés à la figure 3.41, on remarque une forte tendance linéaire, pour les deux pigments, entre la blancheur et les pigments dans la feuille. Cette augmentation est normale car les pigments sont plus blancs que la fibre. Ainsi, plus on ajoute de pigments, plus la blancheur finale de la feuille est élevée. On remarque aussi que l'augmentation est plus importante dans le cas de la zéolite que dans le cas de la glaise. Cette augmentation supplémentaire est directement liée à la blancheur intrinsèque du pigment. En effet, la blancheur de la zéolite est beaucoup plus importante que la blancheur de la glaise. Maintenant, vérifions l'évolution de l'opacité avec l'aide de la figure 3.42.

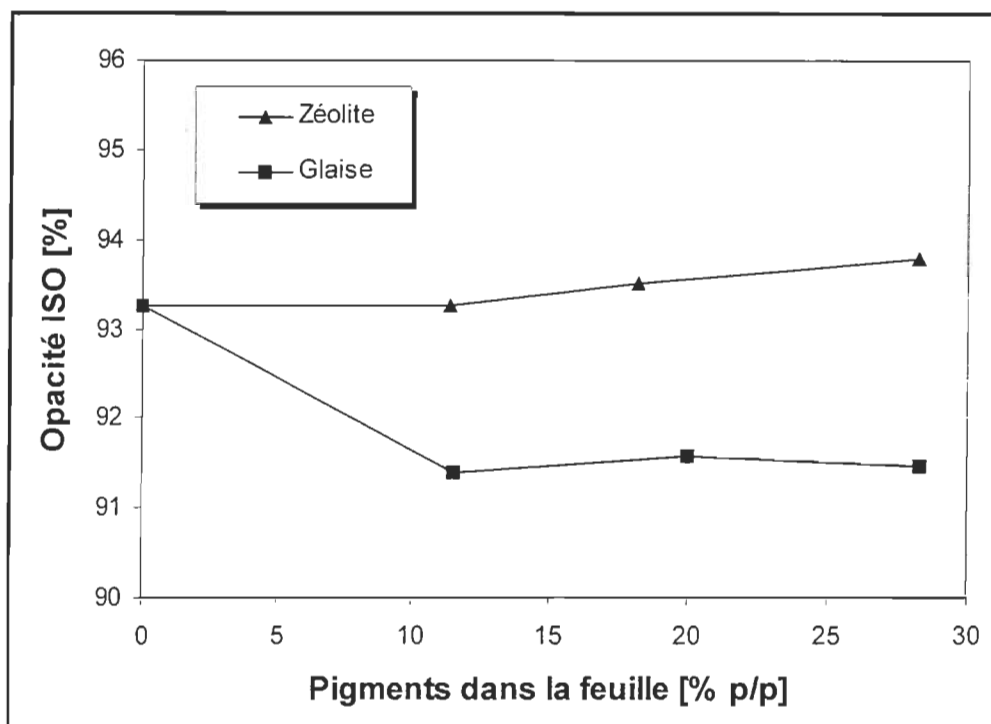


Figure 3.42 Opacité ISO de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

En analysant la figure 3.42, on note deux comportements différents de la part des pigments. La glaise provoque une chute d'opacité par rapport au mélange de pâte initial. Toutefois, cette chute se stabilise immédiatement entre 10 et 30% p/p de glaise dans la feuille. L'opacité des feuilles avec zéolite est semblable à 10% mais augmente pour des charges de 20 et 30%. L'opacité d'une feuille contenant des pigments est liée à son coefficient de diffusion de la lumière. Dans le cas de la glaise, son coefficient est plus faible que celui des fibres, d'où la chute d'opacité. La zéolite possède un plus grand coefficient de diffusion que les fibres. Donc, une augmentation de l'opacité de la feuille est vraisemblablement attendue. Ainsi, la zéolite semble donc un pigment intéressant par rapport à la glaise actuelle au niveau de l'opacité.

L'évolution du lustre à 75° est présenté à la figure 3.43. Rappelons que cette propriété optique est très importante pour les papiers supercalandrés.

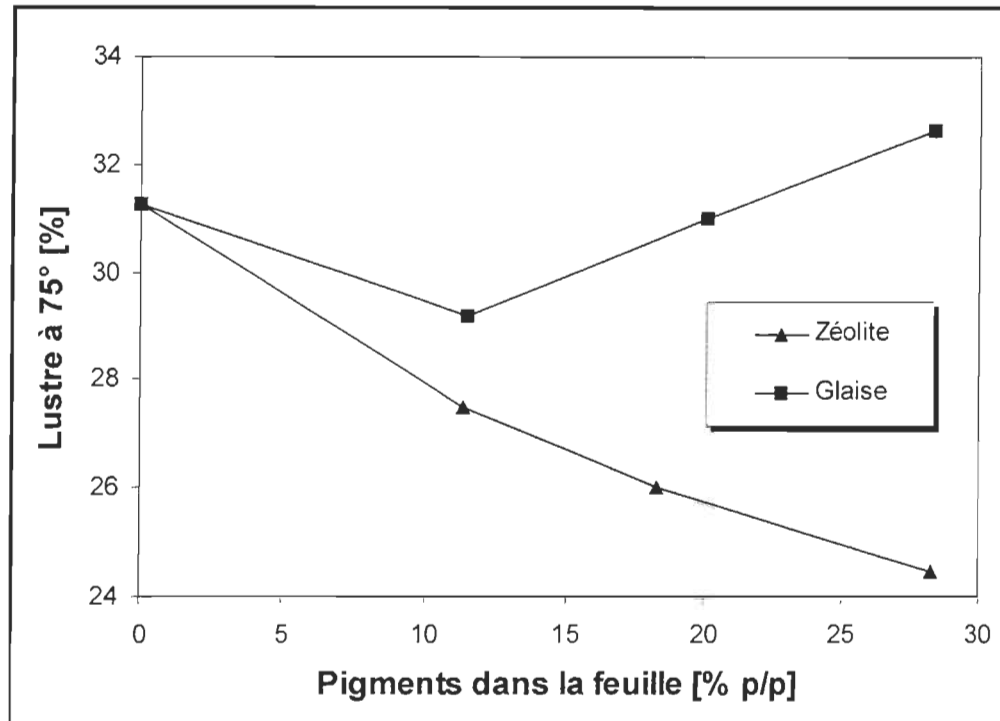


Figure 3.43 Lustre à 75° de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

En considérant les résultats de la figure 3.43, on obtient deux tendances complètement différentes. Le lustre de feuilles avec glaise augmente linéairement avec la charge de glaise. Cette augmentation s'explique par la structure en plaquettes de la glaise. En effet, sa structure lamellaire est facilement déformable. Les plaques glissent les unes sur les autres pour ainsi colmater les interstices entre les fibres. Comme le lustre est une mesure de réflectivité, une structure plane sera plus réfléchissante qu'une structure irrégulière. La zéolite obéit à une tendance complètement contraire. En effet, le lustre des feuilles avec zéolite diminue avec l'augmentation de la charge. Cette tendance s'explique par la dureté relative de la structure de la zéolite. La structure cubique de la zéolite est plus difficilement déformable que la structure en plaquette de la glaise. Donc, pour les mêmes conditions de calandrage, le lustre aura tendance à diminuer avec une augmentation de la charge de zéolite.

Afin d'éclaircir au maximum la réponse au calandrage, la figure 3.44 présente la rugosité PPS et la figure 3.45 donne la porosité PPS. Ces deux propriétés nous renseigneront sur les effets de la charge de pigments envers le calandrage.

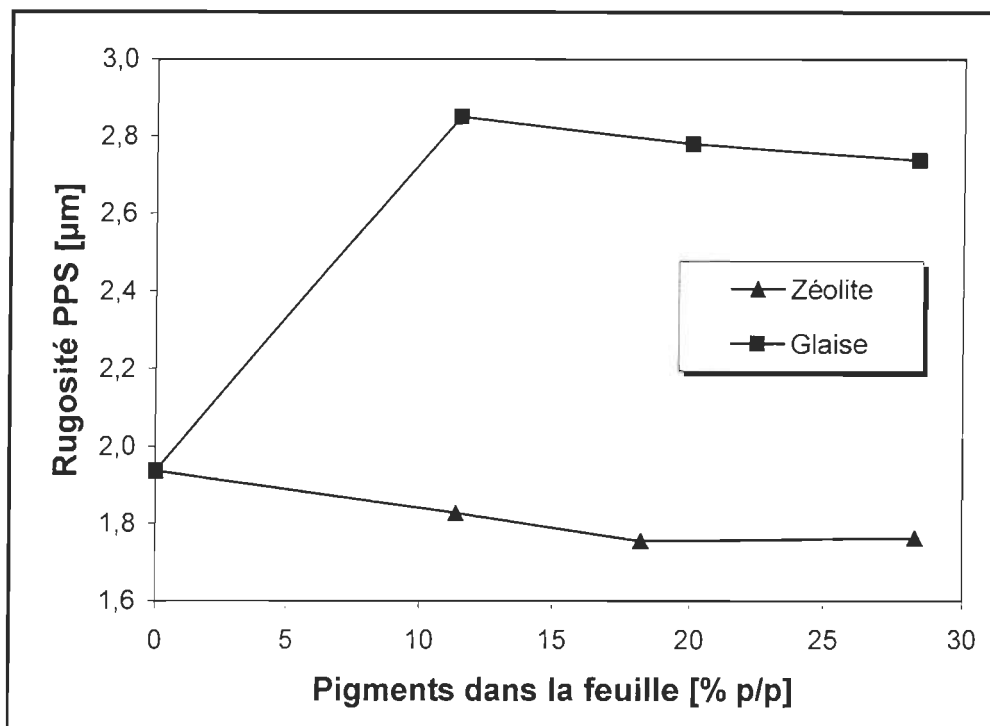


Figure 3.44 Rugosité PPS de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

Selon la figure 3.44, on obtient une feuille plus lisse avec la zéolite qu'avec la glaise. Ce résultat est surprenant compte tenu de la structure en plaquette de la glaise. Une explication possible repose sur la dimension des particules de glaise composant la couche de particule sur les fibres. Il semble donc que la couche de particules de glaise est plus irrégulière que la structure de surface des fibres. Dans le cas de la zéolite, la rugosité demeure assez constante avec l'ajout de charge et est plus faible que le mélange initial. Ainsi, la rugosité de la structure de fibre est très similaire sans ou avec zéolite. Cette rugosité inférieure confèrera aux feuilles contenant de la zéolite de meilleures caractéristiques d'imprimabilités. Malheureusement, cet aspect ne fait pas l'objet de

l'étude actuelle. L'étude de la réponse au calandrage se poursuit avec la figure 3.45 qui illustre la porosité en fonction de la charge en pigments.

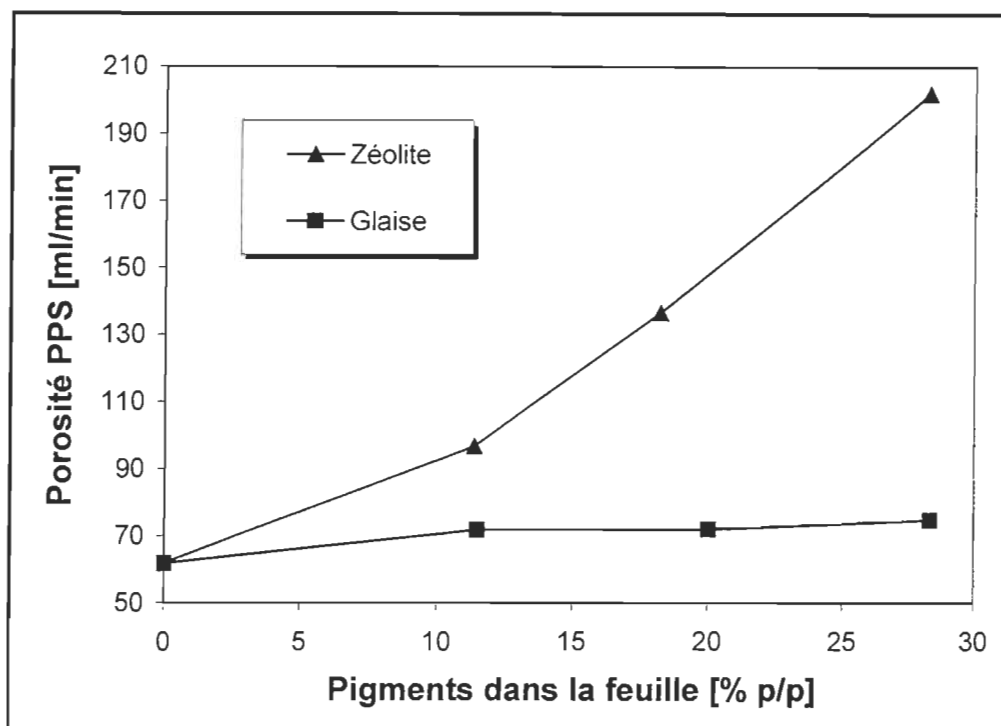


Figure 3.45 Porosité PPS de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

Selon les résultats de la figure 3.45, on observe une tendance linéaire de la zéolite entre la porosité et la charge. Donc, plus on augmente la charge de zéolite, plus la feuille sera ouverte. Cette situation est directement attribuable à la forte taille des particules de zéolite ainsi qu'à leur morphologie cubique. La probabilité d'avoir un réseau parfait d'arrangement cubique (zéolite) et cylindrique (fibre) est très faible. Plus on augmente la charge de zéolite, plus on augmente les interstices possible. Dans le cas de la porosité des feuilles avec glaise, elle demeure relativement similaire aux feuilles sans pigments. La structure lamellaire ne semble pas combler les vides entre les fibres et permet à l'air de passer normalement. Selon les résultats de rugosité et de porosité, les feuilles de zéolite sont peu rugueuses mais très poreuses tandis que les feuilles avec glaise sont très

rugueuses et peu poreuses. Un ajustement de la part des imprimeurs sera donc primordial.

Maintenant, vérifions les propriétés physiques des différentes feuilles en fonction de leur pigment. La figure 3.46 expose les résultats de la longueur de rupture en fonction de la charge de zéolite ou de glaise.

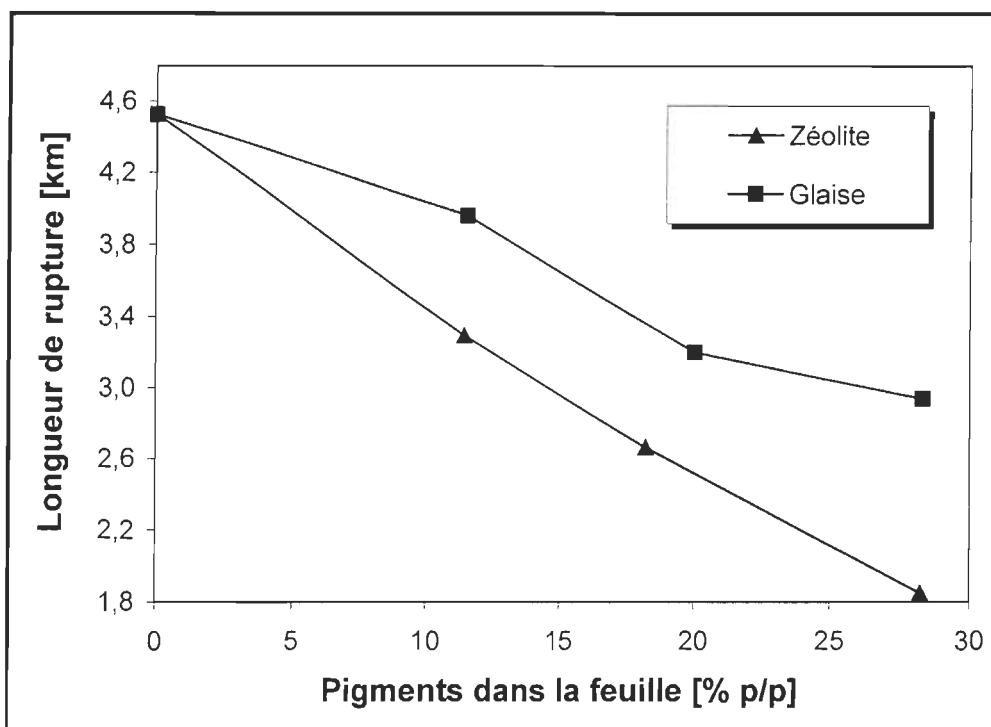


Figure 3.46 Longueur de rupture de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

On note une forte tendance linéaire entre la longueur de rupture et la charge de glaise ou de zéolite. Plus on augmente la charge de pigment, plus on interfère avec les liens fibres à fibres et plus on diminue les propriétés de force mécaniques. Une longueur de rupture élevée est synonyme d'une grande force de papier. Toutefois, la pente de la droite de la glaise est plus faible que la pente de la droite correspondant à la zéolite. On peut donc en conclure que la zéolite affecte plus les liens fibres à fibres que la glaise. La figure 3.47 présente les résultats des indices d'éclatement.

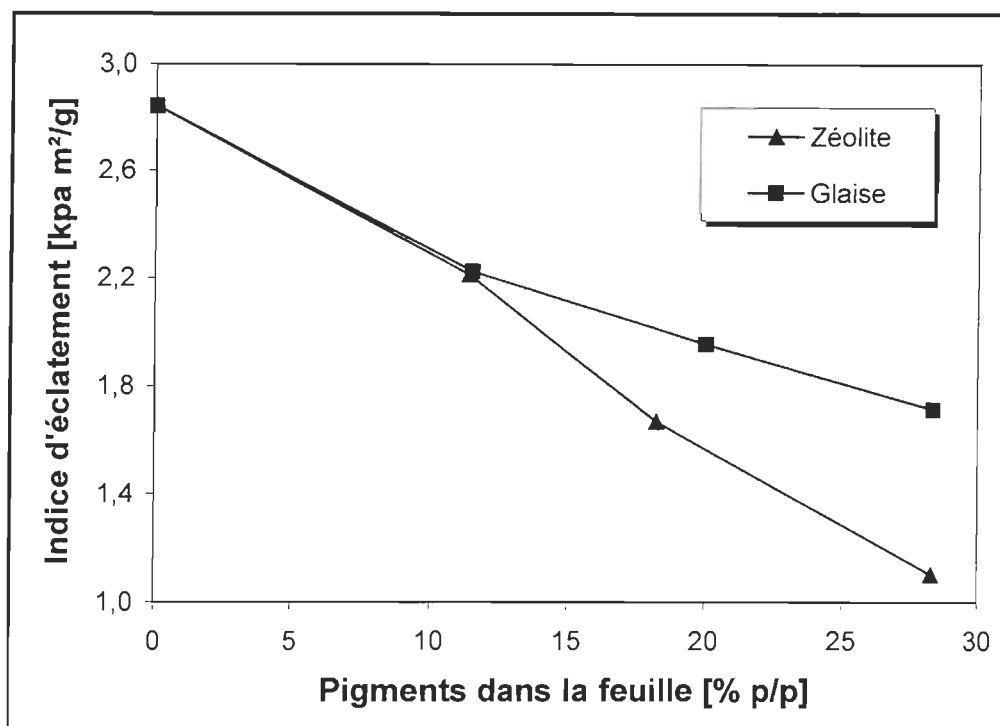


Figure 3.47 Indice d'éclatement de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

Comme dans le cas de la longueur de rupture, l'indice d'éclatement diminue fortement avec l'introduction de pigments dans la feuille. L'indice d'éclatement est aussi fonction des liens fibres à fibres. Donc, plus il est faible, moins le réseau de fibres dans le papier est fort. Encore une fois, la pente de la droite de la glaise est plus faible que la pente de la droite correspondant à la zéolite. Cette constatation vient corroborer les résultats de la longueur de rupture. La figure 3.48 donne les résultats de la dernière mesure physique, l'indice de déchirure.

L'indice de déchirure suit la même tendance que les deux autres propriétés physiques mesurées car elle est, aussi fonction des liens fibre-fibre. Ainsi, nous obtenons une diminution de l'indice de déchirure de façon linéaire. Encore ici, la pente de la droite de la glaise est plus faible que la pente de la droite correspondant à la zéolite.

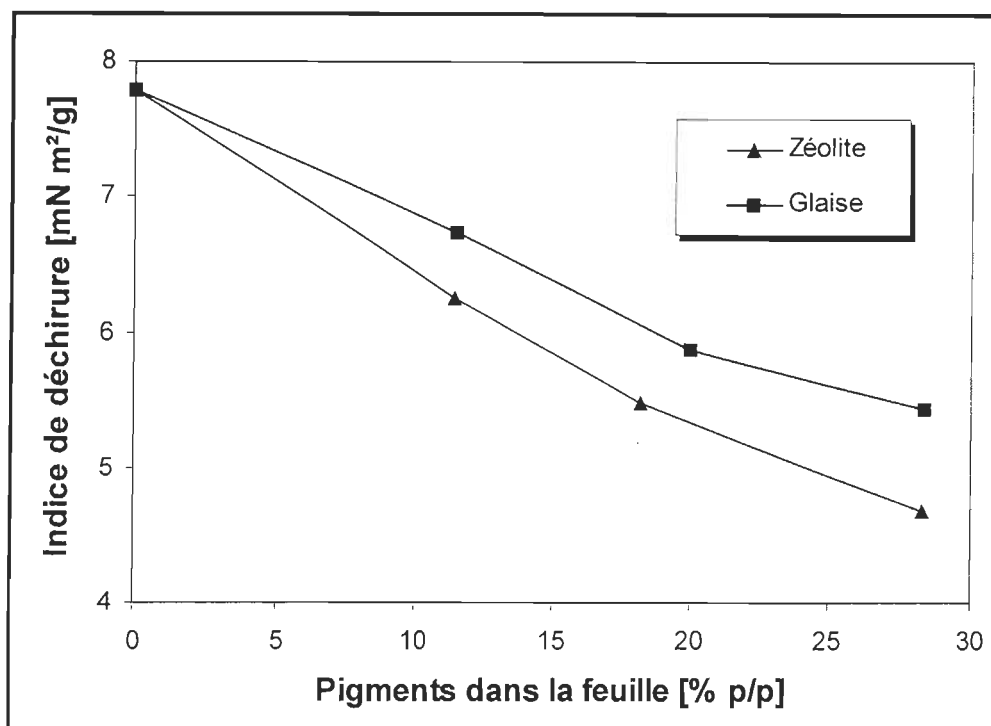


Figure 3.48 Indice de déchirure de feuilles contenant de la zéolite ou de la glaise en fonction de la quantité ajoutée dans la feuille.

En résumé, l'incorporation de zéolite dans la feuille produit une feuille possédant de meilleures qualités optiques (blancheur, opacité) que des feuilles avec glaise. Néanmoins, le lustre des feuilles contenant de la glaise est beaucoup plus élevé que pour des feuilles contenant de la zéolite. Au niveau de la réponse au calandrage, la zéolite produit des feuilles qui sont peu rugueuses mais très poreuses tandis que la glaise produit des feuilles très rugueuses et peu poreuses. Il est bien connu [29] que l'incorporation de pigments provoque une baisse des propriétés physiques. Cette tendance a été observée pour les deux pigments en cause. Nonobstant, la pente de droite de baisse de propriétés physiques de la glaise est beaucoup moins importante que la pente de la droite de zéolite. Il semble que la morphologie de la glaise interfère moins négativement que la morphologie de la zéolite avec les liens fibres à fibres. Cette observation provoquera, inlassablement, un ajustement de la recette papetière afin de conserver les caractéristiques du papier final.

Chapitre 4 - Conclusions

En sachant que la demande de grades de papiers supercalandrés possédant des propriétés optiques supérieures est en constante augmentation, la recherche dans ce domaine d'application est en plein essor. Ainsi, les fabricants de ces grades cherchent des moyens concrets d'atteindre leurs nouveaux objectifs de production. Le remplacement graduel de la glaise par le carbonate de calcium est une avenue intéressante. Toutefois, le remplacement de la glaise par le PCC apporte son lot de problèmes. Dans le but de contrer les effets négatifs de la dissolution du PCC, nous proposons d'utiliser une zéolite pour séquestrer les ions calcium libres dans les eaux blanches de la machine.

Premièrement, nous avons évalué la solubilité du carbonate de calcium dans un mode opératoire discontinu. Suite à ces expérimentations, nous pouvons conclure que le GCC est plus résistant à la solubilisation que la PCC. Malgré ce fait, les propriétés optiques supérieures du PCC en feront un pigment de choix. D'autre part, comme une augmentation de la température diminue la concentration d'ions calcium, l'opération réelle dans un circuit d'eau blanche à 55°C en sera grandement améliorée par rapport aux essais en laboratoire à 25°C.

Dans un deuxième temps, la possibilité de contrôler la solubilité en mode discontinu avec l'aide de gaz carbonique et d'un tampon à base de phosphate a été évaluée. À la lumière de ces expérimentations, les meilleures conditions opératoires dans l'optique d'inhibition de dissolution avec gaz carbonique est un débit de CO₂ de 84,8 cm³/min pour une température de 35°C. On obtient une concentration de 200 ppm de Ca²⁺ et un pH de 2,8. La concentration à l'équilibre à 35°C pour un pH de 2,8 est de 260 ppm. Nous avons donc un potentiel de protection de seulement 60 ppm sur 260 ppm, soit 25% de protection. En effet, le CO₂ a un pouvoir d'inhibition de 25% mais le pH de 2,8 est incompatible avec le procédé papetier. De plus, lors des essais, les valeurs de débits élevés ne collent pas aux valeurs de débits inférieurs. Une étude plus approfondie de la solubilité du CO₂ dans la solution devra être entreprise pour expliquer les divergences au niveau des débits. Pour toutes ces raisons, cette technique de contrôle de solubilité ne

semble pas idéale. Pour ce qui est du contrôle de dissolution avec un tampon à base de phosphate, on obtient un pouvoir inhibiteur de 38% avec un pH de stabilisation très similaire au pH de fabrication en usine. Toutefois, une forte oscillation initiale de la concentration en ions calcium mérite une attention particulière. Une étude approfondissant le comportement du PCC dans cette zone d'oscillation devra être entreprise avant toute application.

Malgré ces progrès intéressants sur le contrôle de solubilité, cette approche n'étant pas aussi concluante qu'escomptée. Si l'on ne peut pas contrôler la solubilité dans le procédé, les ions Ca^{2+} devront être retirés du système avant qu'ils ne deviennent problématiques. Une étude de séquestration en discontinu a donc été entreprise. Nous pouvons en déduire que plus on augmente le dosage de zéolite, plus la concentration résiduelle en Ca^{2+} est faible. De plus, pour une augmentation du dosage de zéolite, on remarque une augmentation de la cinétique de séquestration. Le plateau final est atteint plus rapidement pour un dosage de zéolite de 2% p/p que pour un dosage de 0,5% p/p. Les expériences ont aussi démontré qu'il n'y a pas de différence entre une séquestration dans l'eau déminéralisée et de l'eau blanche. Cette observation est très importante pour une application éventuelle en industrie qui utilise plus d'eaux recyclées que d'eaux fraîches. Ensuite, la séquestration d'ions Ca^{2+} à partir de GCC et PCC a été vérifiée. Suite à cette expérimentation, il est possible de conclure qu'il y a pas de différence entre les ions calcium provenant de PCC ou de GCC car on obtient la même forme de courbe de séquestration. Cette non-différenciation nous permet de simplement étudier un pigment et d'appliquer les résultats aux deux. Comme le dosage sera critique, essentiellement à cause du prix de la zéolite, une étude de dosage versus la séquestration révèle qu'un dosage de 1% séquestre 94,1% d'ions présents tandis qu'un dosage de 2% séquestre 99,5%. Ainsi, si on double le dosage de zéolite de 1 à 2%, on séquestre seulement 5,5% d'ions Ca^{2+} supplémentaire. Au niveau du pH, la zéolite tamponne naturellement la solution vers des pH alcalins, il est logique de voir le pH final de la solution augmenter avec le dosage de zéolite. Un dosage de 0,25% p/p de zéolite voit son pH stabiliser vers 6,3 tandis que pour un dosage de 2% p/p, il se stabilise vers un pH de 8. Cette gestion du pouvoir tampon de la zéolite devra être comptabilisée dans le

choix d'un dosage. En conclusion, le choix d'un dosage reposera autant sur la tolérance des ions calcium dans le système que du pouvoir tampon de la zéolite. Pour un grade de papier supercalandré, le dosage optimal de zéolite sera de 1% p/p. À ce dosage, la zéolite séquestre 94,1% des ions Ca^{2+} pour un pH de stabilisation de 7. Il est certain qu'une analyse économique devra être juxtaposée à cette conclusion afin de s'assurer de la rentabilité d'un traitement à la zéolite à un dosage de 1% p/p.

Dans un quatrième temps, comme les modes opératoires en discontinu offrent de bons potentiels d'utilisation en industrie, le mode opératoire continu devra faire l'objet d'études. Ainsi, les essais de solubilité en continu amènent comme conclusion que les courbes en discontinu sont applicables au régime permanent du mode continu et ce, très précisément. Comme la solubilité est la même en mode opératoire discontinu ou continu, nous pourrions caractériser la séquestration des ions Ca^{2+} par la zéolite et ce, en mode continu. La séquestration en continue produit des résultats qui sont directement reliés aux expérimentations précédentes en mode discontinu. En effet, pour le même dosage, on obtient des concentrations en ions calcium libres très similaires entre les deux modes opératoires. Comme l'industrie favorise habituellement le mode continu, la zéolite pourra être utilisée dans ce mode de fabrication. Comme le procédé devra être ajusté à un pH de 7 avec un ajout d'acide, une étude de séquestration avec une solution acidifiée de zéolite a été entreprise. Selon ces essais, on peut affirmer que le pouvoir séquestrant d'une suspension de zéolite est plus faible lorsqu'elle est acidifiée. Dans ce cas, il n'y a aucun avantage à utiliser cette approche peu importe le type d'acide. En conséquence, un traitement avec une suspension de zéolite à son pH naturel sera favorisé dans toutes applications futures.

Dans un cinquième temps, comme le pouvoir séquestrant de la zéolite dans les conditions d'applications industrielles a été très concluant, une étude de rétention est une étape incontournable. En effet, l'introduction de zéolite dans le système d'eau blanche provoquera son retour sur la machine à papier. L'étude de rétention nous permet de conclure que la rétention de la zéolite est très similaire à la rétention du PCC. Dans notre optique d'utilisation de la zéolite, ce résultat est très encourageant. On n'obtient donc

aucune différence au niveau de la rétention de la zéolite et du PPC pour un remplacement de 100% du PCC par la zéolite. Donc, un procédé au PCC fonctionnant avec un faible dosage de zéolite ressentira encore moins d'impact que notre expérimentation. En effet, un système de rétention existant et conçu pour le PCC pourra s'adapter facilement à l'utilisation de zéolite comme traitement des eaux blanches et ce, pour les trois programmes de polymères étudiés.

Dans un sixième temps, le drainage de la suspension fibreuse de base est un facteur déterminant dans la fabrication du papier. Dans cette optique, une étude de drainage a permis de conclure qu'un ajout de 10% p/p de zéolite n'a pas apporté de changement majeur du comportement de drainage de suspensions contenant de la zéolite par rapport aux suspensions contenant du PCC. L'ajout de 20% p/p de zéolite à des suspensions semble toutefois avoir un effet très négatif sur le drainage. Il semble donc évident que l'ajout de zéolite à titre d'additif, provoquera aucun changement sur le profil de drainage d'une machine à papier fonctionnant déjà avec du PCC et ce, pour une rétention première passe similaire.

L'étape ultime de cette étude de l'impact de la zéolite dans la fabrication de papier à valeur ajoutée est la vérification des propriétés physiques et optiques de feuilles de laboratoire contenant de la zéolite et du PCC. Ces expérimentations ont permis de conclure que le passage d'un système à la glaise pour un système au PCC est principalement fondé sur l'augmentation des propriétés optiques des feuilles. Effectivement, une augmentation de blancheur ISO de 0,8% et d'opacité de 4% est observable. Cette augmentation est considérable pour des papiers supercalandrés. Toutefois, les gains en blancheur et en opacité sont aussi associés à une légère baisse de propriétés physiques et de lustre. Un ajustement du procédé de fabrication pourra contrer cette baisse au profit de l'augmentation des propriétés optiques. Maintenant l'incorporation de la zéolite dans les eaux blanches pour des feuilles contenant respectivement 11% de zéolite et 11% p/p de PCC nous amène différentes conclusions. L'incorporation de la zéolite dans la masse améliore sensiblement la blancheur du papier comparativement au PCC mais diminue légèrement l'opacité finale de la feuille.

L'aptitude au calandrage des feuilles contenant de la zéolite est relativement similaire à celle avec du PCC. Au mieux, la zéolite améliore légèrement la réponse au calandrage. La longueur de rupture et l'indice de déchirure sont légèrement inférieurs alors que l'indice d'éclatement est supérieur. Donc, l'ajout de zéolite diminue les propriétés physiques influencées par les liens fibre-fibre. Un ajout de zéolite à titre d'additif augmentera légèrement les propriétés optiques et diminuera légèrement les propriétés physiques.

Dans le but de caractériser cette situation, l'étude des différentes propriétés en fonction du dosage de zéolite dans la masse permet les conclusions suivantes. L'incorporation de zéolite dans la feuille produit une feuille possédant de meilleures qualités optiques (blancheur, opacité) que des feuilles avec glaise. Néanmoins, le lustre des feuilles contenant de la glaise est beaucoup plus élevé que pour des feuilles contenant de la zéolite. Au niveau de la réponse au calandrage, la zéolite produit des feuilles qui sont peu rugueuses mais très poreuses tandis que la glaise produit des feuilles très rugueuses et peu poreuses. L'incorporation de glaise et de zéolite provoque une baisse des propriétés physiques. Nonobstant, la droite de baisse de propriétés physiques de la glaise est beaucoup moins importante que la pente de la droite de zéolite. Il semble que la morphologie de la glaise interfère moins négativement que la morphologie de la zéolite avec les liens fibres à fibres. Cette observation provoquera, inlassablement, un ajustement de la recette papetière afin de conserver les caractéristiques du papier final.

En résumé, cette étude a permis de caractériser la solubilité du carbonate de calcium précipité (PCC) et du carbonate de calcium naturel (GCC) et ce, en fonction du type d'acide utilisé. Cette étude a aussi clairement démontré le pouvoir séquestrant de la zéolite face aux ions Ca^{2+} . Sa possible application industrielle a été vérifiée et nous indique que la zéolite aura des effets bénéfiques sur le fonctionnement de la machine à papier en diminuant la quantité d'ions calcium dans le procédé, en augmentant légèrement les propriétés optiques tout en permettant de compenser pour la perte de PCC par dissolution.

À titre d'expériences futures, une étude complète sur la rétention, le drainage et les différentes propriétés du papier avec différents mélanges Zéolite-PCC sera nécessaire. Cette étude permettra de vraiment vérifier l'application industrielle de la zéolite à titre de séquestrant des ions calcium libres dans les réseaux d'eaux blanches.

Bibliographie

- 1 Smook, G., A., 2^e éd., « Handbook For Pulp and Paper Technologist », Angus Wilde Publications, Vancouver, Canada, pp. 45-53, 74-82, 264-294 (1999).
- 2 Paulapuro, H., « Paper and Board Grades », Tappi Press, Jyväskylä, Finland, pp. 14-52 (2000).
- 3 Evans, D.B., Drummond, D.K., Koppelman, M.H., « PCC Fillers for Groundwood Papers », Tappi Papermakers Conf. Proc., pp. 321-330 (1991).
- 4 Allen, L.H., « The Importance of pH in Controlling Metal-soap Deposition », Tappi J., 71(1):61-64 (1988).
- 5 Passaretti, J.D., « Acid-Stabilized Calcium Carbonate, Process for its Production and Method for its Use in the Manufacture of Acidic Paper », U. S. Patent, 5156719, 20 (octobre 1992).
- 6 Ain, R.L., Laleg, M., « Mill Experiences with AT Precipitated Calcium Carbonate (PCC) in Papers Containing Mechanical Pulp », Pulp Paper Can., 98(12):172-176 (1997).
- 7 Kurzendorfer, C.P., Liphard, M., Rybinski, W., Schwuger, M.J., « Sodium-Aluminium-Silicates in the Washing Process. Part. IX: Mode of Action of Zeolite A Additive Systems », Colloid & Polymer Sci., 265:542-547 (1987).
- 8 James, G.V., 3^e éd., « Water Treatment: A Guide to the Treatment of Water and Effluent Purification », Edinburg, pp. 107-127 (1965).
- 9 Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P., Gardinali, L.M., Poppi, L., « Treatment of Industrial Wastewater Using Zeolite and Sepiolite, Natural Microporous Materials », Can. J. Chem. Eng., 77(1):163-168 (1999).

-
- 10 Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W., Kirov, D., « Possibilities of Using Zeolite as Filler and Carrier for Dyestuffs in Paper », *Papier*, 50(7/8):456-460 (1996).
 - 11 Bekkum, H.V, Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., 2è éd. « Introduction to Zeolite Science and Practice », Elsevier Science B.V., New York, pp. 1-65, 467-519 (2001).
 - 12 Otterstedt, J.-E., Brandreth, D. A., « Small Particules Technology », Plenum Press, New York, pp. 185-233 (1998).
 - 13 PQ Corporation, « Advera® 401/401P Hydrated Sodium Zeolite A », Uniform Resource Locator <http://www.pqcorp.com/Products/advera401p.asp> (24 Juillet 2002).
 - 14 Blay, C., Ain, R., « Les pigments blancs », Cours TECH 2000 : Chimie de la partie humide, Sherbrooke (2000).
 - 15 Lehtinen, E., « Pigment Coating and Surface Sizing of Paper », Tappi Press, Helsinki, Finland, pp. 69-95 (2000).
 - 16 Gess, M., J., « Retention of Fines and Fillers During Papermaking », Tappi Press, Atlanta, Canada, pp. 61-176 (1998).
 - 17 Anonyme, « Benchtop pH/ISE Meters : Models 410A, 420A, 520A, 525A, 710A, 720A, 920A Instruction Manual », Orion Research, pp. 1-126 (1999).
 - 18 Anonyme, « Calcium Electrodes : Model 93-20, 97-20 IonPLUS Instruction Manual », Orion Research, pp. 1-67 (1996).
 - 19 Anonyme, « Ross pH Electrodes Instruction Manual », Orion Research, pp. 1-17 (1999).
 - 20 Anonyme, « Flowmeter Design Specification », Brooks, pp. 79 (1990).

-
- 21 Lide, D.R., 82^e éd., « Handbook of Chemistry and Physics », CRC Press, New York, pp. 8-43 (2001-2002).
 - 22 Britt, K.W., Unbehend, J.E., « New Methods for Monitoring Retention », Tappi J., 59(2):67-70 (1976).
 - 23 Unbehend, J.E., « The Dynamic Retention/Drainage Jar », Tappi J., 60(7):110-112 (1977).
 - 24 Montplaisir, D., « Simulation de la rétention et du drainage en utilisant un appareil de drainage dynamique », Concours des papiers techniques, ATPCC, division Mauricienne (mars 1999).
 - 25 Gast Manufacturing Inc., « Diaphragm Vacuum Pump », Uniform Ressource Locator <http://www.gastmfg.com/pdf/diaphragm/specsht/daa.pdf> (26 Juillet 2002).
 - 26 Anonyme, « Wheeler Operating Manual », Beloit Corporation, Mississauga, Canada, p. 6 (1990).
 - 27 Snowden, K., Rodriguez, J.M., Wu, K., ECC International Inc., « Acid Tolerant Calcium Carbonate Composition and Uses Therfor », U. S. Patent 5 711 799, January (1998).
 - 28 Gess, J. M., « Drainage/Retention and the Papermaking Process », 1994 Optimizing & Troubleshooting Retention & Drainage Short Course, Tappi Press, pp. 1-11 (1994).
 - 29 Gill, R.A., Hagemeyer, R.W., « Fillers for Paper », Pulp and Paper Manufacture, Vol. 6: Stock Preparation (Hagemeyer, R. W., Manson, D. W., and Kocurek, M. J., ed.), Chap. 2: 19-38 (1992).

Annexe 1 : Étude de solubilité en discontinu

Caractéristiques de l'appareil de mesure ORION 720A

Tableau 1 Caractéristiques principales de l'appareil ORION 720A

Plage de pH	-2,000 à 19,999
Résolution	0,001 / 0,01 / 0,1
Précision	± 0,002
Plage de concentration	0,000 à 19900
Résolution	± dernier chiffre significatif
Précision	± 0,5% de la lecture
Plage de température	-5,0 à 105,0 °C
Résolution	0,1 °C
Précision	± 1,0 °C
Plage de millivolts absolus	-1600,00 à 1600,00
Résolution	0,1 mV
Précision	± 0,2mV ou 0,05% de la lecture
Plage de millivolts relatifs	-1999,9 à 1999,9
Résolution	0,1 mV
Précision	± 0,2mV ou 0,05% de la lecture
DéviatiOn de l'appareil	< 50 µV / °C

Électrode de calcium libre ORION 97-20 IONplus

La figure 1 illustre les différentes parties de la sonde à calcium [18].

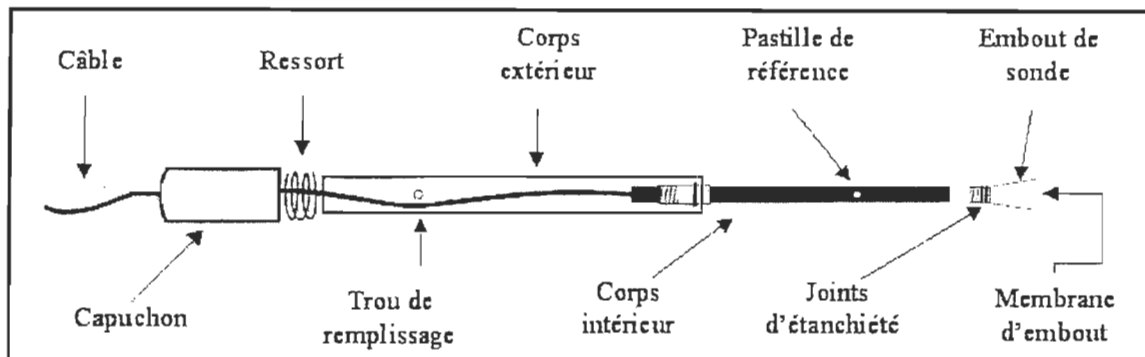


Figure 1 Électrode de calcium libre ORION 97-20 IONplus

La partie de la sonde qui est spécifique au calcium est l'embout de la sonde. En effet, il existe toute une panoplie de sondes à ions spécifiques. La référence de l'électrode se retrouve dans la pastille de référence. Une fois bien assemblée, la sonde est remplie d'une solution de remplissage qui, dans le cas de la sonde au calcium, est une solution de référence Ag/AgCl. Lors des lectures, on doit respecter certaines recommandations du fabricant. En effet, la figure 2 montre la méthode correcte pour la mesure du calcium libre avec cette électrode.

Le constructeur nous rappelle qu'il faut que le trou de remplissage (1) soit à l'air libre et que l'embout de la sonde (5) doit tremper dans la solution à mesurer (2). La solution à mesurer (2) doit toujours être sous agitation (3) et elle doit être le plus isolée possible de la plaque agitatrice à l'aide d'un isolant (6). Il faut que les solutions soient agitées avec la même intensité que lors de la calibration de la sonde. Le niveau de la solution de référence dans l'électrode (4) doit être au minimum 2,54 cm au-dessus de la pastille de référence et doit être plus haut que le niveau de la solution à mesurer (2).

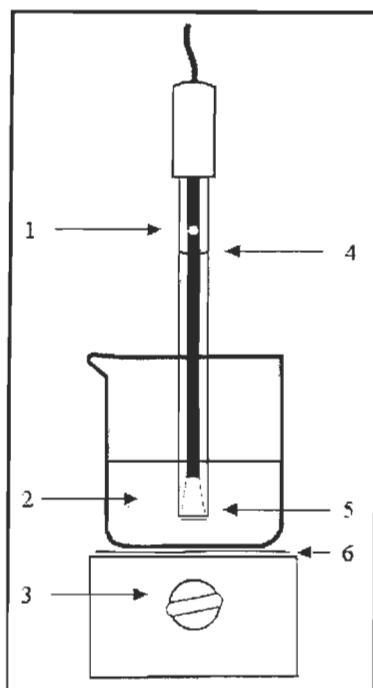


Figure 2 Schéma d'utilisation de l'électrode ORION 97-20 IONplus

On doit absolument conditionner la sonde avant son utilisation. Le conditionnement s'effectue par un trempage de la sonde dans une solution de calcium standard de 100 ppm pendant un minimum de huit heures. Suite à ce conditionnement, on doit vérifier l'état de la sonde par la vérification de sa pente. La pente de la sonde se vérifie par immersion dans deux des standards de calibration en prenant soin de noter le voltage en millivolts de la sonde pour chaque standard. Les standards doivent être séparés par une décade en concentration. Ainsi, le standard de 40,1 ppm et de 400,8 ppm de Ca^{2+} ont été utilisés. La pente normale de la sonde devrait se situer entre 25 et 30 mV/décade tout en fonction de la température. Le tableau 2 démontre la variation de la pente de la sonde versus la température [18]. Lors d'expérimentation au environ de 40,1 PPM, un changement de 1°C provoque une erreur de 1,2% sur la lecture. Il est important de noter que la plage de température d'utilisation de la sonde est de 0 à 40°C.

Tableau 2 Pente de la sonde ORION 97-20 versus la température

Température [°C]	Pente [mV/décade]
0	27,10
10	28,10
20	29,08
25	29,58
30	30,07
40	31,07

Lors de mesures directes, on mesure un potentiel et la calibration de l'appareil nous donne l'équivalent en concentration de Ca^{2+} . Un exemple de courbe de correspondance entre les millivolts et la concentration en calcium libre est présenté à la figure 3 [18]. La sonde à calcium possède une plage de détection. La limite supérieure est 1 molaire (40100 ppm Ca^{2+}), lors de mesures plus concentrées, une dilution sera nécessaire. La limite inférieure est d'environ 0,02 ppm Ca^{2+} , soit 5×10^{-7} M.

Lors des expérimentations, un faible temps de réponse de la part d'une sonde est souhaitable. En effet, il faut minimiser le délai entre la lecture et la concentration réelle de la solution. L'électrode ORION 97-20 IONplus possède un temps de réponse assez faible. La sonde donne 99% de la réponse en moins d'une minute. La figure 4 nous montre que pour la concentration d'expérimentation (entre 0 et 10^{-2} M), la sonde a plus tôt un temps de réponse d'environ huit secondes [18]. La sonde possède une reproductibilité de $\pm 4\%$ avec une calibration toutes les heures pour une mesure par méthode directe.

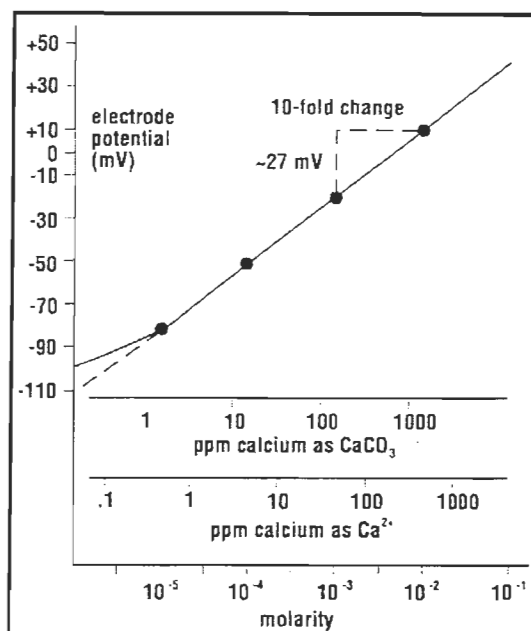


Figure 3 Représentation typique d'une courbe de calibration

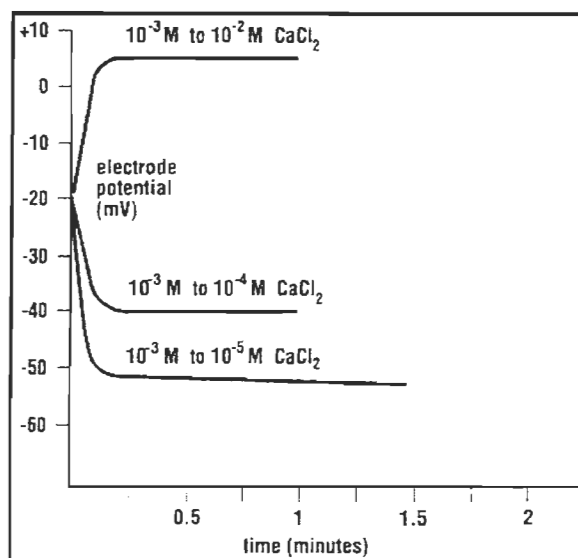


Figure 4 Temps de réponse de la sonde ORION 97-20 ION plus

Lors de l'utilisation de la sonde, des interférences par le pH d'utilisation sont possibles. La plage préférentielle de pH d'utilisation de la sonde est de 2,5 à 11. La figure 5 illustre la quantité d'ions pour que l'on obtienne une erreur de lecture de 10% [18].

Moles/Liter	10^{-4} M	10^{-3} M	$10^{-2} \text{ M Ca}^{2+}$
Pb ⁺⁺	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
Hg ⁺⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
H ⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
Sr ⁺⁺	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-2}
Fe ⁺⁺	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	0.2
Cu ⁺⁺	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}	0.4
Ni ⁺⁺	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	0.5
NH ₄ ⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
Na ⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
*Tris ⁺	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
Li ⁺	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
K ⁺	4.0×10^{-2}	0.4	4.0
Ba ⁺⁺	7.0×10^{-2}	0.7	7.0
Zn ⁺⁺	0.1	1.0	10
Mg ⁺⁺	0.1	1.0	10

Figure 5 Interférences causant 10% à diverses concentration en Ca^{2+}

Ainsi, il faut 4×10^{-2} mole par litre d'ions H^+ pour causer une erreur de 40 ppm pour une solution mère de 400 ppm. Puisque le pH de notre expérimentation sera entre 4 et 10, les interférences possible du pH seront minimales. Comme le montre la figure 5, d'autres ions peuvent faire de l'interférence de lecture. En effet, tout cation se retrouvant dans la solution peut causer des erreurs de lecture avec cette sonde à calcium libre. Le principal ion que l'on devrait se soucier est le sodium. Lors d'expérimentations futures, une grande quantité d'ions sodium sera présente dans la solution. Au niveau de lecture, il faudra entre 0,2 et 2 mole par litre pour causer 10% d'erreur. La figure 6 reprend les données de la figure 5 mais donne plutôt l'interférence en ppm de CaCO_3 [18]. Rappelons que 100 ppm de CaCO_3 correspond à 40 ppm de Ca^{2+} . Selon la figure 6, il faut entre 4600 et 46000 ppm d'ions sodium pour créer entre 10 et 46000 ppm de CaCO_3 d'interférence. Comme la concentration en ions sodium n'atteindra jamais cette concentration, on peut donc négliger l'erreur de lecture causée par le sodium libre. De plus, on peut voir que pour obtenir 1 PPM de CaCO_3 d'erreur (0,4 ppm Ca^{2+}), il faut que notre solution soit à un pH de 3,4.

ppm	1 ppm as CaCO ₃	10 ppm as CaCO ₃	100 ppm as CaCO ₃
Pb ⁺⁺	0.2	2	20
Hg ⁺⁺	80	800	8,000
H ⁺	3.4 pH	2.4 pH	1.4 pH
Sr ⁺⁺	52	520	5,200
Fe ⁺⁺	111	1,110	11,100
Cu ⁺⁺	254	2,540	25,400
Ni ⁺⁺	294	2,940	29,400
NH ₄ ⁺	340	3,400	34,000
Na ⁺	460	4,600	46,000
*Tris ⁺	3,630	36,300	363,000
Li ⁺	208	2,080	20,800
K ⁺	1,564	15,640	156,000
Ba ⁺⁺	9,614	96,140	96,140
Zn ⁺⁺	6,537	65,370	653,700
Mg ⁺⁺	2,430	24,300	243,000

Figure 6 Interférences de divers ions avec les lectures de la sonde ORION 97-20 IONplus

Sonde à pH de Type ROSS

La figure 7 présente une sonde à pH ROSS qui combine sa référence [19].

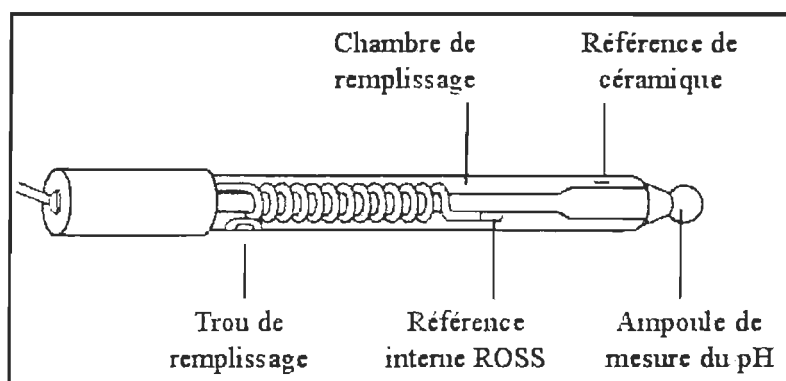


Figure 7 Sonde à pH ROSS de combinaison ORION 8156BN.

Le grand avantage de la sonde à pH ROSS est qu'elle peut donner une lecture stable à 0,01 pH en un temps maximal de 30 secondes et ce, malgré le fait que la température des échantillons varie de 50°C. Les résultats sont de 3 à 5 fois plus précis que les électrodes

à pH conventionnelles. De plus, la sonde possède une très faible déviation du pH dans le temps, soit 0,002 de pH par jour.

Les sondes à pH de type ROSS possèdent leur propre référence interne. Donc, l'électrode doit être remplie d'une solution de référence. Pour les solutions aqueuses, la solution de remplissage est du KCl 3 M. Il est important de noter que cette électrode doit mesurer le pH dans des solutions contenant un minimum de 20% d'eau.

L'électrode doit être entreposée dans une solution d'entreposage pour sonde à pH. Cette solution est constituée de 200 mL de tampon standard à pH 7 avec 1 g de KCl. Ainsi, cet entreposage permettra d'obtenir une pente de calibration comprise entre 92 et 102%. Pour obtenir une grande précision avec ce type de sonde à pH, il faut respecter certaines règles de base lors de mesure avec une électrode. La figure 8 nous démontre les grandes étapes de l'utilisation d'une sonde à pH de combinaison ROSS [19].

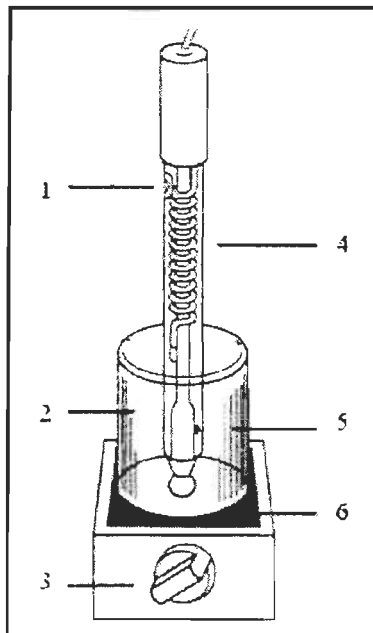


Figure 8 Schéma d'utilisation d'une électrode à pH ROSS de combinaison

Le trou de remplissage (1) doit être à l'air libre et la jonction de céramique de la sonde (5) doit tremper dans la solution à mesurer (2). La solution à mesurer (2) doit toujours être sous agitation (3) et elle doit être la plus isolée possible de la plaque agitatrice à l'aide d'un isolant (6). Le niveau de la solution de référence dans l'électrode (4) doit être plus haut que le niveau de la solution à mesurer (2). Avec ces quelques précautions, des mesures de pH fiables pourront être effectuées.

Les principales interférences avec la mesure du pH sont la température et les ions sodium. Comme la pente de l'électrode change avec la température, il faut un appareil qui permet la compensation manuelle ou automatique de celle-ci.

L'appareil ORION 720a est équipé d'une sonde de compensation automatique de température (ATC). La valeur des tampons standards de pH varie aussi avec la température. La correction de ce problème est facile. Il suffit de connaître, lors de la calibration, la valeur réelle du standard de pH en fonction de la température.

Pour éliminer un maximum d'interférence provenant de la température, il faut se munir d'une sonde ATC et calibrer la sonde à pH pour la température d'utilisation prévue. Le tableau 3 donne les différentes valeurs de pH en fonction de la température [19].

Dans le cas d'interférences aux ions sodium, elle n'est présente que pour un pH supérieur à 12. La construction du verre du bulbe de mesure du pH de la sonde est faible en sodium. Cette construction diminue de beaucoup les interférences liées au sodium. Si toutefois on doit effectuer des mesures à des pH supérieurs à 12, une correction de pH est nécessaire. La figure 9 donne une relation entre la valeur de pH lue, la concentration en sodium et la correction à apporter [19].

Tableau 3 Valeur des tampons de pH en fonction de la température

Valeur nominale à 25°C	1,68	3,78	4,01	6,86	7,00	7,41	9,18	10,01
0°C	1,67	3,86	4,00	6,98	7,11	7,53	9,46	10,32
5°C	1,67	3,84	4,00	6,95	7,08	7,50	9,40	10,25
10°C	1,67	3,82	4,00	6,92	7,06	7,47	9,33	10,18
20°C	1,67	3,79	4,00	6,87	7,01	7,43	9,23	10,06
30°C	1,68	3,77	4,02	6,85	6,98	7,40	9,14	9,97
40°C	1,69	3,75	4,04	6,84	6,97	7,38	9,07	9,89
50°C	1,71	3,75	4,06	6,83	6,97	7,37	9,01	9,83
60°C	1,72	-----	4,09	6,84	6,97	-----	8,96	-----
70°C	1,74	-----	4,13	6,85	6,99	-----	8,92	-----
80°C	1,77	-----	4,16	6,86	7,03	-----	8,89	-----
90°C	1,79	-----	4,21	6,88	7,08	-----	8,85	-----

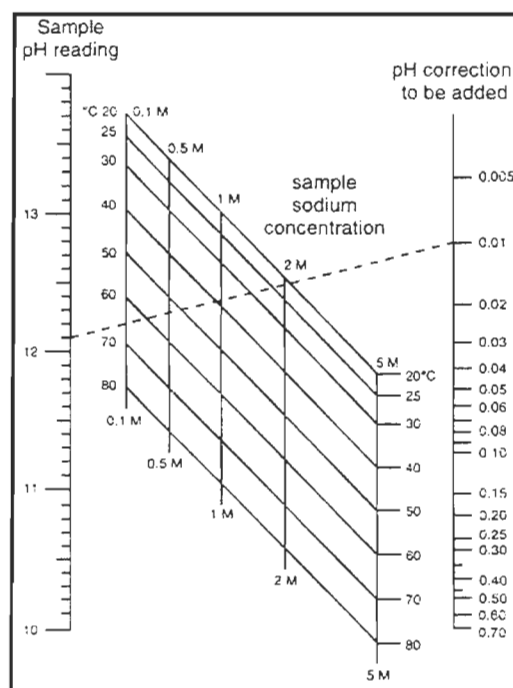


Figure 9 Correction de pH versus la concentration d'ions sodium pour une électrode de pH ROSS

Caractéristiques des acides utilisés

Tableau 4 Propriétés de différents acides concentrés

Propriétés	HCl	H ₃ PO ₄
Fabriquant	Fisher	Anachemia
# lot	200129	480621
UN	1789	1895
Masse moléculaire	36,46	98,00
Teneur (%)	36,5 – 38,0	Min 85
Gravité spécifique	1,19	N.D.
Couleur (A.P.H.A)	10	10
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	1 ppm	0,003 %
Sulfite (SO ₃ ²⁻)	1 ppm	N.D.
Chlore libre (Cl ⁻)	1 ppm	3 ppm
Ammonium (NH ₄ ⁺)	3 ppm	N.D.
Arsenic (As)	0,01 ppm	1 ppm
Fer (Fe)	0,2 ppm	0,003 %
Bromure (Br ⁻)	50 ppm	N.D.
Manganèse (Mn)	N.D.	0,5 ppm
Potassium (K ⁺)	N.D.	0,005 %
Sodium (Na ⁺)	N.D.	0,025 %
Nitrate (NO ₃ ⁻)	N.D.	5 ppm
Métaux lourds (en Pb)	1 ppm	0,001 %
Organiques extractibles	Conforme CAS-7647-01-0	Conforme CAS-7647-01-0
Acide volatil (en CH ₃ COOH)	N.D.	0,001 %
Matières insolubles (Ca, Mg, NH ₄ OH, PPT)	5 ppm	0,005 %

Selon le tableau 4, on peut voir que la quantité d'ions présents dans la solution est faible, surtout les matières insolubles. Ainsi, on ne devrait pas obtenir beaucoup d'interférences cationiques lors de la lecture avec la sonde à calcium libre.

Annexe 2 : Étude de séquestration en discontinu

Procédure d'utilisation de l'acquisition de données

Voici la séquence sous forme de marche à suivre décrivant les actions et les conséquences.

1. Exécuter le fichier « acquisition_ca.exe ». L'ouverture devrait fournir la figure 2.3.
2. Comme décrit dans la fenêtre du programme, s'assurer que l'appareil Orion 720A est sur le canal 1 (sonde à calcium libre). Le canal 2 est celui de la sonde à pH.
3. Entrer le temps d'échantillonnage. Le temps minimum est de dix secondes car l'appareil 720A a besoin d'un certain temps pour passer d'un canal à l'autre et prendre des lectures stables.
4. Activation ou non du temps maximum d'acquisition. Pour l'activer, cocher l'option puis entrer le temps maximum en secondes.
5. Appuyer sur le bouton « *connexion* » du groupe de bouton « *contrôle du programme* ». Voir la figure 10 pour la résultante.
6. S'assurer que le message « *Port Com1 ouvert* » s'affiche dans la fenêtre d'état du programme. Sinon, fermer le programme et recommencer la procédure entière.
7. Écrire les propriétés initiales (champ en rouge) dans le programme.
8. Appuyer sur le bouton « *Départ* » pour commencer l'acquisition de la concentration en Ca^{2+} (canal 1), le pH (canal 2) et la température (sonde ATC). Voir la figure 11 pour la visualisation.

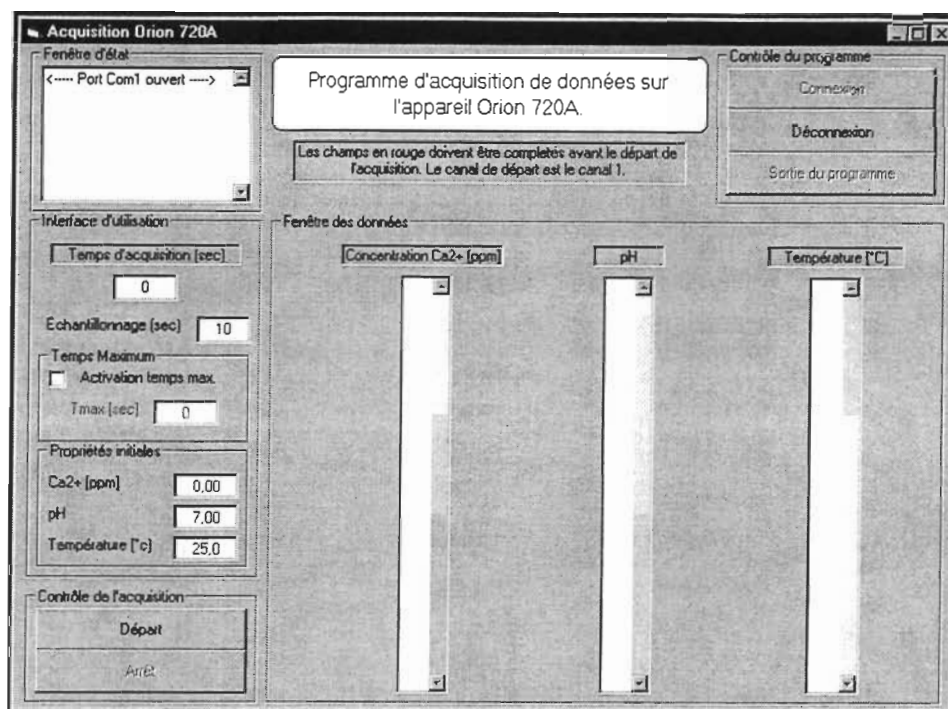


Figure 10 Programme d'acquisition de données en mode connecté

9. Effectuer l'acquisition sur le temps désiré. Si on a choisi l'arrêt automatique au temps maximum, le programme s'arrête automatiquement au temps maximum. Si on est en mode manuel, il faut arrêter le programme en appuyant sur le bouton « *Arrêt* ». Lors d'un arrêt manuel, il faut attendre que l'appareil soit sur le canal 1 (Calcium) pour éviter toute perte de données.
10. Pour sauvegarder les données de l'acquisition, il faut appuyer sur le bouton « *Déconnexion* ». Le programme se minimisera et la fenêtre standard de sauvegarde s'affichera. Choisir l'emplacement et le nom du fichier Excel où seront sauvegardées les données provenant de l'acquisition.
11. Lors de la sauvegarde, ne jamais appuyer sur les boutons « *Annuler* » ou « *Non* » car cette action compromet l'intégrité du programme et cause la perte des données d'acquisitions en format Excel.

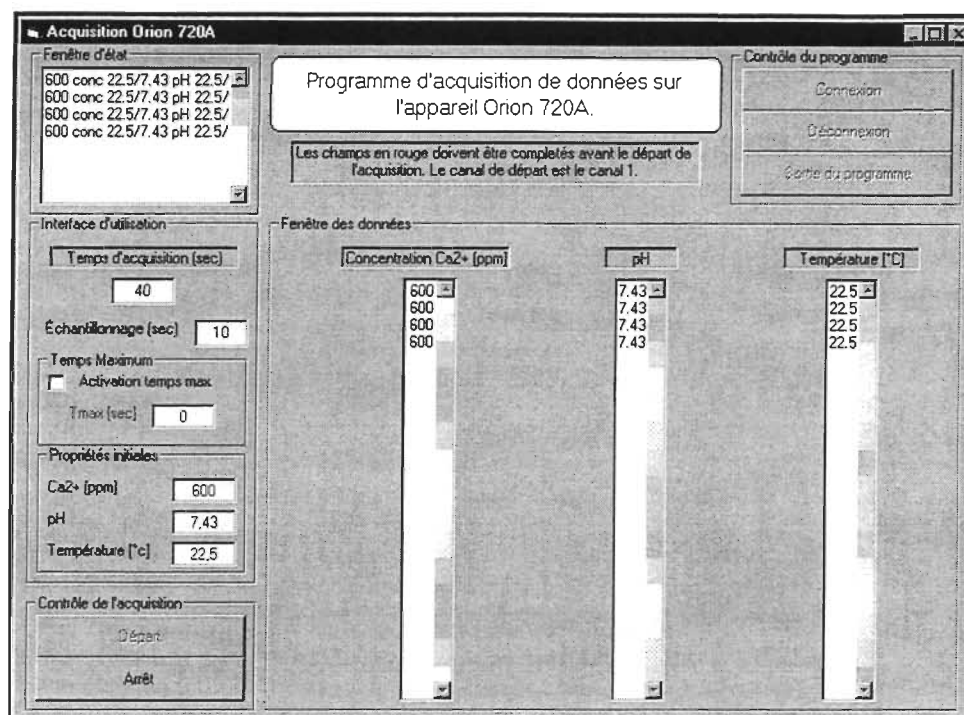


Figure 11 Programme d'acquisition de données en fonction

12. Si aucun problème n'est rencontré, on peut effectuer une autre acquisition en fermant le programme en appuyant sur le bouton « *Sortie du programme* » puis en recommençant la procédure de ce manuel à l'étape 1.

Description sommaire du programme d'acquisition de données

Les sous-routines de préparation dénombrent 6 sous-routines tandis que les principales et les fermetures en comptabilisent 4 chacune. Finalement, 2 sous-routines composent les options. Sans décrire en détail les sous-routines, énonçons les fonctions primaires de chaque sous-groupe avec des exemples d'opérations de la part du programme informatique.

Premièrement, il y a les sous-routines de préparation. Les sous-routines de préparation effectuent la connexion série entre l'appareil ORION 720A et l'ordinateur, la connexion

logique avec Excel, la mise en page du fichier de sauvegarde Excel, définition de l'intervalle de mesure de l'acquisition et le départ de l'acquisition de données. Deuxièmement, les deux sous-routines d'options gèrent le temps maximal d'acquisition si l'option est choisie par l'utilisateur. Troisièmement, deux des sous-routines principales ont pour fonction de contrôler les délais pour la lecture des données ainsi que des changements de canaux sur l'appareil ORION 720A. Les deux autres sous-routines elles, gèrent les données brutes envoyées par l'appareil. En effet, une sous-routine intercepte toutes les réponses provenant de l'appareil et effectue un préformatage des données. Ensuite, une sous-routine de conversion de réponse texte en données numériques prend le relais et complète ainsi le traitement des données brutes par l'affichage à l'écran et à l'écriture dans le fichier Excel des données finales. Quatrièmement, il y a les sous-routines de fermeture du programme. Ces sous-routines effectuent toutes les opérations nécessaires à la fermeture du programme. La fermeture de la connexion physique entre l'appareil et l'ordinateur, l'arrêt de l'acquisition, la fermeture de la connexion Excel, la sauvegarde des données sous forme de fichier Excel et finalement, la fermeture du programme sont les principales fonctions du groupe de fermetures.

Annexe 3 : Étude de solubilité en continu

Procédure d'amorçage du montage en continu

La première étape consiste à ajuster le débit de sortie total de la pompe de recirculation à 200 mL/min. Avec un débit semblable, nous avons un temps de rétention moyen de la solution dans le système de 20 minutes et la turbulence dans le système limite la déposition des suspensions dans les tuyaux et dans les divers accessoires. Il faut noter que la mesure de tous les débits s'effectue avec un cylindre gradué et un chronomètre. En effet, il suffit de recueillir pendant un intervalle de temps fixe, un certain volume pour calculer facilement le débit en divisant le volume accumulé par le temps d'accumulation. Deuxièmement, on ajuste la valve micrométrique pour obtenir un débit de purge de 40 mL/min, soit 80% de recirculation et 20% de purge. Troisièmement, on ajuste le débit de la pompe d'appoint de solution de PCC pour compenser le débit de purge. Ainsi, on ajuste le débit à 40 mL/min ou selon le cas, au débit de purge réel. Quatrièmement, on démarre toutes les pompes et on laisse le système se stabiliser pendant un minimum de 5 minutes.

Après que le système soit stabilisé, on démarre le contrôleur de pH. Normalement, le contrôleur de pH acidifie le réservoir tampon 1 jusqu'à un pH de 7. Afin, de minimiser le choc de pH du contrôleur, on peut pré-acidifier le réservoir tampon 1 pour diminuer la quantité d'acide à ajouter. La dernière étape consiste à démarrer l'acquisition de données avec un intervalle d'acquisition de 10 secondes. Ainsi, avec cette méthode de démarrage, on peut caractériser la solubilité du carbonate de calcium en continu.

Annexe 4 : Étude de séquestration en continu

Procédure d'amorçage du montage en continu

Dans un premier temps, il faut verser dans le réservoir tampon 1 un volume de 2 litres et dans le réservoir DDJ, 900 mL de solution. Le reste de la solution servira à remplir le réservoir d'addition de carbonate de 4 litres. En second lieu, on prépare la solution de zéolite selon le dosage de l'expérimentation et on la verse dans le réservoir d'addition de zéolite qui a une capacité de 2 litres. Troisièmement, on vérifie la sonde à calcium et le programme d'acquisition de données. L'intervalle d'acquisition de données sera fixé à 20 secondes. En quatrième étape, on démarre la pompe d'addition de Ca^{2+} puis on équilibre le niveau dans le réservoir DDJ avec la valve appropriée. Lorsque le système est à l'équilibre, on démarre la pompe d'addition de zéolite en même temps que le départ de l'acquisition de données. La courbe résultante nous permettra d'évaluer le pouvoir séquestrant de la zéolite dans un mode d'opération continu.

Annexe 5 : Étude du drainage avec des charges minérales

Description du programme informatique

Le programme a été développé avec l'aide de banques de fichiers de commandes fournies avec la carte d'acquisition. De façon plus précise, la carte convertit le voltage analogique produit par le capteur de pression en un signal numérique interprétable par un ordinateur. Le programme informatique s'occupe de la réquisition des données ainsi que de la gestion de la carte d'acquisition. De plus, le programme contient la relation qui permet de relier la pression et le voltage. À la pression atmosphérique, le capteur donne 4,3 volts environ. Une courbe d'étalonnage fut donc construite entre la pression atmosphérique et le vide maximal possible par la pompe à vide. La procédure d'utilisation du programme est présentée ci-dessous. Après le lancement du programme, on obtient l'écran initial qui est illustré la figure 12.

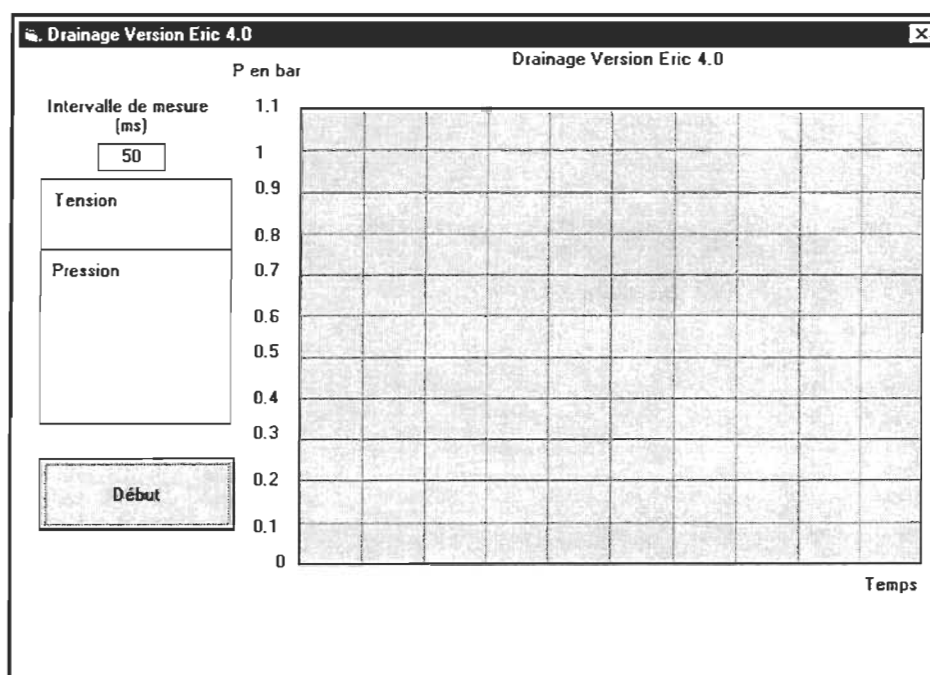


Figure 12 Écran initial du programme d'acquisition du drainage

Il est possible de choisir l'intervalle de mesure de la pression par la carte d'acquisition. Un intervalle de mesure de 50 ms s'inscrit par défaut car il correspond à la vitesse maximale de la carte. Le programme affiche aussi la tension reçue par la carte ainsi que la pression en diverses unités comme présenté à la figure 13. Un graphique en temps réel fait aussi parti des opérations que le programme effectue. L'avantage de ce graphique est que l'on peut déterminer immédiatement si l'expérimentation en cours produit des résultats répétitifs ou non et il permet aussi la détection d'erreurs de manipulation ou de fiabilité du montage.

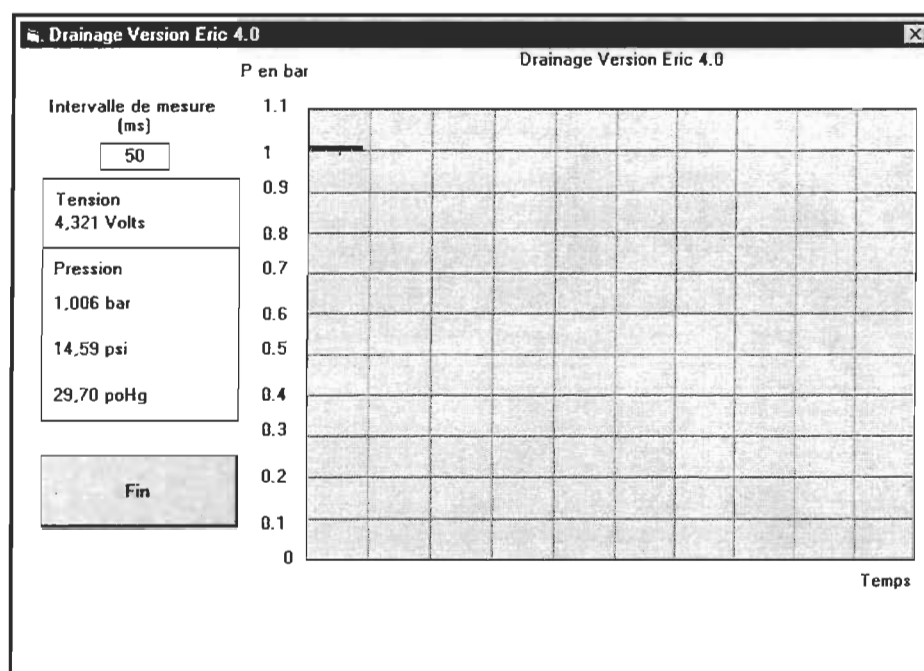


Figure 13 Écran du programme d'acquisition du drainage en fonction

Une fois l'expérimentation terminée, l'utilisateur appuie sur le bouton « fin » du programme pour pouvoir enclencher la section de sauvegarde des données. Le programme interroge l'utilisateur pour lui demander d'accepter ou non, le passage sous Excel. La figure 14 représente cette question. Si l'utilisateur choisit de ne pas continuer sous Excel, le programme s'arrête et les données sont perdues définitivement.

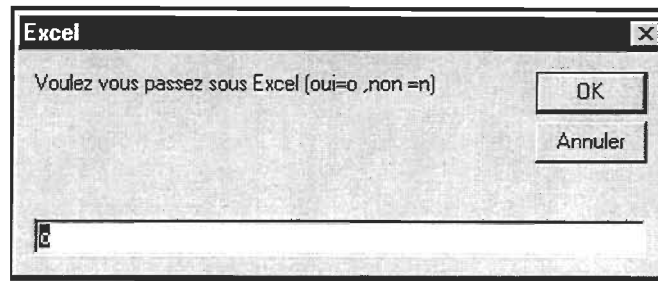


Figure 14 Interrogation du programme de drainage

Toutefois, si l'utilisateur choisit de poursuivre dans Excel, le programme informatique transfère les données vers celui-ci. Le programme se charge aussi de la mise en page des données dans la feuille Excel. Une fois dans Excel, les données sont accessibles pour effectuer des opérations mathématiques. La figure 15 présente la feuille Excel brute de données d'acquisition de pression en fonction du temps. Dans le but d'éliminer le maximum de bruit dans le graphique, un filtre qui consiste d'une moyenne sur 5 points sera utilisé.

La dernière étape d'un essai de drainage est la sauvegarde des données ainsi que du graphique sur Excel. Pour effectuer un autre essai de drainage, il faut recommencer le processus du début. Ainsi, nous obtiendrons, pour chaque essai de drainage, un graphique Excel avec la feuille de données correspondante.

Microsoft Excel - FICHIER.XLS [Lecture seule]

Fichier Edition Affichage Insertion Format Outils Données Fenêtre

Arial 10

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2	Temps (s)	P en bar	date/heure	2001-11-15	13:48:29				
3	0	1	Nom OP						
4	0,07	1,01	temps total (s)	19					
5	0,14	1,01							
6	0,22	1,01							
7	0,29	1,01							
8	0,36	1,01							
9	0,43	1							
10	0,5	1,01							
11	0,58	1,01							
12	0,65	1							
13	0,72	1							
14	0,79	1							
15	0,86	1							
16	0,94	1							
17	1,01	1							
18	1,08	1,01							
19	1,15	1							
20	1,22	1							
21	1,3	1							
22	1,37	1,01							
23	1,44	1,01							

Feuille1 / Feuille2 / Feuille3 / Feuille4 / Feuille5 / Feuille6 / Feuille7 / Feuille8 / Feuille9

Prêt NUM

Figure 15 Feuille Excel brute des données d'acquisition du drainage