

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

UTILISATION DES RÉSIDUS PAPETIERS DE DIVERSES SOURCES POUR LA PRODUCTION DE
MATÉRIAUX COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
JOËL SOUCY

MARS 2015



BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur, M. Ahmed Koubaa, pour son soutien et sa grande flexibilité, qui m'a permis d'obtenir mon diplôme tout en étant sur le marché du travail à temps plein. Remerciements spéciaux aussi à mon codirecteur, M. Bernard Riedl, pour sa contribution en moment opportun. Cette étude n'aurait pas été permise sans le soutien financier de FPInnovations, du CRSNG, du FQRNT ainsi que de la Fondation de l'UQAT, alors je leur exprime ma gratitude. Je suis aussi reconnaissant envers mon ami Sébastien Migneault, qui m'a vraiment apporté une aide concrète dans la réalisation des travaux au Laboratoire de biomatériaux de l'UQAT, à La Sarre. Je tiens à remercier le professeur François Godard, d'abord pour m'avoir accompagné dans l'acquisition des prérequis nécessaires à accéder à l'Université Laval avec une technique minière et, ensuite, pour m'avoir aidé à compléter le doctorat par de judicieux conseils en rhéologie. Finalement, je tiens à remercier ma conjointe, Julie Ménard, pour son aide en tant que réviseuse professionnelle et, surtout, pour sa patience à la maison pendant les moments plus difficiles.

Par ailleurs, je suis aussi reconnaissant envers mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien, qui contribue grandement à ma réussite et à mon épanouissement personnel. Enfin, je voudrais dédier cette thèse à ma fille Gabrielle qui, depuis son arrivée, donne un sens plus profond à mon existence et me permet davantage d'apprécier la vie.

AVANT-PROPOS

Ce document est présenté sous la forme d'une thèse de publications. Il a été conçu selon les critères de présentation adoptés par le comité du programme des 2^e et 3^e cycles en sciences de l'environnement de l'Université du Québec à Montréal. Cet ouvrage contient une introduction générale, une revue de littérature (Chapitre I), un cadre théorique (Chapitre II), une description de la méthodologie (Chapitre III), trois articles scientifiques présentés dans les chapitres IV, V et VI, ainsi qu'une conclusion générale. Je suis le premier auteur des articles scientifiques de la thèse. Les coauteurs m'ont aidé par leurs précieux conseils pour chacun des chapitres suivants :

Chapitre IV :

Soucy, J., Godard, F., Riedl, B., Rivard, P. et Koubaa, A. (2014). Étude du comportement rhéologique des composites bois-polymère chargés de résidus papetiers. Article soumis au journal *Rhéologie*.

Chapitre V :

Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256.

Chapitre VI :

Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). Chemical composition and surface properties of paper mill sludge and their impacts on High Density Polyethylene (HDPE) composites. Article soumis à *Journal of Wood Chemistry and Technology*.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	iii
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xv
RÉSUMÉ	xviii
ABSTRACT.....	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 La transformation du bois en papier et ses résidus	5
1.1.1 Le matériau bois	5
1.1.2 Les procédés de mise en pâte et la fabrication des papiers	9
1.1.3 Le traitement des effluents papetiers.....	12
1.1.4 La déshydratation des boues.....	17
1.1.5 Propriétés chimiques des boues papetières	19
1.1.6 Valorisation des résidus papetiers	22
1.1.6.1 L'enfouissement des boues	23
1.1.6.2 La valorisation agricole.....	24
1.1.6.3 La valorisation énergétique.....	26
1.1.6.4 Utilisation des résidus papetiers pour la fabrication des produits du bois	28
1.1.6.5 Utilisation des résidus papetiers pour la fabrication de CBP.....	31
1.2 Les matériaux composites bois-polymère (CBP).....	35
1.2.1 Présentation des matériaux composites	35

1.2.2	Présentation de la matrice thermoplastique.....	36
1.2.3	Transformation des thermoplastiques	38
1.2.4	Les mécanismes d'adhésion des polymères-fibres.....	42
1.2.5	Effets des propriétés des fibres sur les propriétés des CBP	45
1.2.5.1	Effet de l'essence des fibres.....	47
1.2.5.2	Effet de la proportion des fibres.....	48
1.2.5.3	Effet de la nature des fibres	48
1.2.5.4	Effet de la morphologie des fibres	49
1.2.5.5	Effet des traitements de surface des fibres.....	51
1.2.5.6	Effet des traitements thermiques de la matière lignocellulosique	52
1.2.6	Les additifs (adjuvants) utilisés dans les CBP.....	53
1.2.7	Effet des matières non conventionnelles dans les CBP.....	56
1.2.8	Vieillessement et résistance aux moisissures des CBP	59
1.2.9	Propriétés physico-mécaniques des CBP	60
1.3	Objectifs et hypothèses du présent travail.....	62
1.3.1	Hypothèses de la recherche	62
1.3.2	Objectifs de la recherche	63
1.3.3	Dispositif expérimental préconisé.....	64
1.3.4	Originalité des travaux	64
CHAPITRE II		
CADRE THÉORIQUE EN RHÉOLOGIE.....		
2.1	Viscosité, type de fluides et rhéologie	65
2.2	Viscoélasticité et thixotropie.....	68
2.3	Comparaison liquide-solide et caractérisation rhéologique	69
2.4	Différentes formes de viscosité.....	72
2.5	Effet de la température sur la viscosité	74
2.6	Effet des matières en suspension.....	76
2.7	Rhéologie et rhéométrie	78
2.8	Implication de la rhéologie dans les CBP	81

CHAPITRE III	
MATÉRIAUX ET MÉTHODES	84
3.1 Choix des matériaux.....	84
3.2 Échantillonnage et préparation des résidus papetiers.....	85
3.3 Caractérisation des boues.....	87
3.3.1 Caractérisation physique	87
3.3.1.1 Propriétés à l'état liquide	87
3.3.1.2 Profil de distribution des fibres.....	90
3.3.2 Caractérisation chimique des boues	92
3.3.2.1 Détermination de la teneur en cellulose.....	92
3.3.2.2 Détermination de la teneur en hémicelluloses	93
3.3.2.3 Détermination de la teneur en lignine.....	95
3.3.2.4 Détermination de la teneur en substances extractibles	96
3.3.2.5 Détermination de la teneur en cendres.....	97
3.3.2.6 Détermination de la teneur en azote.....	98
3.3.2.7 Détermination de la composition chimique par spectroscopie infrarouge	98
3.4 Préparation des mélanges polymère-boues	99
3.4.1 Mise en pastilles	99
3.4.2 Préparation des éprouvettes pour les essais physico-mécaniques	100
3.4.3 Mesure en rhéométrie oscillatoire	101
3.4.4 Analyse enthalpique différentielle (AED).....	101
3.5 Mesures des propriétés des CBP.....	102
3.5.1 Absorption d'eau et stabilité dimensionnelle	102
3.5.2 Essai de traction.....	102
3.5.3 Essai de flexion	103
3.5.4 Essai de résilience	105
3.5.5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	105
CHAPITRE IV	
ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE CHARGÉS DE RÉSIDUS PAPETIERS	106
4.1 Résumé.....	106
4.2 Abstract.....	107

4.3 Introduction.....	108
4.4 Matériel et méthodes.....	109
4.4.1 Préparation des matériaux.....	109
4.4.2 Propriétés des mélanges polymère-fibres.....	109
4.5 Résultats et discussions.....	112
4.5.1 Spectres mécaniques.....	112
4.5.2 Viscosité complexe.....	117
4.5.3 Analyse thermique différentielle (ATD).....	136
4.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	139
4.6 Conclusions.....	141
CHAPITRE V	
LE POTENTIEL DES BOUES PAPETIÈRES POUR LA FABRICATION	
DE MATÉRIAUX COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE – THE POTENTIAL	
OF PAPER MILL SLUDGE FOR WOOD-PLASTIC COMPOSITES.....	
5.1 Résumé.....	143
5.2 Abstract.....	144
5.3 Introduction.....	144
5.4 Material and methods.....	149
5.4.1 Sludge sample preparation.....	149
5.4.2 Sludge properties characterization.....	150
5.4.3 Composite manufacturing and testing.....	150
5.4.4 Statistical data analysis.....	152
5.5 Results and discussion.....	153
5.5.1 Sludge fiber distribution.....	153
5.5.2 Chemical composition.....	153
5.5.3 Composite properties.....	156
5.5.3.1 Tensile properties.....	157
5.5.3.2 Flexural properties.....	160
5.5.3.3 Izod resilience.....	162
5.5.3.4 Thickness swelling (TS) and water absorption (WA).....	163

5.5.4 Effect of chemical composition on physical and mechanical properties.....	165
5.5.5 Practical implications	168
5.6 Conclusion	169
5.7 Acknowledgements.....	169
CHAPITRE VI	
EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES RÉSIDUS PAPETIERS SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES FAITS DE POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ (PEHD) – CHEMICAL COMPOSITION AND SURFACE PROPERTIES OF PAPER MILL SLUDGE AND THEIR IMPACTS ON HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) COMPOSITES	
6.1 Résumé	170
6.2 Abstract	171
6.3 Introduction.....	171
6.4 Materials and Methods.....	176
6.5 Results and discussion	179
6.5.1 Chemical composition.....	179
6.5.2 Pulp surface characterization.....	182
6.5.3 Sludge surface characterization.....	186
6.5.4 WPC surface characterization	191
6.5.5 Effect of chemical composition on WPC tensile properties.....	194
6.5.6 Effect of chemical composition on WPC flexural properties.....	198
6.5.7 Effect of chemical composition on WPC impact energy	203
6.5.8 Water absorption and thickness swelling in sludge-filled WPCs.....	206
6.6 Conclusions.....	210
CONCLUSION.....	211
Conclusions générales.....	211
Recommandations	218
Pistes de recherche	220

ANNEXE A	
COMPLÉMENT À LA CARACTÉRISATION DES BOUES	224
ANNEXE B	
CONFIGURATION DES VIS DE L'APPAREIL POLYLAB DE HAAKE.....	225
ANNEXE C	
EXEMPLE DE COURBE OBTENUE EN ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE	226
ANNEXE D	
EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE TRACTION	227
ANNEXE E	
EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE FLEXION	228
ANNEXE F	
EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE RÉSILIENCE.....	230
BIBLIOGRAPHIE	231

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Déformations d'un échantillon de bois en fonction de sa position dans la bille (Perré et Badel, 2006).....	7
1.2 Schématisation de la microstructure de l'arbre (Mahmood, 2010).	8
1.3 Schéma simplifié du traitement des effluents papetiers (MDDEP, 2008).....	14
1.4 Population bactérienne en fonction de l'âge des boues dans un procédé en aérobie (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003).	17
1.5 Concentration des boues : a) schéma sur une table gravitaire, b) photo prise en industrie, c) schéma d'une presse à vis.	18
1.6 Principaux modes de disposition des résidus papetiers au Québec (MDDEFP, 2013).	22
1.7 Résistance en direction Z de formettes de boues mélangées selon différents ratios BS:BP en comparaison avec de la pâte vierge (Zerhouni, 2010).....	30
1.8 Schéma typique d'une extrudeuse monovis (Trotignon <i>et al.</i> , 2006).....	39
1.9 Lien monoester (a) et diester (b) formé par le PEMA et les groupements hydroxyles du bois ou de la cellulose (Bouafif <i>et al.</i> , 2008).	54
2.1 Relations entre la contrainte et le taux de déformation pour différents types de fluides : a) rhéofluidifiant, b) newtonien, c) rhéodilatant et d) de Bingham (Schramm, 2000).....	67
2.2 Domaine des sciences auquel la rhéologie s'intéresse.	67
2.3 Rhéogrammes observés pour un même fluide thixotrope : (a) à contrainte imposée, (b) à vitesse imposée.	69
2.4 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un caoutchouc à 120 °C selon les principaux modèles de viscosité (loi de Carreau-Yasuda; 1 : a = 0,7; 2 : a = 0,55 et 3 : a = 0,40) (Dimier, 2003).....	74
2.5 Exemple de courbe maîtresse obtenue avec du polyéthylène et des sciures de bois à 170 °C pour des sciures fines, moyennes et grossières (Godard <i>et al.</i> , 2008).	77
3.1 Photos des boues mixtes sèches : (a) PTM, (b) PCTM et (c) kraft (Migneault, 2011).	86

3.2	Conformation de la cellulose selon Krassig (1993).....	92
3.3	Principaux sucres à la base des hémicelluloses contenues dans le bois (Rowell, 2005; Ghose et Hashmi, 1983).	93
3.4	Structure d'une hémicellulose abondante dans les conifères (Savoie, 2011).	94
3.5	Les trois principaux alcools à la base de la lignine.	95
3.6	Courbe typique d'un essai de traction.	103
4.1	G' et G'' en fonction de la fréquence pour les mélanges polymère-boues à 190 °C.	115
4.2	Viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation à 190 °C.	119
4.3	Courbe maîtresse faite avec facteur de translation verticale.	128
4.4	Tangente de perte en fonction de G* pour différentes formulations.	130
4.5	Composante imaginaire en fonction de la composante réelle de la viscosité complexe à 190 °C.....	133
4.6	Aperçu des mélanges polymère-fibres au microscope électronique à balayage.	140
5.1	Images obtenues au MEB à 1000x pour les PTM (a), PCTM (b) et kraft (c).	158
5.2	Absorption d'eau (a) et gonflement en épaisseur (b) pour les CBP contenant 40 % de boues au ratio BS:BP de 3:7.	164
6.1	Spectre FTIR de la pâte et des boues PTM.	183
6.2	Spectre FTIR de la pâte et des boues PCTM.....	184
6.3	Spectre FTIR de la pâte et des boues kraft.	185
6.4	Spectre des CBP faits avec les boues.	192
6.5	Images au MEB des CBP faits de boues à 1000x.....	193
6.6	Module de Young (E) en fonction du taux de cellulose dans les CBP ¹	196
6.7	Résistance maximale en traction (R _m) en fonction du taux de cellulose dans les CBP ¹	197
6.8	Résistance maximale en traction (R _m) en fonction du taux de cendres dans les CBP ¹	198
6.9	Module d'élasticité (MOE) en fonction du taux de cellulose dans les CBP ¹	200
6.10	Module d'élasticité (MOE) en fonction du taux de lignine dans les CBP ¹	201

6.11	Module de rupture (MOR) en fonction du taux de cellulose (a) et du taux de cendres (b) dans les CBP ¹	202
6.12	Énergie d'impact en fonction du taux d'azote dans les CBP ¹	205
6.13	Énergie d'impact en fonction du taux de cendres dans les CBP ¹	206
6.14	Gonflement en épaisseur après 90 jours d'immersion en fonction du taux de cellulose dans les CBP ¹	208
6.15	Gain de masse après 90 jours d'immersion en fonction du contenu en matière hydrophile dans les CBP ¹	209

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Propriétés relatives du bois en fonction de chacune des directions ¹	6
1.2 Propriétés des différents types de papier (Koubaa, 1996).	11
1.3 Fréquence de mesures et normes de rejet des effluents papetiers pour des fabriques construites après le 21 octobre 1992 (MDDEP, 2008).	13
1.4 Propriétés générales des boues (Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003).	15
1.5 Composition des boues PTM, PCTM et kraft (Zerhouni, 2010).	20
1.6 Analyse chimique des boues primaires et de désencrage (Rashid <i>et al.</i> , 2006).	21
1.7 Proportion (%) des matières inorganiques dans les boues de papier désencré (Davis <i>et al.</i> , 2003).	21
1.8 Utilisation des boues dans la fabrication de produits dérivés du bois.	34
1.9 Propriétés de différents polymères (Trotignon <i>et al.</i> , 2006).	37
1.10 Force de consolidation des matériaux à l'échelle moléculaire et atomique (Petrie, 2007).	43
2.1 Comparaison entre l'analyse des contraintes dans un liquide et un solide en lien avec la rhéologie.	70
2.2 Comparaison entre les modèles de Kelvin-Voigt et Maxwell simple (Baravian, 2006; Haake, 1994).	72
2.3 Évolution des modèles de viscosité.	73
2.4 Comparaison entre différents systèmes de rhéométrie rotationnelle (Chapdelaine, 1998; Schramm, 2000).	80
3.1 Description et caractéristiques des fibres utilisées.	85
3.2 Formulations de boues.	86
3.3 Paramètres d'injection dans la presse Arburg 370 A.	100
4.1 Caractéristiques géométriques moyennes des résidus papetiers ^a	110
4.2 Fréquence et valeur des modules G' et G'' au point de croisement à 180, 190 et 200 °C.	114

4.3	Valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil à 190 °C.....	124
4.4	Facteurs de translation verticale.	126
4.5	Facteurs de translation a_T et énergie d'activation (E_a).	127
4.6	Résultats obtenus en analyse thermique différentielle (ATD).....	138
5.1	Formulation des CBP utilisée dans le dispositif expérimental.	152
5.2	Composition chimique des pâtes, des boues primaires (BP) et des boues secondaires (BS) provenant des trois procédés de mise en pâte différents ^{a,b,c,d}	154
5.3	Analyse de variance (valeur de F) pour les propriétés physiques et mécaniques des CBP faits de BP et de BS.	156
5.4	Propriétés mécaniques des CBP faits de boues pour chacune des formulations étudiées ^{a,b}	159
5.5	Résultat d'immersion après 90 jours pour les formulations étudiées ^a	163
5.6	Coefficients de corrélation entre les propriétés des CBP et la composition chimique des boues.....	166
6.1	Formulation des CBP du dispositif expérimental.....	179
6.2	Composition chimique des boues provenant des procédés PTM, PCTM et kraft ^a	181
6.3	Pics fréquemment observés dans la matière lignocellulosique.	182
6.4	Spectre d'absorption au FTIR du PEHD.	194

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Français (anglais)

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AED	Analyse enthalpique différentielle
ANOVA	Analyse de variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD (DSC)	Analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
BPD	Boues de papier désencré
BP (PS)	Boues primaires
BM (MS)	Boues mélangées, boues mixtes
BS (SS)	Boues secondaires, boues activées
CBP (WPC)	Composites bois-polymère, composites boues-polymère
C/N	Ratio de carbone sur l'azote
DO (OD)	Demande d'oxygène
DBO (BOD)	Demande biochimique en oxygène
DCO (COD)	Demande chimique en oxygène

E	Module d'élasticité en traction (de Young)
F/M	Ratio de nutriments sur la masse des microorganismes
AQF (FQA)	Analyseur de la qualité des fibres
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GE (TS)	Gonflement en épaisseur
ISV (SVI)	Indice de sédimentation volumétrique
MDF	Panneaux de fibres de moyenne densité
MES (TSS)	Matières en suspension
MO (OM)	Matières organiques
MOE	Module d'élasticité en flexion
MOR	Module de rupture en flexion
NO _x	Oxyde d'azote
OSB	Panneaux de fibres à lamelles orientées
PE	Polyéthylène
PEO	Oxyde de polyéthylène ou polyoxyéthylène
PEBD (LDPE)	Polyéthylène basse densité
PEHD (HDPE)	Polyéthylène haute densité
PF	Adhésif de phénol-formaldéhyde

PP	Polypropylène
PTCM (CTMP)	Pâte chimico-thermomécanique
PTM (TMP)	Pâte thermomécanique
PVC	Polychlorure de vinyle
Rm	Résistance maximale en traction (valeur de la contrainte)
SEPM	Groupe sapins, épinettes, pins gris, mélèzes
SPE (EPS)	Substances polymères extracellulaires
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
UF	Résine d'urée formaldéhyde
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

RÉSUMÉ

Les usines de pâtes et papiers disposent généralement de leurs résidus solides par combustion ou enfouissement. Les boues primaires (BP) sont mélangées aux boues secondaires (BS) dans les procédés de déshydratation. Cette étude vise à valider l'utilisation des résidus solides comme une source potentielle de fibres pour l'industrie des matériaux composites bois-polymère (CBP). Trois usines utilisant des copeaux résineux dominés par l'épinette noire ont été choisies pour échantillonner des BP et des BS, soit une de pâte thermomécanique (PTM), une chimico-thermomécanique (PCTM) et une de kraft. Un dispositif expérimental utilisant ces trois sources d'approvisionnement (PTM, PCTMP et kraft), trois proportions de boues (20, 30 et 40 %) et deux ratios de boues primaires et secondaires (BP:BS = 1:9 et 3:7) a été suivi pour fabriquer des CBP dans une matrice de polyéthylène haute densité (PEHD).

Les résultats montrent que les BP, étant riches en fibres et en cellulose, améliorent les propriétés des CBP, alors que les BS les affaiblissent. Les boues kraft semblent les mieux adaptées pour faire des CBP, mais les boues PTM et PCTM améliorent aussi la rigidité et la résistance du PEHD. Les tests d'immersion montrent que les BP et les BS sont toutes deux hydrophiles et que les résultats dépendent principalement de la proportion des boues. La caractérisation des boues a permis de lier la composition chimique des boues aux propriétés physico-mécaniques des CBP indépendamment de la source de provenance. La présence de cellulose et des matières inorganiques est souhaitable alors que les substances extractibles, les composés azotés et la lignine le sont moins. Les mélanges polymère-boues à l'état fondu ont un comportement rhéologique distinct des CBP faits à partir de bois. Le principe de superposition temps-température a été validé. Une courbe maîtresse de viscosité dynamique complexe reliant toutes les conditions expérimentales a été faite à partir d'un facteur de translation verticale en appliquant une loi de type Carreau-Yasuda à contrainte seuil.

Mots-clés : Boues primaires, boues secondaires, procédés papetiers, résidus papetiers, composites bois-polymère, caractérisation des boues et propriétés physico-mécaniques.

ABSTRACT

Paper mills usually dispose of their solid waste by landfilling, landspreading or combustion. Prior to disposal, the primary sludge (PS) and the secondary sludge (SS) are mixed in the dewatering and pressing operations. This study aims to validate the use of papermill sludge as potential fiber source for wood-plastic composites (WPC). The sludge was selected from a thermomechanical pulping (TMP), a chemico-thermomechanical pulping (CTMP) and a Kraft pulping process using black spruce as dominant species. The primary sludge, the secondary sludge and the mixed sludge were sampled from the three selected paper mills. The experimental design used for the production of WPC included three sludge type (TMP, CTMP and Kraft), three sludge proportion (20, 30 and 40%) and two PS:SS ratios (9:1 and 7:3). High density polyethylene (HDPE) was selected as matrix.

The results distinguished the rheological properties of the sludge and HDPE melted blends compared to the traditional WPC made from wood flour. Time-temperature superposition behaviour was validated and a master curve linking all experimental conditions was made using a vertical translation factor and a Carreau-Yasuda law with a zero shear stress. The PS is rich in fibers and cellulose which improves the mechanical properties of the WPC while we observed the opposite effect for the SS. The Kraft sludge seemed more adapted for the production of WPC, but the TMP and the CTMP sludge also improved the stiffness and resistance when added into the HDPE. Both PS and SS are hydrophilic and the sludge proportion in the WPC was the dominant factor to explain the thickness swelling and water absorption. The chemical composition of the sludge could explain most of the physical and mechanical properties of the WPC regardless of the source used. The cellulose content and the inorganic content (referred as ash content) appeared to be more desirable in the HDPE while extractives, nitrogen and lignin contents negatively impacted the WPC properties.

Keywords: Primary sludge, secondary sludge, pulping process, paper mill residues, wood-plastic composites, sludge characterization, and physical and mechanical properties.

INTRODUCTION

La production des pâtes et papiers génère de grandes quantités d'eaux usées, qui doivent subir plusieurs traitements avant d'être déversées dans l'environnement. Le traitement des eaux est utilisé principalement pour réduire les matières en suspension (MES), la demande biochimique en oxygène (DBO) et la toxicité des eaux usées avant les déversements (Gilbride et Fulthorpe, 2004). Chaque tonne de papier produite génère environ 45 kg de résidus solides appelés « boues » (Son *et al.*, 2004). En 2011, on estimait que les papetières du Québec généraient plus de 1 380 000 tonnes de boues humides (MDDEFP, 2013). Le recyclage des papiers génère de quatre à dix fois plus de boues que la production à partir de fibres vierges (Mahmood et Elliott, 2006). On estime que la production mondiale de boues par les usines de pâtes et papiers se chiffrera à 4,8 millions de tonnes sèches en 2050 (Mabee, 2001).

Les résidus papetiers solides sont divisés en deux catégories : les boues primaires (BP) et les boues secondaires (BS). Les boues primaires proviennent de la sédimentation des effluents et contiennent une partie des matières en suspension (MES) des effluents papetiers. Ces MES contiennent de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et peuvent aussi contenir de l'écorce ou d'autres additifs servant à la production des papiers, comme les agents de remplissage (Mahmood et Elliott, 2006; Chen *et al.*, 2002). Les boues secondaires proviennent des bioprocédés qui réduisent les polluants organiques et la DBO dans les effluents qui ne sont pas récupérés par les traitements primaires. Ces effluents contiennent des MES en plus des matières en solution (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Les boues secondaires contiennent une proportion importante de bactéries qui ont tendance à retenir l'eau et

à se gélifier, ce qui les rend très difficiles à décanter ou à sécher (Mahmood et Elliott, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Mabee, 2001). Dans plusieurs usines, on mélange les BP avec les BS pour faciliter la décantation des boues secondaires. L'appellation « boues mixtes » (BM) se réfère au mélange des BP et des BS.

On dispose généralement des boues par enfouissement ou par combustion (Beauchamp *et al.*, 2002). La disposition des boues demeure un véritable fardeau pour l'industrie papetière puisqu'elle représente jusqu'à 60 % des coûts relatifs aux traitements des effluents (Mahmood et Elliott, 2006). Au Canada, les techniques d'enfouissement et d'épandage provoquent des pressions populaires, car les cultures bactériennes actives dans les boues génèrent des odeurs désagréables et d'autres polluants pouvant détruire la faune et la flore (Pearson, 2005). L'incinération des boues est coûteuse à cause de leur forte teneur en humidité et génère en plus de la pollution atmosphérique. Des études récentes proposent le compostage, la production d'éthanol, des traitements thermiques (pyrolyse, vitrification, gazéification) et l'oxydation chimique pour disposer des boues. Cependant, ces technologies sont soit trop coûteuses, soit elles requièrent des investissements trop importants pour être rentables, soit elles génèrent d'autres sous-produits susceptibles d'être contestés par les environnementalistes (Beauchamp *et al.*, 2006; Mahmood et Elliott, 2006). Devant l'imposition inévitable de normes environnementales plus strictes, comme l'interdiction d'enfouir les matières putrescibles dès 2020 au Québec, l'industrie papetière doit trouver une solution pour disposer de ces résidus de manière plus écologique. La solution proposée dans ces travaux de recherche est d'en disposer en fabriquant des matériaux composites bois-polymère (CBP, composites boues-polymère). D'ailleurs, la demande pour les CBP devrait croître au cours des prochaines années (CRIQ, 2003).

Quelques études montrent que les fibres papetières offrent un avantage sur les sciures de bois généralement utilisées pour la fabrication de CBP, puisque les traitements

subis par les fibres dans les procédés de défibrage y sont bénéfiques (Soucy, 2007; Migneault, 2007; Le Baillif et Oksman, 2006). Les boues primaires (BP), étant composées de fibres trop courtes pour en faire des papiers ou de fibres rejetées aux égouts, offrent l'avantage d'être disponibles à une taille convenable pour les procédés de transformation conventionnels de matières plastiques. Elles sont donc une source d'agent de renfort pour les plastiques. D'autre part, les boues secondaires (BS) ont des propriétés adhésives qui s'apparentent à plusieurs adhésifs d'origine naturelle, comme les colles à base d'amidon, de caséine ou de dérivés animaux (Petrie, 2007). Les propriétés adhésives des BS ont été confirmées dans la fabrication de formettes fabriquées à partir de boues mélangées (BM) (Zerhouni, 2010). Des études récentes montrent aussi leur efficacité pour améliorer la résistance des panneaux de fibres à moyenne densité (MDF) (Geng *et al.*, 2006, 2007a; Migneault *et al.*, 2010b, 2011a).

Jusqu'à présent, peu d'études ont traité de l'application des résidus papetiers dans la conception de CBP, d'où l'originalité de nos travaux, qui établissent une caractérisation complète des différents types de résidus papetiers et en déterminent les liens avec les mélanges polymère-fibres fondus jusqu'aux propriétés physico-mécaniques. Le choix d'utiliser un polyéthylène haute densité est justifié par son abondance dans les publications et les marchés dans le cadre d'une étude exploratoire comme celle-ci. Toutefois, la disponibilité relativement récente des polymères compostables (tout comme les boues) ouvrira certainement plusieurs possibilités additionnelles d'applications pour les composites bois-polymère faits de résidus papetiers. Ces nouveaux polymères rendront les CBP attrayants d'un point de vue environnemental, à condition qu'ils soient bien utilisés et disposés. La disposition de ces CBP s'avère de moins en moins un obstacle avec l'arrivée des services de cueillettes sélectives pour les matières compostables dans certaines municipalités au Québec. Il ne restera plus qu'à trouver des applications niches pour lesquelles ces produits auront une durabilité suffisante et qui minimiseront leur empreinte écologique. Un premier exemple de CBP serait les récipients utilisés par les

pépinières pour transplanter l'ensemble du système racinaire des arbres. Le contenant pourrait être laissé dans le sol, et l'arbre bénéficierait d'une source en matière minérale et des éléments nutritifs provenant des boues lors de la décomposition du pot. Un second exemple serait le remplacement de certains contenants rigides utilisés pour l'emballage et le transport de marchandises. Finalement, toute l'industrie de la construction pourrait être ciblée par les CBP; mentionnons à titre d'exemple les patios, les clôtures et les tables de pique-nique. Cependant, le défi de performance persistera, car même avec la fibre vierge ou traitée, les CBP traditionnels ont des difficultés à pénétrer efficacement ce marché.

CHAPITRE I

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 La transformation du bois en papier et ses résidus

Les boues sont les résidus solides provenant du traitement des eaux des effluents papetiers. Leur composition sera donc influencée par les propriétés des copeaux de bois à l'origine de la fabrication des papiers. Outre les copeaux de bois, l'industrie papetière utilise plusieurs additifs chimiques et d'autres matières premières pour consolider le papier ou en améliorer l'apparence. Ces matières sont susceptibles de se retrouver dans les résidus papetiers (Chen *et al.*, 2002). De plus, les résidus papetiers peuvent provenir de différents procédés dont les effluents peuvent résulter de différents types de traitement. La composition chimique et les propriétés physiques des boues dépendront donc de la matière première et de ces traitements. Nous présumons que ces divergences engendreront des variations dans les propriétés physico-mécaniques des matériaux composites qui les utiliseront comme source d'approvisionnement en fibres. Cette section propose une revue exhaustive des propriétés du matériau bois conduisant aux propriétés des boues issues de différents procédés papetiers.

1.1.1 Le matériau bois

Le matériau bois est perçu comme un choix écologique. Il s'agit d'une ressource renouvelable, recyclable et biodégradable. Le bois est un matériau fortement

anisotrope et hétérogène composé principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Des substances extractibles et des matières inorganiques appelées « cendres » s'y trouvent aussi en faible quantité. On distingue d'importantes variations dans ces composantes en fonction de l'essence, l'âge de l'arbre, la position dans l'arbre, mais surtout en fonction de la nature de l'essence, soit des bois de résineux ou des bois de feuillus (Perré, 2007).

Un jeune arbre produit des fibres de bois courtes, appelées « bois juvénile ». Quand il vieillit, ces fibres produites s'allongent jusqu'à une longueur maximale (environ 2 mm pour les feuillus et 5 mm pour les résineux) et elles portent ensuite l'appellation de « bois mature ». Le bois d'aubier est peu lignifié et le bois de cœur (duramen) est totalement lignifié, donc il est plus riche en substances extractibles. Les anneaux de croissance montrent aussi une variation importante entre le bois initial, plus poreux, et le bois final, plus dense et plus lignifié (FPL, 2010). Les propriétés des fibres de bois varient aussi en fonction des positions longitudinales, radiales et tangentielles comme présentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 Propriétés relatives du bois en fonction de chacune des directions¹.

Propriétés	Tangentielle	Radiale	Longitudinale
Résistance mécanique	1	2	20
Retrait	1	0,5	0
Conductivité thermique	1	1,5	2
Diffusion massique (eau)	1	1-2	20
Perméabilité	1	1-10	10-100

¹ Les valeurs indiquées dans le tableau permettent de prévoir ce qui serait observé en termes d'ordre de grandeur dans les directions radiales et longitudinales en fonction d'une valeur observée dans la direction tangentielle (Perré, 2007).

L'aubier contient beaucoup plus d'eau que le bois de duramen, mais le duramen a une perméabilité à l'eau plus faible qui le rend plus difficile à sécher. L'aubier des feuillus contient moins d'eau (80-120 %) que celui des résineux (150-200 %). Dans le

duramen, ce sont les feuillus qui contiennent légèrement plus d'eau (60-100 %) en comparaison avec le bois provenant d'essence résineuse (40-80 %). Or, les propriétés hygroscopiques et l'anisotropie du bois influenceront son comportement au séchage (figure 1.1). Sur une pièce de bois, les défauts comme les gerces de surface, le gauchissement, le fendillement, l'affaissement et l'encroûtement peuvent être observés si les conditions de séchage ne sont pas adéquates (Cech et Pfaff, 1980).

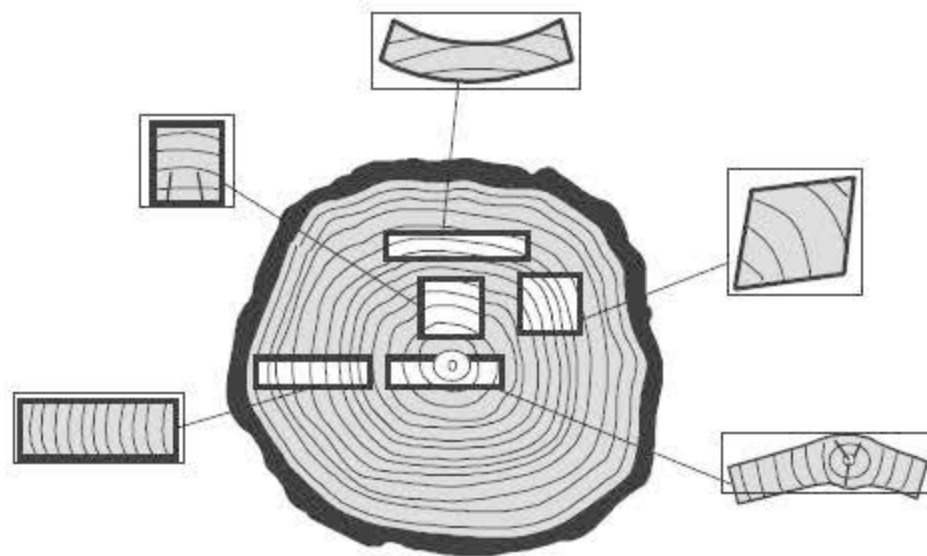


Figure 1.1 Déformations d'un échantillon de bois en fonction de sa position dans la bille (Perré et Badel, 2006).

Le bois dans l'arbre est presque tout mort. La seule partie vivante est constituée des cellules de parenchymes et d'aubier, qui totalisent une épaisseur d'environ 100 μm , soit une dizaine de cellules d'épaisseur. Les parenchymes ont une épaisseur d'environ 100 μm et servent au transport de l'eau et des réserves de nutriments. Les cellules vivantes dans le bois ont une paroi mince, une forme allongée et sont peu lignifiées. Elles contiennent uniquement les couches M (la lamelle moyenne), P (la paroi cellulaire primaire) et S1 (la première couche de la paroi secondaire). Les cellules mortes, quant à elles, ont une forme plus ovale et une paroi très épaisse. Au fur et à

mesure que le processus de lignification progresse, les deux autres couches de la paroi secondaire (S2 et S3) se forment. Les microfibrilles sont des filaments de cellulose cristalline que l'on trouve dans les parois cellulaires de l'arbre. La paroi secondaire S1 sert de support pour empêcher la cellule chargée d'eau d'éclater dans le sens radial, et son épaisseur approximative est de $0,1 \mu\text{m}$. La paroi secondaire S3 est aussi mince que la S1 et elle contient des microfibrilles alignées près de l'horizontale et une paroi interne dite verruqueuse (figure 1.2). C'est la paroi secondaire S2 qui procure à l'arbre sa force structurale grâce aux microfibrilles orientées le plus près de la verticale. Il est à noter que la couche S2 est la plus épaisse des cellules (jusqu'à $2 \mu\text{m}$) et peut contenir jusqu'à 20 % de lignine pour les résineux (Bodig et Jayne, 1982). C'est à l'échelle nanométrique que les chaînes de cellulose procurent sa résistance théorique maximale en tension de 1700 GPa (Biermann, 1996).

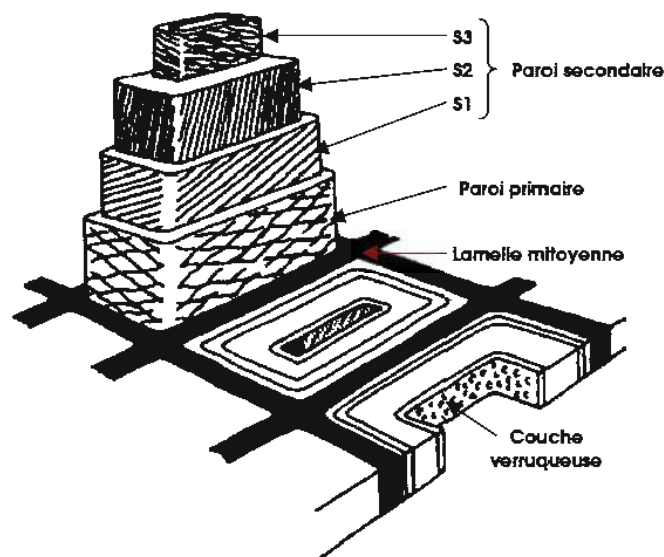


Figure 1.2 Schématisation de la microstructure de l'arbre (Mahmood, 2010).

Les procédés papetiers utilisent comme matière première un bois sous forme de copeaux écorcés avant de les réduire à l'état de fibres dans des raffineurs. Le séchage des copeaux s'effectue en deux étapes : la première étant l'évacuation de l'eau libre,

la seconde étant l'évacuation de l'eau liée qui induit un gradient d'humidité à l'intérieur des copeaux (Gigler *et al.*, 2000). Les copeaux sont souvent séchés à l'air libre, provoquant une dégradation par une oxydation exothermique qui réduit leur poids d'environ 1 % par mois et facilite du même coup la mise en pâte (Biermann, 1996).

1.1.2 Les procédés de mise en pâte et la fabrication des papiers

La mise en pâte des fibres de bois peut être accomplie soit par des procédés mécaniques, chimiques ou un mélange des deux. En général, l'addition de produits chimiques augmente la teneur en cellulose des pâtes, mais réduit le rendement global du procédé (Biermann, 1996). Le procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM) est un procédé dit à haut rendement puisqu'il permet de récupérer au-delà de 90 % des copeaux. La PTM chauffe des copeaux de bois par de la vapeur à une température supérieure à 100 °C afin d'amollir les fibres avant le raffinage. C'est un effet de compression et de décompression successive qui facilite la séparation des fibres dans les disques rotatifs du raffineur. L'utilisation de deux raffineurs en série améliore davantage les caractéristiques des pâtes préparées, car on y augmente la proportion de fibres longues (Garceau, 1989). À des températures de raffinage de l'ordre de 120 à 130 °C, la lignine est suffisamment amollie pour faciliter la séparation des fibres, mais au-delà de 140 °C, l'amollissement subséquent de la lignine pourrait nuire à la fibrillation (Smook, 2002).

Le procédé de mise en pâte kraft, qui signifie résistant en allemand et en suédois, est un procédé chimique de fabrication de la pâte en milieu alcalin ayant un rendement d'environ 50 %. La pâte obtenue possède une bonne résistance mécanique, un bon indice d'éclatement et une bonne longueur de rupture. Pour fabriquer cette pâte, les copeaux de bois sont cuits environ pendant 2 h à 170 °C dans la soude caustique contenant des carbonates de calcium et des sulfures de sodium pour permettre le

craquage de la lignine, libérant ainsi les fibres. Le mécanisme réactionnel comporte les trois étapes suivantes (Yang et Liu, 2005) :

1. adsorption des hydroxydes et des hydrosulfures sur la lignine;
2. réaction de dégradation en surface de la lignine;
3. désorption du produit dégradé.

Il est important de noter que pendant une cuisson type, 80 % de la lignine, 50 % des hémicelluloses, dont principalement les xylanes, et 10 % de la cellulose sont dissous (Smook, 2002). Les acides gras résiniques et les matières inorganiques sont aussi retirés de la pâte lors des étapes de cuisson et de lavage (Biermann, 1996).

Un autre procédé chimique comme celui de la pâte bisulfite obtient un rendement d'environ 45 %. Ce procédé utilise le bisulfite de calcium pour dissoudre la lignine et les hémicelluloses à une température entre 130 et 140 °C pendant 6 à 8 heures. Ce procédé permet entre autres d'obtenir des pâtes à teneur en cellulose alpha supérieure. Il est à noter qu'en acidifiant moins et en réduisant la cuisson, il est possible de récupérer les hémicelluloses (Biermann, 1996; Smook, 2002).

Les procédés de mise en pâte chimico-thermomécanique (PCTM) sont des méthodes intermédiaires qui permettent d'obtenir un rendement d'environ 80 à 95 % selon les diverses variantes. Ce procédé est similaire à la PTM, à l'exception qu'on introduit préalablement un traitement chimique avec du sulfite de sodium ou de l'hydroxyde de sodium à une concentration d'environ 2 % par rapport au poids anhydre des copeaux. Par exemple, la sulfonation des copeaux s'effectue à des températures variant de 120 à 160 °C pendant 15 à 120 minutes selon l'essence. Le raffinage de la pâte requiert moins d'énergie et se fait à la pression atmosphérique en un ou deux stades. La pâte PCTM permet donc d'obtenir des fibres plus longues et plus flexibles,

comparativement aux méthodes purement mécaniques (Garceau, 1989; Biermann, 1996).

Le blanchiment des pâtes chimiques consiste à poursuivre l'extraction de la lignine pour obtenir un produit plus blanc, plus absorbant et plus résistant. Les principaux agents de blanchiment utilisés sont l'oxygène, l'hypochlorite de sodium, le dioxyde de chlore et le peroxyde d'hydrogène (MDDEP, 2011). Les pâtes peuvent être pressées, séchées et ensuite mises en ballot ou simplement diluées de 0,5 à 3 % avant d'être acheminées vers les machines à papier qui se chargeront d'en faire des rouleaux, des papiers traditionnels ou des cartons. Le tableau 1.2 présente les propriétés des papiers issus de différents types de pâtes à papier.

Tableau 1.2 Propriétés des différents types de papier (Koubaa, 1996).

Pâte	Indice d'écoulement (ml)	Densité (kg/m ³)	Résistance Z (kPa)	Énergie d'arrachage (J/m ²)	Résistance spécifique des liaisons (kPa)
TMP résineux	130-475	231-275	124-339	42-84	827-1900
CTMP bouleau	200-420	500-609	579-761	66-112	1730-1920
Kraft résineux blanchi	270-675	578-683	339-710	91-414	903-1600
Kraft résineux non blanchi	260-625	543-720	381-720	38-51	1080-1540
Kraft bouleau non blanchi	430-625	605-688	484-743	39-67	1230-1650

Les machines à papier utilisent comme matière première les pâtes issues des divers procédés en plus d'autres additifs pour améliorer les propriétés des produits finis ou leur taux de productivité. Ces matières se trouveront donc en partie dans les effluents. Parmi les matières inorganiques, on trouve les silices colloïdales, les carbonates de calcium, les pigments de charge et les argiles, qui s'ajouteront aux cendres issues du bois. L'amidon (conformation α -1,4) est aussi un polysaccharide de glucose s'apparentant à la cellulose (conformation β -1,4). L'amidon est ajouté dans la

production des papiers à des concentrations allant jusqu'à 0,3 % comme agent de force interne, coagulant, agent de rétention, surfactant au couchage ou agent de liaison entre les plis. De nombreux polymères solubles sont aussi ajoutés comme agent de rétention, coagulant, adhésif ou co-adhésif dans les saucés de couchage (Gaudreault, 2006). Ces matières sont susceptibles de se retrouver dans les boues primaires, mais pourraient aussi affecter les traitements biologiques dans les boues secondaires en raison de leur toxicité potentielle. À titre d'exemple, les alcools de polyvinyle s'avèrent toxiques aux *daphnia magna*, une espèce crustacée se nourrissant de bactéries présentes dans les eaux usées.

1.1.3 Le traitement des effluents papetiers

Les eaux usées doivent subir des traitements avant d'être rejetées dans l'environnement afin de réduire leurs matières en suspension (MES), leur demande en oxygène (DO) et leur toxicité (Gilbride et Fulthorpe, 2004). Des composés organiques chlorés, des métaux sous forme précipitée ou dissoute peuvent aussi se retrouver dans les effluents papetiers. Des microorganismes pathogènes peuvent aussi être générés dans les égouts ou les effluents d'une usine même avant le traitement. Les procédés de traitement des eaux utilisent généralement une étape de dégrossissage avec des grilles pour enlever les déchets solides qui se retrouvent dans les effluents avant de procéder aux traitements primaires, secondaires et tertiaires s'ils sont jugés nécessaires. Dans le cas des usines de pâtes et papiers, les traitements primaires et secondaires sont utilisés en tout temps pour respecter les normes environnementales, sauf si l'usine est rattachée à un système d'égouts municipal. Le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP, 2008) oblige les papetières du Québec à mesurer certains paramètres (tableau 1.3) pour assurer la conformité des eaux résiduelles aux normes environnementales.

Tableau 1.3 Fréquence de mesures et normes de rejet des effluents papetiers pour des fabriques construites après le 21 octobre 1992 (MDDEP, 2008).

Fréquence	Paramètres	Cibles
En continu	Débit	***
	pH	6-9,5
	Température (°C)	< 65
Quotidiennement	MES (kg/t) ¹	< 2,2-5,3
	DBO5 (kg/t) ¹	< 2,2-3,6
1 fois par semaine	Hydrocarbures pétroliers (C10-C50, mg/l)	< 2
	COHA (kg/tpb) ¹	< 0,2-0,25
1 fois par mois	DCO	n.d.
	Métaux (Al, Cu, Pb, Ni, Zn)	n.d.
	Toxicité aiguë (truite, UTa)	< 1
1 fois par trimestre	Dioxines et furanes (pc/l)	< 15
	BPC (µg/l)	< 3

¹ Les valeurs des cibles minimales représentent les limites mensuelles moyennes de rejet alors que les cibles maximales correspondent aux limites quotidiennes.

Les traitements primaires sont de simples séparations solide-liquide, alors que les traitements secondaires font appel à de la biomasse pour éliminer le reste des contaminants. Le traitement secondaire peut se faire en présence d'oxygène (aérobie) ou par fermentation en absence d'oxygène (anaérobie). Les procédés en aérobie génèrent de la chaleur, de l'eau (H₂O), du dioxyde de carbone (CO₂) et de la biomasse puisqu'ils opèrent dans la phase de croissance exponentielle des peuplements de microorganismes. En absence d'oxygène, la fermentation en milieu de méthanogenèse produit le méthane (CH₄) et du dioxyde de carbone. Toutefois, la production indésirable de dioxyde de soufre (H₂S) est à surveiller, notamment si le ratio C/N descend trop (Baudez, 2001; Ganta, 2002). Le dioxyde de soufre produit par les bactéries réductrices de sulfate est aussi toxique pour les bactéries qui produisent du biogaz. L'avantage de la fermentation est la production de biogaz et la réduction considérable des boues produites (Baudez, 2001). Par contre, ce n'est pas tous les effluents papetiers qui y sont directement compatibles. La figure 1.3 présente

un système typique de traitement des eaux dans une papetière par un traitement en aérobie.

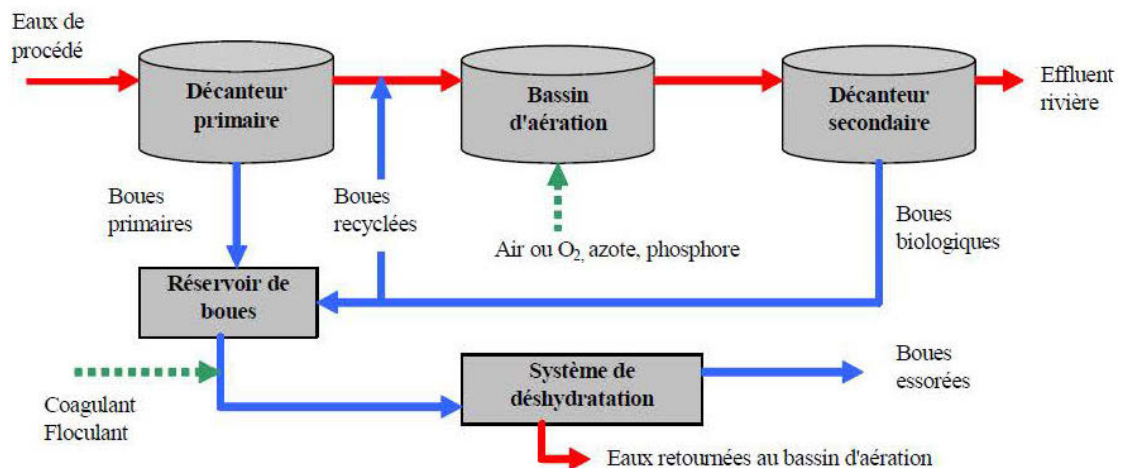


Figure 1.3 Schéma simplifié du traitement des effluents papetiers (MDDEP, 2008).

Les boues sont les matières solides accumulées dans les procédés de traitement des eaux. Les boues primaires (BP) sont donc les résidus solides obtenus par les traitements primaires. Elles se composent principalement de particules trop fines pour en faire des papiers et sont riches en composantes ligneuses telles que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elles peuvent aussi contenir de l'écorce et des additifs employés dans la production des papiers comme des agents de remplissage (Mahmood et Elliott, 2006; Chen *et al.*, 2002). Les boues secondaires ou activées (BS) sont riches en biomasse et contiennent en plus le reste des matières résiduelles des traitements primaires et des produits ajoutés pour faciliter la digestion comme de l'azote et du phosphore. Les BS sont difficiles à sécher, car les cellules des microorganismes contiennent une eau, appelée « eau liée », et les BS ont tendance à se gélifier (Mahmood et Elliott, 2006; Raszka *et al.*, 2006).

Une bactérie typique contient environ 80 % d'eau et 20 % de matières solides, dont 90 % sont de source organique. On peut estimer la composition chimique d'une bactérie comme étant $C_5H_7O_2N$ (Cheremisinoff, 1996). Toutefois, les bouillons présents dans les traitements secondaires contiennent une multitude de microorganismes. C'est pourquoi les boues sont complexes, et on doit mesurer plusieurs propriétés pour les caractériser comme le présente le tableau 1.4.

Tableau 1.4 Propriétés générales des boues (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Caractéristiques physiques	Caractéristiques chimiques	Caractéristiques biologiques
Propriétés des solides (fraction volumique, matière volatile, matière en suspension)	pH et alcalinité Teneur en composés ioniques (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-})	Demande biochimique en oxygène (DBO)
Taille et distribution des particules	Teneur en composés inorganiques (minéraux, cendres, carbone)	Demande chimique en oxygène (DCO)
Densité	Teneur en métaux (As, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Pb, Mg, Hg, Mo, Ni, Se, Na, Zn)	Toxicité
Couleur, odeur		Teneur en carbone, phosphore et azote organique
Température		Présence de bactéries, coliformes et virus
Conductivité	Teneur en composés organiques (cellulose, hémicelluloses, lignine, protéines, sucres)	Présence d'espèces pathogènes
Absorption et transmission		
Propriétés d'écoulement (viscosité et floes)	Teneur en gaz (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S , CH_4)	

Les décanteurs utilisés dans le traitement des eaux peuvent être de simples bassins de sédimentation, dans le cas où on évacue les particules solides vers le bas, ou des systèmes de flottation à air entraîné, dans le cas où on fait flotter les résidus solides pour les évacuer avec un râteau dans une écume. Des produits chimiques sont

généralement ajoutés pour faciliter la séparation solide-liquide dans ces décanteurs. L'industrie papetière produit aussi un dernier type de boues appelées « boues de papier désencré » (BPD), qui sont les rejets solides, riches en matières inorganiques, provenant du procédé de désencrage par flottation. Ces boues ont des propriétés bien différentes des autres boues et ne feront pas l'objet de cette étude.

La façon d'opérer une usine de traitement affectera aussi grandement les propriétés des boues et les types de microorganismes qui y vivront. À titre d'exemple, dans un procédé de boues activées, une partie des boues secondaires est toujours retournée par pompage vers le bassin d'aération, même si ce retour a été omis sur le schéma simplifié de la figure 1.3. Ce paramètre influencera le temps de séjour des boues, qui est un paramètre critique pour l'obtention d'une boue qui se sédimentera facilement dans le décanteur secondaire. Une culture trop jeune de microorganismes sera riche en bactéries sphériques (coques) et sera plus difficile à sédimenter. À l'opposé, un bouillon avec un trop long temps de séjour risque de former des bactéries filamenteuses qui produiront des gaz comme le dioxyde de soufre et risque de faire remonter toutes les matières solides en surface des décanteurs secondaires, provoquant ainsi des déversements indésirables dans les effluents finaux de l'usine. L'idéal est d'avoir une culture riche en microorganismes ciliés qui sont plus propices à la sédimentation (figure 1.4). On contrôle aussi les populations par le ratio F/M indiqué dans la figure 1.4, qui représente le ratio entre les quantités de nutriments et la biomasse.

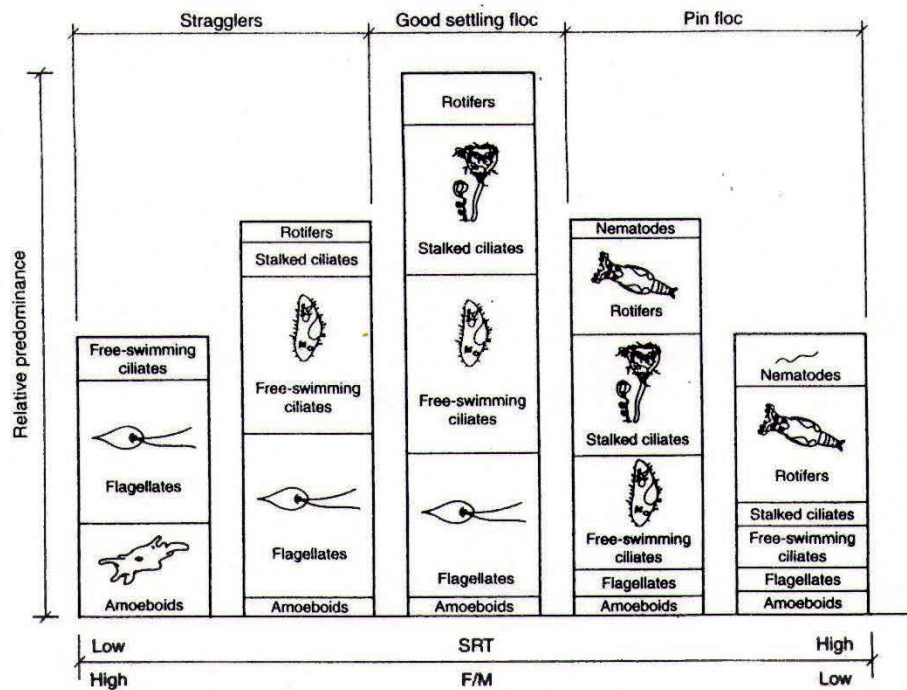


Figure 1.4 Population bactérienne en fonction de l'âge des boues dans un procédé en aérobie (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

1.1.4 La déshydratation des boues

Chaque tonne de papier produite génère environ 45 kg de boues sèches (Son *et al.*, 2004). La disposition des boues peut représenter jusqu'à 60 % des coûts totaux pour le traitement des effluents (Mahmood et Elliott, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Mabee, 2001). Dépendamment des usines, on utilise des polymères chargés (polyélectrolytes) pour faciliter la sédimentation et la floculation des boues liquides. Les oxydes de polyéthylène (PEO) et les polyacrylamides sont les flocculants les plus répandus. Des coagulants, des polymères fonctionnels de plus faible masse moléculaire ou de la bentonite peuvent aussi être ajoutés pour favoriser la séparation solide-liquide dans les décanteurs ou sur les tables gravitaires. Ces additifs favorisent la fixation des matières colloïdales que l'on trouve dans les boues. La présence de

substances polymères extracellulaires (SPE) et la souche de bactéries d'où elles proviennent influenceront aussi la vitesse de sédimentation et le taux de capture des boues secondaires dans les procédés de déshydratation (Bala Subramanian *et al.*, 2008). De manière générale, les floccs de boues mélangées sont concentrés de 7 à 15 % de matières solides sur des tables gravitaires avant l'étape de pressage mécanique (figure 1.5).

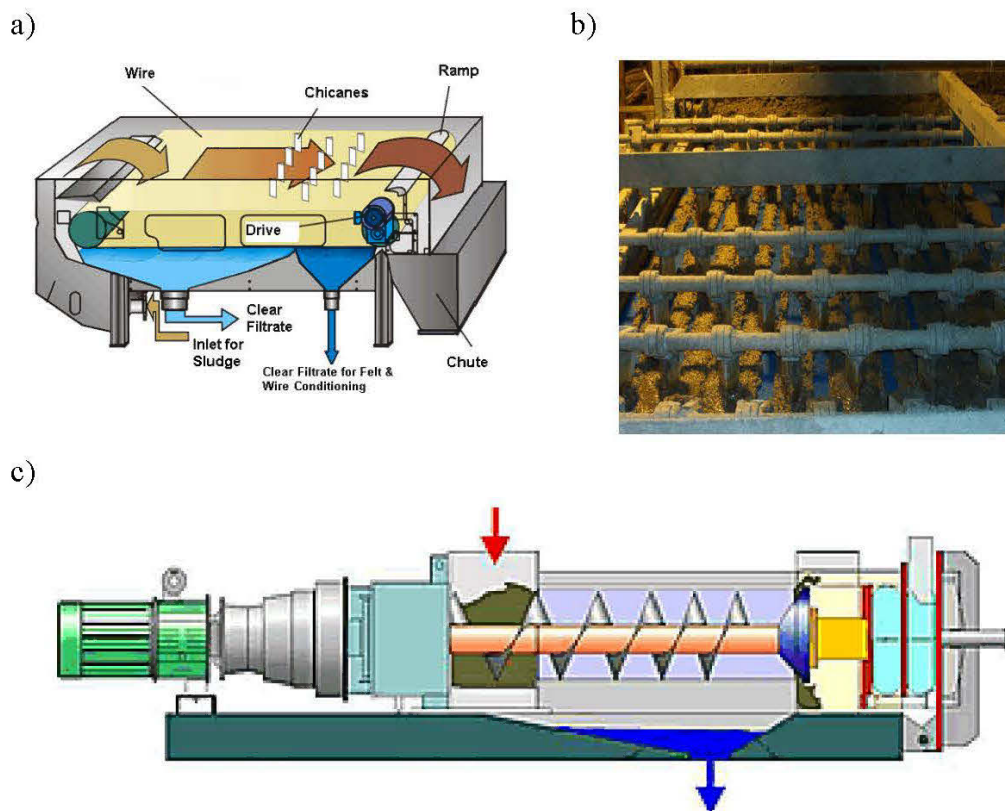


Figure 1.5 Concentration des boues : a) schéma sur une table gravitaire, b) photo prise en industrie, c) schéma d'une presse à vis.

Les presses à vis sont les plus répandues et permettent d'atteindre des siccités allant de 20 à 50 % de matières solides en fonction du type de boues. Dans des situations d'urgence, des centrifugeuses peuvent être utilisées pour concentrer les boues secondaires, mais leur fonctionnement est dispendieux. Les boues secondaires sont

riches en eaux liées et affectent grandement les performances des presses mécaniques. Le but de la déshydratation est la réduction du volume et de la masse des résidus papetiers. Au Québec, l'enfouissement des boues à des concentrations inférieures à 25 % de matières solides est interdit (MDDEP, 2008).

1.1.5 Propriétés chimiques des boues papetières

Les résidus papetiers contiennent de l'eau, des matières inorganiques et les principaux polymères du bois, soit la lignine, l'hémicellulose et la cellulose. La teneur en ces polymères varie selon la source de provenance (Migneault, 2011; Zerhouni, 2010). Des sous-produits (ou additifs) provenant de la production de papiers et du traitement des eaux se retrouvent aussi dans les boues (Mahmood et Elliott, 2006; Chen *et al.*, 2002). Les méthodes standards (TAPPI) généralement utilisées dans l'industrie papetière peuvent servir pour caractériser les boues, mais elles ont tendance à surestimer les teneurs en lignine de type Klason et en hémicelluloses dans les boues primaires (Migneault, 2011). Zerhouni (2010) a appliqué ces méthodes standards pour caractériser les boues de trois procédés papetiers différents (tableau 1.5). On note une absence de lignine dans les pâtes kraft alors que les boues primaires et secondaires en contiennent. Cela a été expliqué par le fait que les boues contiennent des fibres de bois et des bûchettes qui n'ont pas été modifiées chimiquement dans la cuisson de la pâte. Les bactéries présentes dans les boues secondaires sont susceptibles de produire des polysaccharides à courtes chaînes ayant les mêmes monomères de base que les fibres de bois utilisées pour la fabrication des papiers (Vu *et al.*, 2009).

La caractérisation des boues dans la littérature est concentrée sur les éléments nutritifs et le potentiel toxique des effluents après le traitement ou, encore, sur les éléments toxiques qui s'y accumulent (Mabee, 2001). Rashid *et al.* (2006) ont regroupé quelques données dans le but de valoriser les boues sur des terres agricoles

au Canada (tableau 1.6). Contrairement aux BP et aux BPD, les BS et les BM ont des ratios C/N inférieurs à 50, ce qui augmente leur pouvoir fertilisant.

Tableau 1.5 Composition des boues PTM, PCTM et kraft (Zerhouni, 2010).

Procédé	PTM			PCTM			Kraft		
	Pâte	BP	BS	Pâte	BP	BS	Pâte	BP	BS
Lignine insoluble en milieu acide (%)	28,5	30,7	26,7	19,3	26	22,5	0,41	30,2	24,6
Lignine soluble en milieu acide (%)	0,3	0,96	8,52	2,43	2,59	10,2	0,28	1,13	7,35
Lignine totale (%)	28,8	31,7	35,2	21,7	29,2	32,7	0,69	31,3	34,0
Teneur en cendres (%)	-	10,4	30,2	-	2,9	17,0	-	12,5	27,4
Hémicelluloses (%)	27,1	16,42	3,4	26,5	18,5	3,4	17,2	15,9	5,4
Cellulose (%)	40,9	29,5	3,9	44,8	35,0	2,4	77,1	29,5	4,6
Polysaccharides (%)	68	45,9	7,3	71,3	53,5	5,8	94,3	45,4	10
Arabinane (%)	1,5	1,0	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5	1,0	0,6
Xylane (%)	5,8	4,0	0,6	20,7	14,2	0,9	9,2	4,8	0,8
Mannane (%)	9,8	6,4	1,0	1,5	1,1	0,7	4,2	5,4	1,2
Galactane (%)	4,5	1,4	0,8	1,0	0,6	0,8	0,3	1,5	1,3
Glucane (%)	46,4	33,1	4,5	47,6	37,0	2,8	80,1	32,7	6,1

La matière inorganique dans les boues primaires et secondaires peut contenir, en plus des particules qui proviennent du bois, du kaolin, des carbonates, de la bentonite, de la chaux et divers métaux précipités sous forme d'oxydes. Les boues de papier désencré sont les plus susceptibles de contenir des métaux lourds provenant des encres d'impression (Zerhouni, 2010). Les études montrent que les concentrations en métaux lourds sont trop faibles dans les BPD pour être toxiques (Krigstin, 2008). Davis *et al.* (2003) ont regroupé les principaux oxydes ferreux provenant des cendres après une combustion des BPD et ont comparé les résultats aux BPD et à une argile de type kaolinite (tableau 1.7).

Tableau 1.6 Analyse chimique des boues primaires et de désencrage (Rashid *et al.*, 2006).

	Goss <i>et al.</i> , 2003 (n = 3)	Atiken <i>et al.</i> , 1998 (n = 1)	Simard <i>et al.</i> , 1998 (n = 3)
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	390-870	-	90-200
pH	7,7-8,2	7,7	7,8-9,1
Concentration solide (%)	39,7-49	31,5	-
Carbone organique de la fraction solide (%)	29,7-33,4	31,8	42,3-44,2
Azote total de la fraction solide (%)	0,27-0,73	0,37	0,15
Ratio C/N	42-124	86	284-292
P total (%)	0,072-0,093	0,08	0,0096-0,0097
K total (%)	0-0,09	0,2	0,0029-0,0034
Ca total (%)	2,86-5,85	-	0,46-0,56
Mg total (%)	0-0,06	0,235	0,026-0,031
Na total (%)	0,05-0,06	-	0,073-0,084

Tableau 1.7 Proportion (%) des matières inorganiques dans les boues de papier désencré (Davis *et al.*, 2003).

	Cendres BPD usine A	Cendres BPD usine B	Cendres BPD usine C	Cendres BPD usine D	BPD	Argile (kaolinite)
SiO ₂	43,9	45,7	44,2	46,4	46,08	46,3
Al ₂ O ₃	33,4	33	44,1	40,6	33,34	39,8
CaO	7,94	8,85	2,6	7,4	9,01	0,04
TiO ₂	5,55	5,54	2,94	1,5	5,8	1,55
MgO	2,14	1,65	1,19	0,9	1,71	0,1
Fe ₂ O ₃	0,7	1,67	1,13	1,5	0,88	0,41
Na ₂ O	0,41	0,63	0,22	0,3	0,63	-
K ₂ O	0,27	0,49	0,26	0	0,34	0,7
P ₂ O ₅	0,23	0,32	0,47	0,8	0,32	0,1
SO ₂	0,2	0,74	0,87	0,3	0,59	-
MO (pertes)	5,39	1	1,2	0,1	0,06	14

1.1.6 Valorisation des résidus papetiers

Comme le montre la figure 1.6, au Québec, les boues sont majoritairement brûlées ou enfouies. La décroissance des boues produites au cours des dernières années s'explique davantage par la réduction du nombre d'usines en production. Toutefois, le taux de valorisation est passé de 50 à 69 % au cours de la période de 1995 à 2011 (MDDEFP, 2013). C'est notamment en raison des pressions publiques et gouvernementales qui poussent les papetières à s'orienter vers des solutions plus durables. La législation utilise notamment le principe des 3-R (réduire, réutiliser et recycler) pour guider les industries vers des solutions plus durables (Krigstin, 2008). Par contre, les usines cherchent le moyen le plus efficace et le moins coûteux pour disposer de leurs résidus solides, souvent sous forme de boues mélangées.

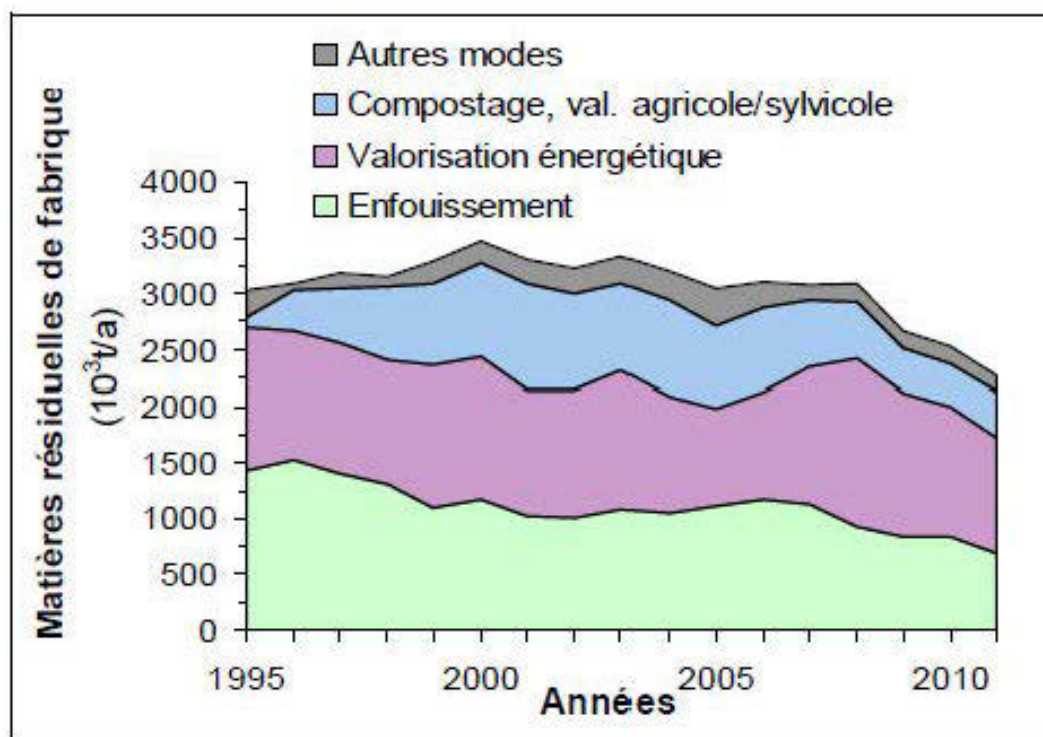


Figure 1.6 Principaux modes de disposition des résidus papetiers au Québec (MDDEFP, 2013).

Étant immenses à l'échelle mondiale, les quantités de boues suscitent de l'intérêt pour leur utilisation en agriculture ou pour en faire des produits utiles (Chen *et al.*, 2002). Au Québec, la politique de gestion des matières résiduelles propose les trois principes suivants pour guider le choix des méthodes de valorisation dans les produits de construction (MDDEP, 2002) :

- 1) La matière résiduelle devra être connue pour évaluer la qualité environnementale des produits. Des tests en laboratoire sont nécessaires pour extrapoler le comportement des résidus valorisés dans l'environnement.
- 2) L'utilisation devra être contrôlée et utilisée où les risques de contacts entre les contaminants, l'environnement et les utilisateurs sont faibles. Les matières résiduelles ne doivent pas être mélangées au sol pendant leur durée de vie utile ni après celle-ci.
- 3) Dans la mesure du possible, les lieux d'utilisation devront être connus (l'information sur les acquéreurs, par exemple).

1.1.6.1 L'enfouissement des boues

Au Canada, la population commence à se plaindre de l'enfouissement puisque les bactéries toujours actives dans les boues génèrent des odeurs désagréables (Pearson, 2005). La dégradation des boues est aussi considérée comme une source importante de gaz à effet de serre. Le dioxyde de carbone (CO₂) provient de la dégradation en aérobie alors que le méthane (CH₄) provient de la fermentation anaérobique (Krigstin, 2008). L'enfouissement est aussi une menace potentielle pour les eaux souterraines (Zerhouni, 2010). Le gouvernement du Québec interdira l'enfouissement des matières putrescibles comme les boues à compter de 2020 (MDDEP, 2011). D'ailleurs, dès 2015, le plan d'action de la politique québécoise sur la gestion des matières résiduelles vise un recyclage de 60 % des boues et de 70 % du papier et des cartons. Sur le plan économique, l'enfouissement est de plus en plus difficile, car les normes plus strictes imposent des coûts plus importants à la préparation des sites

d'enfouissement et génèrent parfois des distances qui augmentent significativement les coûts de transport. Coburn et Dolan (1995) ont rapporté que les coûts d'enfouissement moyens aux États-Unis s'élevaient à 239 dollars américains par tonne. Bien que la question de l'enfouissement sera réglée dès 2020 au Québec, ailleurs, advenant l'implantation d'un marché du carbone, il se pourrait que les papetières demandent des crédits pour la séquestration du carbone à la suite de l'enfouissement de leurs boues (Mabee, 2001).

1.1.6.2 La valorisation agricole

Les boues papetières contiennent de l'azote (N), du phosphore (P), du potassium (K), du calcium (Ca), du magnésium (Mg), en plus de la matière organique qui provient des fibres de bois (Zerhouni, 2010). Ces éléments sont tous susceptibles de favoriser la croissance des végétaux. Cependant, leur concentration et le ratio C/N varient selon le type du procédé de mise en pâte, le type de matières premières utilisées et le niveau de la décomposition microbienne dans les traitements secondaires (Vance, 2000). Les résidus papetiers sont généralement déficients en azote et en phosphore pour être de bons fertilisants (Mabee, 2001). Les boues secondaires provenant des traitements en aérobie sont enrichies en azote et en phosphore, ce qui augmente considérablement les propriétés fertilisantes des boues et abaisse le ratio C/N. Il est donc possible d'améliorer le ratio C/N des boues papetières en modifiant les ratios de boues primaires et secondaires. Toutefois, les boues papetières et municipales ayant un ratio C/N inférieur à 15 ont été associées à des risques d'épandage élevés post-récolte (Poirier et Giroux, 2004). Même si le ratio C/N est le principal critère utilisé pour calculer l'épandage maximal, les boues doivent aussi être analysées pour leur teneur en phosphore, en pathogènes et en certains métaux lourds (Larsen, 1998). Toutefois, la concentration en métaux lourds n'est pas problématique pour l'épandage (Krigstin, 2008; Mabee, 2001).

L'épandage agricole des boues se veut une pratique directe du recyclage des boues, c'est-à-dire le 3^e R (Larsen, 1998). Les facteurs à considérer pour l'épandage sont les suivants : la nature des produits épandus, la dose apportée, la période d'épandage, la teneur totale en azote et la teneur en azote ammoniacal, le rapport C/N, l'espèce végétale cultivée, les conditions hydrologiques et les caractéristiques du terrain (Poirier et Giroux, 2004). Ces facteurs génèrent des restrictions pour les papetières qui produisent de grandes quantités de boues sur une période journalière. L'épandage sécuritaire varie de 12 à 40 tonnes par hectare (Krigstin, 2008). Il en résulte aussi des coûts supérieurs à 50 \$ par tonne, qui sont principalement liés au transport et peuvent aussi être très variables selon les distances entre la papetière et les terres agricoles (Mabee, 2001; Zerhouni, 2010).

Le compostage des boues permet de réduire davantage les volumes de boues et de neutraliser les pathogènes. C'est un processus de dégradation qui génère un produit final stable sous forme d'humus ayant des qualités fertilisantes (Mustin, 1987). Les résidus des usines de pâtes mécaniques sont lignifiés et plus difficiles à composter, comparativement aux pâtes chimiques. Les boues secondaires étant biodégradables se compostent aisément (Larsen, 1998). La méthode de compostage la plus commune consiste à laisser la nature faire son œuvre (Crawford, 1983).

Environ 20 à 30 % des composés organiques volatils sont transformés en eau et en dioxyde de carbone lors du compostage (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Le compostage peut être fait en aérobie ou en anaérobie. Pour le compostage des boues, la majorité des applications sont en aérobie puisque cette méthode limite les odeurs (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Une température de 55 °C est requise pour éliminer les pathogènes. Cette température doit être maintenue pendant 3 jours dans une cellule aérée, comparativement à 15 jours dans des piles non aérées. Les boues papetières, en incluant les boues de papier désencré, ont des teneurs en métaux lourds assez faibles pour générer un compost de qualité supérieure (Krigstin, 2008; Larsen, 1998).

Bien que le compostage des boues soit une technique de valorisation intéressante, elle est peu utilisée, car le marché n'est pas suffisant pour absorber toute la quantité de compost. C'est aussi une technique de valorisation qui demande une main-d'œuvre spécialisée et abondante. Les surfaces requises sont importantes et ne peuvent être utilisées à l'année. Il faut parfois ajouter de l'azote dans les composts faits de boues papetières pour améliorer leur pouvoir fertilisant (Larsen, 1998).

Beauchamp *et al.* (2002) sont parvenus à faire un compost de qualité à partir de BPD. Le ratio C/N des boues a été réduit de 294:1 à 81:1 après 24 semaines. Larsen (1998) a étudié l'effet du rapport C/N des boues sur le compostage. Il a utilisé les boues mélangées d'une usine PTM ayant un ratio C/N de 90 et qui contenaient environ 20 % de BS, 40 % de BP et 40 % de BPD. Il conclut qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'azote pour bien composter les boues. Par contre, un coût d'azote de 8,60 \$ par tonne humide est nécessaire pour atteindre la norme de qualité minimale pour le compost. Ou-Yang et Wu (2002) ont observé une croissance jusqu'à 50 % pour la germination dans des pots en terre séchés utilisant des boues papetières compostées à différents ratios. Ils ont aussi conclu que la proportion de boues devait être optimisée pour chaque source de résidus puisque leur composition varie d'une usine à l'autre. Beauchamp *et al.* (2006) ont fertilisé un site de 7 hectares près de Taschereau, Québec, en utilisant un mélange d'écorces et de boues papetières mixtes. Leurs résultats ont montré une meilleure croissance des végétaux avec un épandage de 2,5 cm de boues mixtes et de 2,5 cm d'écorces d'épinette noire, peu importe la quantité de fertilisants ajoutée.

1.1.6.3 La valorisation énergétique

La valorisation énergétique des boues combine deux besoins, soit la réduction du volume des boues et l'apport d'énergie requise sous forme de chaleur pour la production du papier (Mabee, 2001; Pervaiz, 2012). Cette méthode permet de réduire le volume des boues jusqu'à 95 %, mais requiert parfois des sites d'enfouissement

plus sécuritaires, notamment en raison de la concentration en métaux lourds (Chahidi Elouazzani, 2005). Les boues déshydratées mécaniquement contiennent 150-600 % d'humidité, ce qui rend l'incinération difficile et requiert des comburants additionnels (Hasatani *et al.*, 2001). La combustion des boues riches en azote est contestée, car elle produit des gaz à effet de serre comme les oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x), en plus d'offrir un piètre rendement énergétique. L'énergie associée à la combustion des boues est de l'ordre de 7-20 kJ/kg sur une base anhydre, mais dépend fortement de leur teneur en cendres et en humidité après les procédés de pressage (Krigstin, 2008). Pour avoir une valeur calorifique suffisante au brûlage, les BP requièrent une siccité minimale de 30 % à 40 %, alors que les BS et les BPD requièrent une siccité minimale de 45 à 55 % (H.A. Simons *l'tée*, 1994).

D'autres méthodes ont été étudiées pour valoriser les boues, mais sont trop coûteuses pour le moment :

- L'oxydation humide consiste à chauffer les boues au-dessus des conditions critiques de l'eau (374 °C et 22 x 103 kPa) en présence d'air et offre l'avantage de ne pas rejeter des gaz nocifs comme les oxydes de soufre et d'azote (Boisselle, 1999).
- La gazéification par le procédé Enerkem permet de produire d'autres combustibles à partir des boues par un chauffage rapide à 1000 °C dans un lit fluidisé en présence d'oxygène ou d'air enrichi. Le syngaz produit peut ensuite être utilisé comme combustible ou transformé en méthanol (CEPAF, 2007).
- La pyrolyse est un procédé de chauffage à de hautes températures (300-1000 °C) dans un environnement dépourvu d'oxygène. La pyrolyse rapide (600-1000 °C, 1-10 minutes) est recommandée pour le traitement des boues puisqu'elle produit moins de cokes et plus de vapeurs pyrolytiques qui pourront être valorisées (AQME, 2014).

- La conversion en biocarburant (éthanol ou méthane) par fermentation peut aussi être considérée comme un traitement secondaire ou tertiaire des boues (AQME, 2014).

1.1.6.4 Utilisation des résidus papetiers pour la fabrication des produits du bois

Quelques études scientifiques ont évalué le potentiel de la BP comme source d'approvisionnement pour les panneaux de fibres (Davis *et al.*, 2003; Geng *et al.*, 2006; Geng *et al.*, 2007b; Migneault, 2011), les panneaux de particules (Taramian *et al.*, 2007; Pervaiz, 2012; Xing, 2013), le papier et le carton (Ochoa de Alda, 2008; Krigstin et Sain, 2006; Zerhouni, 2010). Une conclusion commune à ces études est que la BP et la boue mélangée sont de meilleures sources d'approvisionnement que la boue de désencrage. Cette dernière a une teneur en cendres (contamination mesurée par le test de cendres) trop élevée.

Taramian *et al.* (2007) ont évalué le potentiel d'une boue issue d'un procédé chimique pour la production de panneaux de particules. Dans certains cas, l'ajout de la boue dans les panneaux a permis d'augmenter la stabilité dimensionnelle, mais les propriétés mécaniques sont généralement réduites. Geng *et al.* (2006, 2007a) ont étudié les effets des paramètres de pressage sur les propriétés des panneaux de boues sans résine ni fibres faits d'une boue mélangée avec un ratio BS:BP de 2:8 pressés à chaud et à sec. Leurs panneaux optimisés surpassent les valeurs de cohésion interne prescrites par la norme ANSI pour le MDF pour des applications à usages intérieurs (ANSI, 2002). Ils concluent qu'ils peuvent aussi remplacer jusqu'à 70 % des fibres par des boues mélangées tout en respectant la norme.

Geng *et al.* (2007b) ont évalué le potentiel d'une BP, d'une BS et d'une boue de désencrage comme agent de remplissage pour la fabrication de contre-plaqué. Cette étude montre que la BP et la BS sont des agents de remplissage plus efficaces que le produit commercial testé et met en évidence les propriétés adhésives des BS.

Toutefois, les panneaux collés avec les BS seulement ont une résistance au cisaillement qui est acceptable à sec, puis devient nulle après un séjour dans l'eau bouillante. Les BS sont composées de matières organiques (polysaccharides, protéines et fibres) qui s'apparentent aux adhésifs naturels dérivés des produits animaux. Ces derniers sont vulnérables à une température au-delà de 60 degrés Celsius, et plus spécifiquement en présence d'eau (Petrie, 2007).

Migneault (2011) a fabriqué des panneaux MDF en utilisant des BP et des BS de trois procédés différents. Il conclut que les boues TMP et CTMP moins riches en cendres sont mieux adaptées pour la fabrication de panneaux MDF. Il observe aussi que les propriétés mécaniques des panneaux sont négativement corrélées avec la proportion de boues primaires. Il observe aussi que les BS semblent agir comme agent co-adhésif et qu'elles réduisent les émissions de formaldéhydes. Xing (2013) a poursuivi les travaux de Migneault en évaluant les BS dans la production de panneaux de particules. Elle constate que les BS d'un procédé kraft ne réagissent pas bien avec l'UF alors que les BS, PTM et PCTM en accélèrent la cuisson. Elle constate, pour chaque type de boues, qu'il y a un ratio de BS/UF optimal selon chaque usine d'où proviennent les BS.

Les travaux de Zerhouni (2010) montrent qu'une augmentation du taux de BS améliore la qualité des liaisons fibre-à-fibre des formettes de papier (fabriquées selon la norme Tappi T 205 sp-95, densité de 60 g/m²), ce qui met en évidence une fois de plus les propriétés adhésives des BS (figure 1.7). De plus, les valeurs obtenues sont plus élevées qu'avec la pâte vierge. Une augmentation de la température de pressage, passant de 25 à 140 °C, a aussi permis d'améliorer faiblement la résistance dans la direction Z des formettes conçues en laboratoire.

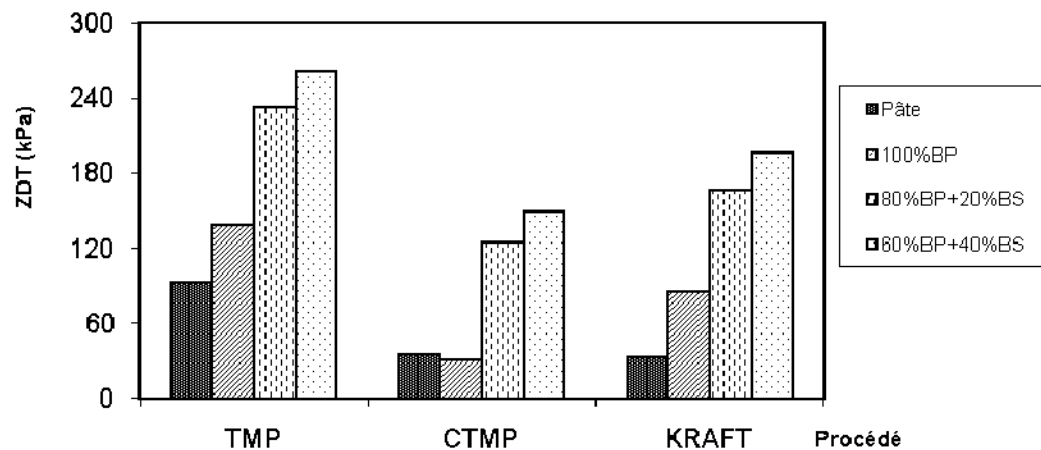


Figure 1.7 Résistance en direction Z de formettes de boues mélangées selon différents ratios BS:BP en comparaison avec de la pâte vierge (Zerhouni, 2010).

Haag *et al.* (2004, 2006) ont étudié la force des joints de colle entre deux blocs de bois de différentes essences faits à partir d'adhésifs à base de culture bactérienne. Les formulations étudiées offrent des résistances de l'ordre de 13-22 MPa et sont nettement améliorées si le bois est préalablement traité avec un agent mouillant. La résistance de certaines formulations est comparable à celle d'un adhésif commercial, et leur module de rupture (MOR) varie de 19 à 24 MPa. Par contre, ces adhésifs sont vulnérables à l'humidité, comme le montre la réduction de la résistance des joints de colle, qui s'affaiblit de 17,4 MPa à 0,2 MPa après 7 jours, à 57 % et 93 % d'humidité relative, respectivement. Les cultures bactériennes des adhésifs utilisés par Haag *et al.* (2004, 2006) ont été optimisées pour produire les joints de colle les plus solides, contrairement aux boues secondaires, dont les cultures bactériennes sont optimisées pour faciliter l'opération de récupération des résidus solides dans les procédés de traitement.

Weimer *et al.* (2005) ont démontré que les résidus de fermentation de la cellulose peuvent servir de co-adhésifs pour la fabrication de panneaux utilisant le phénol-

formaldéhyde comme adhésif. Ils ont démontré que la présence de sucres résiduels et de protéines suivant la fermentation améliore l'adhésion. Des résidus similaires pourraient être générés avec les boues papetières provenant d'un système de traitement secondaire en anaérobie. Plusieurs études laissent croire que les bactéries dans les boues, étant composées de sucres et de protéines, pourraient être utilisées comme co-adhésifs (Morris *et al.*, 2007; Mo *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006; Liu et Li, 2007).

Récemment, Pervaiz (2012) a récupéré les protéines provenant des boues secondaires de diverses méthodes pour en évaluer le pouvoir adhésif sur le pin et le peuplier. Il découvre une synergie entre les protéines des boues et les adhésifs de phénol-formaldéhyde. Les deux étapes de la polymérisation ou la réaction de réticulation ont été observées au FTIR. Il en résulte des forces d'adhésion similaires à celles des adhésifs à base de protéines de soya isolées pour une même concentration de PF dans les mélanges.

Le potentiel des BP comme source de fibres de renfort et les propriétés adhésives des BS sont bien cités dans la littérature. Le tableau 1.8 dresse un portrait de quelques études tentant de valoriser les résidus papetiers dans les produits en matériau bois. Ces études montrent qu'il est possible d'utiliser les résidus papetiers au même titre que d'autres sources d'approvisionnement en fibres. Toutefois, ils ne permettent pas de comprendre le rôle des BP et des BS dans le développement des propriétés physico-mécaniques des panneaux fabriqués.

1.1.6.5 Utilisation des résidus papetiers pour la fabrication de CBP

Quelques études dans la littérature utilisent les boues papetières comme source de fibres pour la fabrication de matériaux CBP. L'idée est probablement venue de Zauscher et Scott (1996), qui ont utilisé des papiers recyclés comme source de fibres en extrusion bivis. Ils sont parvenus à obtenir des mélanges dont la distribution de la

taille des fibres varie peu après quatre passes dans une extrudeuse. Ils ont ajouté diverses colles comme les résines PF, MUF et des polyamides pour obtenir des résistances en traction de l'ordre de 20-25 MPa.

Son *et al.* (2001, 2004) ont étudié l'effet de la température d'extrusion sur les propriétés des CBP extrudés en utilisant des boues mixtes. Ils ont observé que la stabilité dimensionnelle s'améliore si la température d'extrusion augmente. Aussi, ils ont noté de meilleures propriétés physico-mécaniques pour les CBP fabriqués avec des fibres longues. Ils ont expliqué ces résultats par l'apport riche en matière cellulosique des boues primaires, comparativement aux boues secondaires, qui contiennent plus de particules fines.

Qiao *et al.* (2003, 2004) ont étudié le potentiel de quatre agents de couplage pour des mélanges de PP contenant 30 % de BPD. D'un point de vue pratique, l'ajout de 3-5 % de polypropylène greffé à l'acide maléique (PPMA) semble mieux adapté aux CBP. Mis à part l'énergie d'impact qui diminue, l'agent de couplage améliore légèrement les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle. Leur désavantage est une perte de stabilité thermique.

Ismail et Abu Bakar (2005a, 2005b, 2006) ont étudié l'effet des modifications de surface sur les propriétés des mélanges boues-polymère. L'estérification en présence d'acide acrylique et de n-heptane et l'acétylation en présence d'acide acétique sont les deux modifications qu'ils ont apportées aux boues. Les traitements augmentent la viscosité des mélanges polymère-boues, améliorent faiblement la rigidité et la résistance maximales en traction, mais améliorent nettement la ténacité et la stabilité dimensionnelle. Plusieurs analogies ont été faites avec les CBP utilisant les farines de bois comme source d'approvisionnement en fibres :

- Une augmentation de la proportion de boues augmente l'absorption d'eau, le module d'élasticité, mais réduit la résistance maximale et l'allongement à la rupture.
- La modification de surface par estérification ou acétylation a un effet bénéfique sur l'ensemble des propriétés physico-mécaniques des CBP.
- L'addition de boues dans la matrice thermoplastique en réduit la cristallinité, mais ne modifie pas la température de fusion.

Krigstin (2008) a fait des CBP par injection et par extrusion en utilisant des boues comme sources de fibres de renfort. Les mélanges injectés contenaient 40 % de boues dans une matrice de polypropylène. Les propriétés mécaniques obtenues sont excellentes, soit 28-35 MPa de résistance à la traction, 53-50 MPa de résistance en flexion, 2-2,1 GPa de module d'élasticité en flexion et une énergie d'impact de 150-180 J/m. L'extrusion offre un avantage économique par l'addition de 65 % de boues dans les CBP. Les matériaux obtenus par extrusion dans une matrice de PEHD montrent des résultats dans un même ordre de grandeur sauf pour le module d'élasticité en flexion, qui est augmenté de 2,8-4,2 GPa. L'analyse économique tirée de cette étude montre qu'il serait possible de fabriquer des CBP contenant 50 % de fibres à un coût réduit de 3 %.

Tableau 1.8 Utilisation des boues dans la fabrication de produits dérivés du bois.

Type de panneaux	Procédé de fabrication	Matrice	Source de fibres	Proportion massique des fibres (%)	MOE en flexion (GPa)	MOR en flexion (MPa)	Cohésion interne (MPa)	Absorption d'eau (%)	Références
MDF	Thermo-consolidation	UF	80 % PS, 20 % SS	100	0,37-2,16	2,2-13,5	0,13-1,25	24,3-75,0	Geng <i>et al.</i> , 2006
MDF	Thermo-consolidation	UF	80 % PS, 20 % SS	30-100	1,7-2,0	12,0-25,0	0,6-1,0	23,0-25,0	Geng <i>et al.</i> , 2007b
MDF	Thermo-consolidation	UF	BPD	30-100	0,2-1,6	5,0-21,0	0,3-0,6	15,0-20,0	Geng <i>et al.</i> , 2007a
MDF	Thermo-consolidation	UF	BPD	25-100	0,17-1,36	2,0-13,6	0,1-0,4	n.d.	Davis <i>et al.</i> , 2003
Panneaux particules	Thermo-consolidation	UF et BS	Essence résineuse	80-90	2,5-4	10-20	0,4-0,8	30-70 ^A	Xing, 2013
Lamellé	Thermo-consolidation	PF et protéine de BS	Pin et peuplier	100 32mg/po ^{2B}	n.d.	n.d.	1,8-2,5 ^C	Réduite par traitement	Pervaiz, 2012
CBP	Injection	PP	Boues papetières	15-60	0,22-0,55 ^D	7,0-11,0 ^D	n.d.	3,0-8,0	Ismail et Abu Bakar, 2006
CBP	Injection et extrusion	PP, PEHD	Boues papetières	40 et 65	2,0-2,1 et 2,8-4,7	53-61 et 49-60	n.d.	n.d.	Krigstin, 2008
CBP	Extrusion	Polymères solubles	BP	15-30	1,85-3,70	6,2-24,4	n.d.	n.d.	Zauscher <i>et al.</i> , 2000
CBP	Extrusion	PP, PEHD, PEBD	BM	10-40	jusqu'à 2,5 fois la matrice	29,4-58,8	n.d.	n.d.	Son <i>et al.</i> , 2004
CBP	Thermo-consolidation	PP	Boues papetières	15-60	n.d.	7,0-11,0	n.d.	4,0-8,0	Ismail et Abu Bakar, 2005b
CBP	Extrusion	PEHD	Fibres papetières	60	2,5-3,8	33,4-56,1	n.d.	4,0-16,0	Soucy, 2007
CBP	Extrusion	PEHD	Écorces	50-60	1,6-2,6	20-26	n.d.	n.d.	Ngueho Yemele <i>et al.</i> , 2010

^A Gonflement en épaisseur, ^B Épaisseur du joint de colle, ^C Force de cisaillement du joint de colle, ^D Propriétés mesurées en traction.

1.2 Les matériaux composites bois-polymère (CBP)

Cette section situera et présentera plus spécifiquement la matière utilisée dans la conception de matériaux en CBP, c'est-à-dire les types de plastiques utilisés comme matrice composite, les additifs utilisés pour améliorer les propriétés des CBP et les fibres de bois utilisées comme renfort.

1.2.1 Présentation des matériaux composites

Tout d'abord, un matériau dit composite est défini comme étant une combinaison d'au moins deux matières macroscopiques distinctes. L'une est la matrice constituant la base du matériau simple, et l'autre est le renfort constituant la matière qu'on désire insérer dans la matrice afin de modifier ses propriétés. La caractéristique principale des composites est de pouvoir tirer avantage des propriétés de chacune des matières qui les composent. Ces matériaux se caractérisent aussi par leur caractère anisotrope et fortement hétérogène (Baïlon et Dorlot, 2000). Les composites sont utilisés pour diminuer les coûts des matières premières, augmenter leur résistance à la corrosion ou à la fatigue et pour leurs propriétés mécaniques accrues par rapport à l'utilisation de la matrice vierge (Trotignon *et al.*, 2006).

Les matrices peuvent être des matériaux bruts fondus tels des métaux, des résines thermodurcissables ainsi que des matières thermoplastiques. D'autre part, les renforts peuvent être constitués de différents matériaux sous forme de poudres, de fibres, de granules, et même sous forme de fibres tissées (longues) (Baïlon et Dorlot, 2000). Le matériau bois est un exemple de matériau composite où les hémicelluloses et la lignine jouent le rôle d'une matrice amorphe, et les fibres/trachéides de cellulose constituent un agent de renfort orienté. Dans le cas des CBP, l'agent de renforcement se trouve principalement sous forme de fibres courtes, de farines, de pâtes à papier, de boues papetières, et même de matières recyclées (CRIQ, 2003). Il est possible

d'améliorer grandement la résistance en traction par l'orientation des fibres (Gamstedt *et al.*, 2006).

La thermoconsolidation dans des matrices thermodurcissables (colles) est la méthode la plus employée pour fabriquer les composites à base de bois. Les procédés de défibrage sont généralement des procédés mécaniques, comme c'est le cas des procédés de mise en particules pour les panneaux de particules, de mise en lamelles pour les panneaux à lamelles orientées (OSB). Dans le cas des panneaux MDF, le procédé de défibrage s'apparente au procédé de mise en pâte thermomécanique (TMP). L'avantage des CBP sur les produits du bois traditionnels est de pouvoir utiliser des méthodes de transformation des thermoplastiques telles que l'extrusion et le moulage par injection pour produire directement des produits finis.

1.2.2 Présentation de la matrice thermoplastique

Les polyoléfines, tels les polyéthylènes et les polypropylènes, font partie d'un premier type de matrice thermoplastique rencontré dans la fabrication de CBP. Le polychlorure de vinyle (PVC) est l'autre matrice thermoplastique utilisée dans les CBP commerciaux de première génération (Maine, 2007). Il s'agit d'un polymère qui est plus vulnérable en présence d'un acide, d'une base ou de rayons UV. Les thermoplastiques se présentent sous différents grades, variant entre autres avec leur degré de cristallinité et leur masse moléculaire moyenne respective. Le tableau 1.9 présente les propriétés de différentes matrices thermoplastiques à des fins comparatives. Il est à noter que le PVC et l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) sont des polymères amorphes; or, ils ne possèdent ni température de fusion ni indice de cristallinité (Trotignon *et al.*, 2006).

Tableau 1.9 Propriétés de différents polymères (Trotignon *et al.*, 2006).

	PEBD	PEHD	PP	PVC rigide	ABS
Propriétés physiques					
Masse volumique (g/cm ³)	0,915-0,935	0,945-0,96	0,90-0,91	1,38-1,40	1,03-1,08
Taux de cristallinité (%)	65-70	65-80	60-70	Amorphe	Amorphe
Conductivité thermique (W/m/K)	0,2-0,26	0,35-0,45	0,15-0,22	0,16	0,17
Propriétés mécaniques					
E (MPa)	200-300	800-1200	110-1600	2200-3000	2000-2800
Rm (MPa)	10-13	24-35	15-40	45-60	40-55
Allongement maximum en traction (%)	400-600	500-900	150-600	20-70	20-60
MOE en flexion (MPa)	60-400	1150-1500	1000-1300	2000	2500
Résilience Izod non entaillé (KJ/m ²)	Pas de rupture	Pas de rupture	40 à absence	240 à absence	60
Résilience Izod entaillé (KJ/m ²)	n.d.	n.d.	2-26	4-6	11-33
Propriétés rhéologiques					
Température de fusion (T _f , °C)	110-120	128-135	162-168	Amorphe	Amorphe
Température de transition vitreuse (T _g , °C)	-110	-110	-20	75-85	105-115
Retrait au moulage (%)	1,5-3,5	1,3-3	0,7-2,5	0,1-0,5	0,4-0,6

Les polyoléfines, tels le PP et le PE (haute ou basse densité), sont reconnues pour leur facilité de mise en forme ainsi que pour leur bas prix. Leur aspect est généralement blanc laiteux et offre une sensation cireuse au toucher. Leurs propriétés mécaniques dépendent fortement de leur masse molaire et aussi du sens de l'orientation des chaînes polymères. Les polyoléfines possèdent une très bonne stabilité chimique et sont pratiquement insolubles dans toutes substances (acides, bases et sels) à une température inférieure à 60 °C (Shah, 2006). C'est pourquoi on les trouve souvent dans la conception de récipients alimentaires. D'autre part, elles sont sensibles aux rayons ultraviolets, surtout en présence d'oxygène, mais on peut contrôler le phénomène par l'ajout d'un photo-stabilisant. Ces plastiques sont d'excellents isolants électriques et possèdent une excellente stabilité dimensionnelle en raison de leur caractère hydrophobe. Par contre, lors du moulage, un retrait important est à prévoir en raison de la différence entre leur densité à l'état solide et fondu (Trotignon *et al.*, 2006).

1.2.3 Transformation des thermoplastiques

L'extrusion est le procédé de transformation des matières plastiques le plus répandu. Ce procédé peut produire en continu des objets tels des tubes, des lisses et des films à partir de matières plastiques sous forme de granulés. La figure 1.8 montre le principe de fonctionnement d'une extrudeuse monovis.

En résumé, le fonctionnement d'une extrudeuse repose sur le principe d'une vis d'Archimède, dont le mouvement de rotation pompe les granules de plastique de la zone d'alimentation vers la sortie de la filière, d'où le plastique fondu sort et fige ensuite selon le profil désiré. La vis hélicoïdale est conçue de manière à ce que la friction soit maximale dans le plastique et comporte trois zones distinctes (Zaddi, 2003) :

- La zone d'alimentation, c'est là où les granules de plastique sont apportées entre la vis et le cylindre. Cette zone se caractérise par la présence des filets les plus profonds pour faciliter l'entraînement de la matière dans le cylindre. À ce stade, les granules de plastique commencent à fondre sous l'effet de la chaleur des cylindres.
- La zone de compression est située au centre de la vis, où la friction est maximale, c'est-à-dire que l'espace du plastique est réduit par une augmentation progressive du diamètre du noyau de la vis, ou une réduction des filets. Cette zone porte également le nom de zone de fusion ou de plastification, puisque c'est à cet endroit que le polymère est fondu, et ceci est majoritairement causé par le cisaillement.
- La zone de pompage sert à homogénéiser la matière fondue provenant de la zone de compression et à la transporter jusqu'à la filière où l'extrudât sera formé et solidifié selon le type d'objets que l'on désire fabriquer. Cette zone se caractérise par une profondeur de filets et un débit constant.

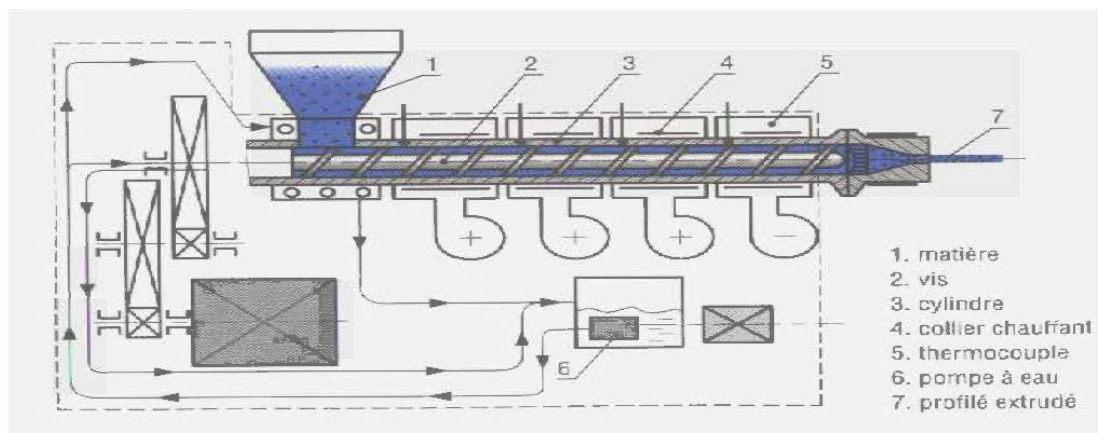


Figure 1.8 Schéma typique d'une extrudeuse monovis (Trotignon *et al.*, 2006).

C'est la filière qui détermine la forme finale que le polymère aura. Cependant, ce dernier étant souvent à l'état fondu, il nécessite des systèmes de refroidissement, de tirage et de coupe. Les principaux paramètres d'extrusion sont la vitesse de rotation des vis et le réglage du profil de température dans les barils et la filière. Une trop haute température et une trop grande vitesse de rotation engendrent la dégradation des fibres et même du polymère (Le Baillif et Oksman, 2006).

La technologie de l'extrusion double vis s'inspire grandement de celle des monovis. Cependant, les extrudeuses double vis sont conçues de manière à ce que leurs filets s'interpénètrent les uns dans les autres. Il en résulte un profil de pression plus stable, améliorant ainsi les capacités de mélange et une plus grande homogénéité de la matière dans l'extrudât. Les vis peuvent tourner dans le même sens (corotative) ou en sens inverse (contrarotative), et leur configuration peut être cylindrique ou conique. Les extrudeuses coniques s'opèrent généralement à de plus faibles vitesses de rotation puisqu'elles génèrent des pressions plus importantes en bout de vis. L'extrusion produit toutefois une dégradation importante des fibres et engendre souvent des cassures (Gamstedt *et al.*, 2006).

Le procédé de mise en pastilles (*compounding*) est un procédé qui peut se comparer à l'extrusion double vis. Toutefois, le but du *compounding* est de produire les granules de polymère qui serviront à alimenter la presse à injection et les extrudeuses. Cette opération consiste à mélanger les plastiques vierges, les additifs, les fibres de renfort, les lubrifiants à de très grandes vitesses de manière à produire un mélange homogène. L'extrudât est généralement sous forme de granules de diamètre moyen entre 2 et 5 mm. Dans le cas de composites bois-polymère, des agents antiadhésifs peuvent être ajoutés aux fibres pour réduire leur agglomération et faciliter leur mélange dans la matrice polymère (Behzad et Sain, 2006).

Le moulage par injection est un procédé semblable à l'extrusion permettant de mouler des objets en plastique de diverses formes. Il repose aussi sur le principe d'une vis

d'Archimède comprenant les zones d'alimentation, de compression et d'homogénéisation, mais il se distingue par rapport au fait que les objets sont formés et refroidis dans un moule situé directement à la sortie de la buse. Il s'agit donc d'un procédé en semi-continu et cyclique comprenant les étapes suivantes (Zaddi, 2002) :

- 1- La matière sous forme de granulés est entraînée dans la vis (zone d'alimentation).
- 2- La matière est fondue sous la chaleur et le cisaillement (zone de compression).
- 3- La vis se recule et véhicule du même coup la matière fondue vers l'avant (zone d'homogénéisation et dosage).
- 4- La matière est injectée dans le moule fermé, la vis avance du même coup.
- 5- La matière est refroidie dans le moule.
- 6- Le moule s'ouvre et l'objet est éjecté.
- 7- Le moule se referme pour permettre une nouvelle injection.

Le moulage par injection offre donc la possibilité de fabriquer des objets de formes plus complexes qu'en extrusion. Malgré le fait qu'elle soit plus lente, donc plus coûteuse, cette technologie demeure extrêmement compétitive par rapport aux autres méthodes de conception d'objets de formes plus complexes. Ce procédé génère des pressions supérieures à l'intérieur du moule et diminue l'anisotropie des produits injectés (Isayev et Modic, 1987).

Les CBP contiennent environ 50-60 % de fibres lorsqu'ils sont extrudés et 40 % de fibres lorsqu'ils sont injectés. Dans les années 1990, les premiers CBP apparus sur le marché étaient principalement des planches extrudées pour en faire des patios. Cependant, ces composites dits de première génération avaient quelques défauts qui

ont causé des difficultés financières chez certains producteurs ayant de la difficulté à honorer la garantie de leurs produits. Pour contrer les désavantages, ils ont notamment recommandé un entretien annuel pour prévenir l'apparition de pourritures. L'utilisation de meilleures matrices, qui procurent des CBP dont les filaments de polymère s'alignent davantage, a aussi permis d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques (Maine, 2007). En conséquence, les manufacturiers utilisent toujours peu d'adjuvants dans leurs produits.

Parmi les principaux fournisseurs d'équipements, on trouve B&P Process Equipment, Cincinnati Milacron et Krauss-Maffei. En 2004, les principaux manufacturiers de CBP étaient Trex (34 %), LP (11 %), TimberTech (11 %), AERT (6 %), Fiberon (5 %) et Epoch (5 %) (Maine, 2007). La production était de 368 millions de pieds linéaires, ce qui comptait pour environ 10 % de la demande potentielle, ce qui explique entre autres le développement d'une exposition annuelle (DeckExpo), un magazine (Deck Builder) et la création d'une association (NADRA – North American Deck & Railing Association) (Maine, 2007).

1.2.4 Les mécanismes d'adhésion des polymères-fibres

L'adhésion entre la matrice et les renforts constitue un des principaux facteurs de succès pour l'obtention de matériaux composites aux propriétés mécaniques améliorées. Dans le cas des CBP, le bois étant un matériau hydrophile et le plastique, hydrophobe, on doit utiliser des liants chimiques pour améliorer l'adhésion ou un procédé au traitement chimique en surface des fibres. La rupture d'un matériau est dite adhésive si elle se produit à l'interface des substrats formant le matériau composite, sinon la rupture se produit à l'intérieur de la matrice et/ou du renfort et elle est dite cohésive (Petrie, 2007). La rupture mécanique peut être ductile ou fragile, mais aussi reliée aux contraintes passées, comme dans le cas des ruptures par fatigue ou à la suite d'une réduction de la résistance engendrée par une déformation

permanente (Shah, 2006). Dans tous les cas, la source d'une rupture provient d'une séparation des forces à l'échelle atomique ou intermoléculaire (tableau 1.10).

Tableau 1.10 Force de consolidation des matériaux à l'échelle moléculaire et atomique (Petrie, 2007).

Type de force	Source des forces	Distance d'adhésion (nm)	Énergie d'adhésion (kJ/mol)
(liens primaires)	Liens covalents	0,1-0,2	150-950
	Liens ioniques ou électrostatiques	0,2-0,3	400-800
	Liens métalliques	0,3-0,5	100-400
(liens secondaires)	van der Waals (dispersion)	0,4-0,5	0,1-15
	van der Waals (polaire)	0,4-0,5	4-15
	Liens hydrogènes	0,2	20-30

La tension de surface et l'énergie de surface permettent de relier l'énergie ou le travail requis pour séparer deux substrats de leur interface et d'en évaluer leur affinité pour l'adhésion. Contrairement aux liquides où l'énergie de surface est directement associée aux forces de surface, une énergie de déformation en surface des solides complique l'évaluation des énergies de surface. C'est par la mesure de l'angle de contact (Θ) formé par une goutte de liquide à l'interface liquide-air qu'on peut mesurer adéquatement l'énergie de surface et la tension de surface des solides (Rosen et Kunjappu, 2012).

$$\gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

γ_{LV} = Tension de surface à l'interface liquide-vapeur (J/m^2).

γ_{SV} = Tension de surface à l'interface solide-vapeur (J/m^2).

γ_{SL} = Tension de surface à l'interface solide-liquide (J/m^2).

Les matières plastiques hydrophobes ont des angles de contact variant de 90 à 180°, alors que les matières hydrophiles comme la cellulose ont des angles de contact inférieurs à 90°. Notons que l'angle de contact apparent (Θ_{app}) est aussi affecté par la rugosité (R) des surfaces selon la relation suivante :

$$R = \frac{\cos(\theta_{app})}{\cos(\theta)} \quad (1.2)$$

L'énergie d'adhésion (ou travail d'adhésion, W_A) est définie de manière théorique comme étant :

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (1.3)$$

Notons que l'énergie d'adhésion est maximale quand l'angle de contact est minimal et qu'elle tend vers 0 quand l'angle de contact est supérieur à 90°. Dans les CBP, les fibres sont les solides sur lesquels on veut faire adhérer une matrice de polymère fondu qui agit comme un liquide pour déterminer l'énergie d'adhésion (Petrie, 2007).

Plusieurs théories tentent d'expliquer les phénomènes d'adhésion.

- 1- Adhésion par adsorption à la surface : Cette théorie s'explique par la zone de contact physique entre deux surfaces et se produit à l'échelle de 5 angströms où les liaisons de van der Waals sont dominantes. La surface de contact entre la substance adhésive (la matrice) et la substance adhérente (les agents de renfort) varie aussi en fonction de l'angle de contact et des énergies de surface des matières utilisées (Petrie, 2007).
- 2- Adhésion mécanique : Cette théorie repose sur des principes purement mécaniques et physiques sans qu'il y ait de liens chimiques. Les forces d'adhésion sont causées par l'habileté de la matrice à pénétrer les renforts, soit par des pores, de la rugosité de surface ou des crevasses. Cette théorie incite à augmenter les rugosités de surface, qui accroissent du même coup la friction

et les surfaces de contact, ce qui favorise le développement de l'adhésion (Petrie, 2007).

- 3- Adhésion par interaction électrostatique : Cette théorie propose d'associer les forces d'adhésion aux forces attractives et répulsives des substrats et considère l'interface comme une double couche électronique possédant les charges positives et négatives. Les forces de dispersion relatives aux charges et les forces polaires de van der Waals par dipôle permanent y sont dominantes. Cette théorie est spécifiquement reconnue pour l'adhésion des cellules, des biofilms et dans les solutions de polymères chargés, donc elle s'appliquerait aux boues secondaires (Petrie, 2007).
- 4- Adhésion chimique : Cette théorie repose sur la formation de liens chimiques et associe les énergies de surface aux quantités de liens formées et à leur force respective. Les liens covalents étant les plus forts (150-950 kJ/mol) engendreront de plus grandes forces adhésives que celles des liens hydrogènes (20-30 kJ/mol) (Petrie, 2007).
- 5- Adhésion par diffusion : Cette théorie propose que les deux substrats soient miscibles l'un dans l'autre. Le principe de diffusion est la pénétration ou l'enchevêtrement de deux ou plusieurs matières l'une dans l'autre. Cette théorie explique bien l'adhésion entre les mélanges de plastiques et les propriétés de certains élastomères (Petrie, 2007).

1.2.5 Effets des propriétés des fibres sur les propriétés des CBP

Les fibres de bois utilisées dans le domaine des CBP à matrice thermoplastique sont des trachéides longitudinales généralement réduites sous forme de farine. Les fibres de bois sont de forme allongée, de 2 à 5 mm de longueur. Cependant, on trouve des trachéides cylindriques, rectangulaires et d'autres dont les bouts sont aplatis. La caractérisation et la différenciation des fibres de bois s'effectuent notamment en ce

qui concerne l'essence, la taille des fibres, la nature des fibres (vierges ou recyclées), ainsi que par les procédés de défibrage utilisés.

L'hygroscopie du bois ou de boues est une propriété requérant une attention particulière lors de la fabrication de composites puisque l'on doit réduire l'humidité en deçà de 2 %, par séchage, pour éviter des problèmes de mise en forme (Stokke et Gardner, 2003). L'eau évaporée dans la zone de compression pourrait générer trop de gaz pour la capacité des orifices de ventilation. La présence de gaz dans la matière peut provoquer un effet diesel (brûlure) par friction, altérant ainsi les propriétés finales des matériaux. La présence de fibres de bois dans les vis hélicoïdales génère des frictions supplémentaires, en plus d'être plus sensible aux fortes pressions. C'est pourquoi on favorise l'utilisation d'extrudeuses bivis. La dimension des fibres ou des particules de bois doit être choisie en fonction de la géométrie de la vis pour ne pas abîmer celle-ci, puisque l'espacement entre les filets et le baril est très serré.

Les trois objectifs lors de la préparation des fibres, proposés par Raj et Kokta (1991), sont :

1. Augmentation de la mouillabilité des fibres par la matrice polymère.
2. Réduction de la tendance des fibres à s'agglomérer entre elles.
3. Augmentation potentielle de l'adhésion entre les fibres et la matrice.

Il est bien entendu que l'ajout des fibres dans le polymère fondu modifie non seulement les propriétés physico-mécaniques, mais aussi les paramètres de mise en forme. Parmi les caractéristiques des fibres, on trouve : l'effet de leur nature, de leur morphologie, de la proportion utilisée, de l'essence dont elles proviennent, des traitements chimiques et thermiques qu'elles ont subis.

1.2.5.1 Effet de l'essence des fibres

Le bois est un matériau fortement anisotrope et hétérogène, composé principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. On distingue d'importantes variations dans ces composantes en fonction des bois de résineux et ceux de feuillus. Les types et la quantité de substances extractibles affectent aussi la composition du bois et, par conséquent, les propriétés des composites qui en résultent (Stokke et Gardner, 2003; CRIQ, 2003).

Jusqu'à maintenant, l'effet de l'essence est peu étudié. Toutefois, quelques articles traitent d'autres facteurs sur plus d'une essence, et on observe diverses variations des propriétés des CBP en fonction de ce paramètre (Bouafif *et al.*, 2009; Li et Wolcott, 2004; George *et al.*, 2001; Falk *et al.*, 1999; Saheb et Jog, 1999).

À titre d'exemple, Bouafif *et al.* (2009) ont étudié les propriétés des CBP provenant de différentes sources (cèdre, pin et épinette noire) et ont observé des variations significatives des propriétés en tension et en flexion en fonction des sources de fibres étudiées. Le pin et l'épinette noire ont moins de substances extractibles en surface et procurent de meilleures propriétés mécaniques. Par contre, la présence de substances extractibles en plus grande concentration sur la surface du cèdre améliore la stabilité dimensionnelle des CBP. Il fut observé dans un rhéomètre capillaire que la viscosité extensionnelle des mélanges contenant du PEHD et du pin diminue lorsque la teneur en fibres augmente de 40 à 60 %. Le phénomène inverse se produit dans les mélanges de PEHD contenant des fibres d'érable (Li et Wolcott, 2004). Aussi, les composites contenant 50 % de fibres d'érable dans le HDPE ont des valeurs de MOE et de MOR en flexion de 1,63 GPa et de 20,73 MPa respectivement, alors que pour le pin, ces valeurs augmentent à 2,21 GPa et à 24,68 MPa (Pilarski et Matuana, 2006). Une dernière étude démontre une forte corrélation linéaire et positive ($r^2 > 0,9$) pour les valeurs de MOE et de MOR obtenues en fonction de la quantité d'agent de couplage utilisée (Rogers et Simonsen, 2005). Ces résultats s'appliquent dans des essais de

flexion pour des composites à base de PP et de PE faits à partir de 40 % de fibres de pin. Toutefois, lors des mêmes essais avec le chêne, ces chercheurs ne peuvent tirer aucune conclusion en raison de la faible corrélation entre les résultats. Il semblerait que la surface moins lisse des composites usinés expliquerait les ruptures fréquentes pour le chêne (Rogers et Simonsen, 2005).

1.2.5.2 Effet de la proportion des fibres

La proportion des fibres est sans doute le paramètre le plus exploré dans les travaux de recherche. Plusieurs études utilisent une faible teneur en fibres (< 30 %) et obtiennent une amélioration de l'ensemble des propriétés mécaniques avec une augmentation de la teneur en fibres (Ismail et Abu Bakar, 2006; Liu *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2003). D'autres études utilisent une charge supérieure de fibres et parviennent à obtenir un maximum à partir duquel ces propriétés recommencent à diminuer si on continue d'ajouter des fibres (Simonsen *et al.*, 2004; Nunez *et al.*, 2002; Toriz *et al.*, 2002). Il fut aussi démontré qu'une augmentation des teneurs en fibres dans le PVC facilite la dégradation aux rayons UV des composites obtenus (Matuana *et al.*, 2001; Falk *et al.*, 1999), augmente l'absorption d'eau (Ibach *et al.*, 2001; Stark, 2001) et augmente la vulnérabilité aux champignons (Pendleton *et al.*, 2002; Falk *et al.*, 2001).

1.2.5.3 Effet de la nature des fibres

La nature des fibres désigne leur provenance (feuilles, écorces, branches, fibres recyclées) et est influencée par les procédés de défibrage dont elles sont issues. Quelques procédés de défibrage des papiers sont décrits dans la section 1.1.2 et génèrent des applications et des propriétés en fonction des traitements subis. Il fut démontré que la nature des fibres influence les propriétés des CBP (Julson *et al.*, 2004; Stokke et Gardner, 2003). À titre d'exemple, Migneault *et al.* (2014) ont fabriqué des CBP en utilisant dix sources de fibres différentes regroupées en trois catégories : les fibres de bois vierges, les fibres d'écorces, les résidus de l'industrie de

panneaux et les boues papetières. Ils ont noté que les boues papetières et les écorces absorbent moins d'eau, comparativement aux autres sources de fibres, qui contiennent plus de matières hydrophiles, comme la cellulose et les hémicelluloses. Ils ont aussi observé une tendance générale à obtenir de meilleures propriétés mécaniques avec les CBP faits à partir de fibres vierges, comparativement aux fibres recyclées.

La plupart des recherches ont été orientées vers d'autres paramètres tels que l'effet du polymère, des additifs et des traitements apportés aux fibres. La nature des fibres devient donc un sujet d'actualité en recherche. Avec les études récentes citant les propriétés des BP comme agent de renfort et des BS comme agent adhésif (Zerhouni, 2010; Geng *et al.*, 2006; Geng *et al.*, 2007b, Migneault, 2011), l'utilisation de résidus papetiers pourrait devenir une source de fibres à valeur ajoutée dans la conception de CBP.

1.2.5.4 Effet de la morphologie des fibres

Il est évident que pour une même proportion massique de fibres, la variation de leur taille modifiera le ratio des effets de surface par rapport aux effets de volume dans un produit composite. L'adhésion entre les fibres et la matrice se produit principalement en surface des fibres et il en résulte des composites aux propriétés accrues, d'où l'intérêt d'utiliser entre autres des agents de couplage pour augmenter l'affinité entre la cellulose hydrophile et le polymère hydrophobe (George *et al.*, 2001). Julson *et al.* (2004) ont obtenu des variations significatives de quelques propriétés à des proportions de 20 et 30 % de fibres en fonction de la taille pour le pin, les écailles de soya, les fibres de paille et les fonds de cuves de brasserie. On trouve ces variations autant dans des matrices de PEBD que de PP. Bouafif *et al.* (2009) ont obtenu de meilleures résistances et rigidités en traction et en flexion en utilisant des fractions granulométriques plus grossières. Migneault (2007) a observé que la résistance, la rigidité, la déformation et la ténacité augmentent avec la longueur des fibres pour les

CBP fabriqués dans une matrice de PEHD. Toutefois, le moulage par injection conduit à de meilleures propriétés mécaniques que l'extrusion.

La majorité des chercheurs réduisent le bois sous forme de farine pour simplifier les étapes d'extrusion ou d'injection. Toutefois, des procédés comme l'extrusion brisent les fibres, modifiant ainsi leur taille (Gamstedt *et al.*, 2006). Le paramètre dominant, entraînant les dommages apportés aux fibres en cours de procédé, est le cisaillement développé dans le mélange fondu (Behzad et Sain, 2006). Cependant, une augmentation de la vitesse de rotation des vis intensifie non seulement les dommages aux fibres, entraînant un effet négatif, mais cause aussi un effet inverse et positif en favorisant leur dispersion dans la matrice (Le Baillif et Oksman, 2006). La morphologie des fibres inclut aussi d'autres paramètres que la longueur des fibres, comme leur diamètre, la présence de bûchettes, l'épaisseur des cellules et le diamètre des lumens. Ces paramètres varient tous à divers niveaux en fonction de la nature des fibres (Ververis *et al.*, 2004). Dans le cas des résidus papetiers, la taille maximale des particules fibreuses composant les boues est limitée par leur procédé de fabrication. Les procédés de mise en pâte chimiques génèrent moins de particules fines, car ils utilisent moins d'énergie mécanique au défibrage (Migneault, 2011). Migneault *et al.* (2014) ont obtenu différents facteurs de forme (ratio L/D) en préparant une dizaine de sources de fibres de bois et de résidus différentes, incluant des boues, selon les mêmes méthodes de comminution. La longueur critique (L_c) correspond à la longueur minimale requise pour transférer à une fibre la charge subie par le composite dans le sens de l'axe de cette fibre. Les fibres qui ont une longueur supérieure à cette longueur critique contribuent effectivement à la résistance du composite (Pluscomposites, 2014).

$$L_c = \frac{\sigma_F d}{2\tau} \quad (1.4)$$

Où :

L_c = Longueur critique de la fibre (μm).

σ_f = Résistance à la traction de la fibre (MPa).

d = Diamètre de la fibre (μm).

τ = Résistance à la traction de la matrice (MPa).

Bien que le ratio L/D soit plus fréquemment discuté dans la littérature, son sens physique provient du calcul de la longueur critique.

1.2.5.5 Effet des traitements de surface des fibres

La stratégie utilisée pour améliorer les propriétés résultantes des CBP est d'appliquer un traitement de surface sur les fibres pour faciliter l'adhésion à la matrice. Ces traitements sont utilisés soit pour enlever la présence de substances extractibles, soit pour bloquer le groupement hydroxyle (Li et Matuana, 2003). La benzylation en présence de soude caustique, l'estérification et l'acétylation sont les traitements envisageables avant d'introduire les fibres de bois aux matières plastiques. Il résulte de ces traitements une modification des propriétés physico-mécaniques des CBP et un changement des paramètres de mise en forme. On associe surtout les traitements au toluène et à la soude caustique (NaOH) à des mécanismes de délignification et on associe le traitement d'acétylation à des mécanismes de protection comme la résistance à long terme à l'humidité et aux pourritures (Saheb et Jog, 1999). L'estérification aux acides maléiques ou aux acides acryliques modifie le groupement hydroxyle pour en faire un ester (COOR'), dont le radical possède de meilleures affinités avec la matrice (Ganan et Mondragon, 2002). Notons que l'estérification des protéines améliore aussi l'adhésion (Wang *et al.*, 2006).

Bouafif *et al.* (2008) ont analysé les propriétés de surface de cinq sources différentes de fibres de bois avant et après un traitement d'estérification à l'acide maléique. Bien que la spectroscopie infrarouge diffuse n'ait pas permis d'observer des traces de l'estérification sur les fibres, la spectroscopie de photoélectron (XPS) a toutefois permis de voir une réduction significative du ratio (oxygène/carbone) pour les fibres kraft de 0,72 à 0,26. Ils concluent que le choix du traitement de surface doit être fait en fonction de la source de fibres utilisée pour fabriquer des CBP. Une simple lixiviation à l'eau chaude peut suffire à modifier la surface des fibres et à améliorer du même coup les propriétés mécaniques. À titre d'exemple, Ngueho Yemele *et al.* (2013) ont montré que l'extraction à l'eau chaude des fibres d'écorces du peuplier et de l'épinette noire augmente légèrement la résistance maximale, mais réduit le module d'élasticité en traction. Par contre, pour les propriétés en flexion, le traitement ne procure pas d'effets significatifs pour l'épinette, alors qu'il réduit les MOE et MOR pour le peuplier. La nature et la morphologie différentes des fibres ont été mentionnées pour expliquer les différences observées.

1.2.5.6 Effet des traitements thermiques de la matière lignocellulosique

Les traitements thermiques apportés au bois nettoient la surface des fibres et augmentent leur concentration d'oxygène par l'ajout de groupement carboxyle en surface (Felix *et al.*, 1993). Ces traitements augmentent notamment la résistance aux pourritures et la stabilité dimensionnelle, mais réduisent toutefois les propriétés mécaniques (Rousset *et al.*, 2004). Quatre raisons expliquent l'augmentation de la durabilité du bois traité thermiquement (Hakkou *et al.*, 2006) :

- La dégradation significative des hémicelluloses, qui constituent un des principaux éléments nutritifs des moisissures.
- L'augmentation du caractère hydrophobe, réduisant ainsi les absorptions d'eau par le bois et les milieux propices aux moisissures.

- La génération de nouvelles substances extractibles durant le traitement, pouvant ensuite agir comme fongicides.
- La modification des polymères du bois, empêchant la reconnaissance des enzymes responsables de la biodégradation.

Les traitements thermiques deviennent particulièrement efficaces au-delà de 200 °C en raison de la dégradation des hémicelluloses et de l'augmentation de la lignine de type Klason (Nuopponen *et al.*, 2004). Par contre, ils sont rarement employés au-delà de 260 °C.

1.2.6 Les additifs (adjuvants) utilisés dans les CBP

Les adjuvants sont utilisés pour modifier les propriétés physiques, mécaniques, chimiques et esthétiques des polymères. Le choix des additifs dépend grandement de la compatibilité avec la mise en forme, de celle avec les autres adjuvants, de leur tenue à long terme ainsi que de leur rapport qualité-prix. Dans la conception de CBP, les lubrifiants et les agents de couplage sont les adjuvants ayant suscité le plus d'intérêt au cours des dernières années. La surface spécifique des fibres de papier est d'environ 1 m²/g alors que celle de la majorité des polymères est de 1 mg/m², ce qui implique qu'il faut environ 0,1 % du poids des fibres pour en couvrir toute la surface (Pelton et Wen, 2012).

Les agents de couplage servent principalement à lier chimiquement le groupement OH du bois au plastique puisque la nature hydrophile du bois et la nature hydrophobe du plastique rendent l'adhésion mécanique plutôt difficile (George *et al.*, 2001). En plus de leur effet adhésif, ces additifs ont la propriété de disperser les fibres de bois dans la matrice plastique (Wolcott *et al.*, 2001). Parmi les agents de couplage les plus utilisés dans la littérature, on trouve les polyoléfines (PE ou PP) modifiées à l'acide maléique, les silanes, les isocyanates et certains phénol-formaldéhydes. On les trouve tous en concentration inférieure à 3 % massique dans les composites. C'est réellement

la découverte de nouveaux types d'agents de couplage qui a relancé la recherche dans le domaine des matériaux bois-plastique. La figure 1.9 montre les deux types de réactions du polyéthylène maléaté (PEMA) avec la cellulose.

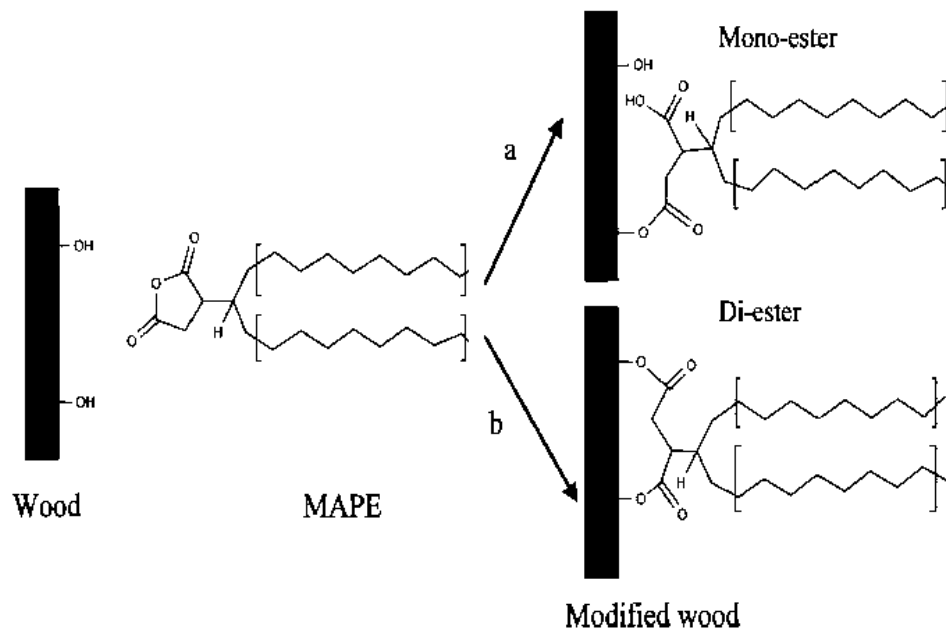


Figure 1.9 Lien monoester (a) et diester (b) formé par le PEMA et les groupements hydroxyles du bois ou de la cellulose (Bouafif *et al.*, 2008).

Les lubrifiants ont pour premier rôle de prévenir le grippage en participant au refroidissement, en favorisant un état d'équilibre thermique et en laissant un jeu positif. Il est à noter que dans le domaine des plastiques, la lubrification mécanique requise est moindre : elle sert à faciliter l'écoulement au cours du processus d'extrusion et à stabiliser la forme de l'extrudât, évitant ainsi l'apparition du phénomène de peau de requin. Les vis des extrudeuses travaillent dans des conditions difficiles telles de fortes contraintes mécaniques, un gradient de température important, des conditions d'usure abrasive et des possibilités de corrosion. Les stéarates, les fluoropolymères et les polymères hydrocarbonés en sont les plus répandus puisqu'ils offrent un meilleur glissement, réduisant ainsi la friction dans les

vis et les filières (Achilleos *et al.*, 2002). Bien qu'ils améliorent grandement la mise en forme, l'utilisation de lubrifiants réduit les propriétés mécaniques des produits composites; les stéarates ne contenant aucun métal seraient les plus performants (Botros, 2003). Les lubrifiants ont tendance à augmenter le module de rupture en flexion trois points (Wolcott *et al.*, 2001).

Il existe une panoplie d'additifs que l'on ajoute aux matières plastiques, soit pour faciliter la transformation ou simplement pour améliorer la qualité des produits finis. Parmi ceux-ci, on trouve : les plastifiants, stabilisants, colorants, antioxydants, antistatiques, agents ignifuges, etc. Tous ces adjuvants sont utilisés en faible quantité (inférieure à 1 %), hormis les colorants, et leur insertion varie selon la fonction des produits finis.

Par exemple, le polypropylène est reconnu pour se dégrader rapidement avec les rayons UV. Cependant, il existe plusieurs types d'agents protecteurs qui peuvent réduire la vitesse de dégradation de ce polymère pour ce qui est de l'exposition à ce type de rayon lumineux. Généralement, on trouve trois types de stabilisants UV : les absorbeurs qui empêchent la pénétration des rayons UV, les extincteurs qui désactivent les états excités par les photons, ainsi que les pigments tels que le noir de carbone. Cependant, les pigments sont majoritairement utilisés comme colorants pour améliorer l'aspect visuel des produits finaux, qu'ils soient en injection, en extrusion ou en *compounding*. Certains phénols, mercaptans, phosphites et amines sont utilisés comme antioxydants dans le but de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation du polymère. Bref, lors d'essais comparatifs, il est important de conserver les mêmes proportions de chacun des additifs puisqu'il peut en résulter des variations importantes sur les propriétés des objets transformés. La coloration permet non seulement d'améliorer l'aspect visuel, mais peut aussi servir d'outil de mesure pour évaluer le vieillissement à long terme (Zhang *et al.*, 2006; Falk *et al.*, 2001).

1.2.7 Effet des matières non conventionnelles dans les CBP

Les boues contiennent une fraction importante de matières inorganiques et de substances biologiques, dont des protéines, des gras et des sucres. Il est raisonnable de penser que les matières inorganiques provenant de la décantation des boues auront dans les CBP un effet similaire aux agents de remplissage conventionnels. Les particules inorganiques sont généralement inertes dans les procédés de mise en forme des polymères et contribuent à l'amélioration des propriétés mécaniques en comblant les vides entre les chaînes de polymères. À mon avis, la taille fine des particules inorganiques des boues induites par les procédés de filtration dans la mise en pâte est un facteur favorable.

Qu'en est-il pour les substrats biologiques? Premièrement, il est normal de penser que les sucres auront un comportement semblable aux fibres, car la cellulose est aussi un polysaccharide. Par contre, la chaleur et la pression induite pour fondre la matrice polymère devraient dégrader plus facilement certains sucres provenant des boues, car ils ont des masses moléculaires plus faibles. À condition qu'ils soient présents en concentration suffisante, ces sucres devraient se cristalliser plus facilement, notamment en présence d'humidité résiduelle, et donner un caractère friable aux CBP. Les mécanismes d'adhésion mécanique et par adsorption devraient être dominants s'ils sont présents, puisque peu d'interactions chimiques sont envisageables entre les sucres des boues et les matrices de type polyoléfine. En absence d'adhésion, ces sucres de faible poids moléculaire pourraient agir en tant que lubrifiants et prévenir les défauts en moulage par injection ou en extrusion. Par contre, ils pourraient aussi caraméliser advenant un manque d'étuvage. Il est aussi fort probable que la structure des sucres influence leur rôle dans le développement des propriétés des CBP. Il suffit de penser à quel point les amidons et la cellulose ont des compositions chimiques similaires et des propriétés distinctes. D'ailleurs, la cellulose, en plus d'être très abondante, est le polysaccharide offrant le meilleur

potentiel de renfort des matrices polymères par sa structure rigide et son degré élevé de polymérisation.

Les gras représentent un deuxième type de substrat biologique qu'il n'est pas commun d'ajouter aux matrices polymères. Les acides gras et les phospholipides se caractérisent par de faibles températures de fusion. Ces substrats fondus pourraient faciliter la dispersion des particules inorganiques et aussi recouvrir les fibres des CBP, facilitant les mélanges dans les vis. Leur faible poids moléculaire et leur structure linéaire sont susceptibles de faciliter la mise en forme en agissant comme lubrifiant. Par contre, si leur volume devient important dans la matrice, ils devraient affaiblir significativement les propriétés mécaniques. C'est d'ailleurs une raison qui explique pourquoi les gras ne sont pas parmi les additifs conventionnels. Étant non polaires, ils pourraient du même coup améliorer la stabilité dimensionnelle des CBP, à condition qu'ils bloquent les sites hydrophiles des fibres de bois ou qu'un phénomène de thermodurcissement des fibres se produise. Ce phénomène serait lié à un amollissement de la lignine qui, ensuite par fluage, à cause des températures et des pressions élevées dans les procédés de transformation plastiques, se rapprocherait des fibres hydrophiles et limiterait l'espace à l'infiltration d'eau, en plus de former une couche protectrice hydrophobe. Étant donné leur présence en faible quantité dans les boues, il est fort probable que ces spéculations ne soient jamais démontrées scientifiquement.

Finalement, les protéines représentent le cas le plus complexe de substrat biologique dont la présence dans les matrices polymères n'est aucunement étudiée. Ces macromolécules ont, à leur état naturel, une structure complexe qui se caractérise par une séquence d'assemblage unique de plusieurs acides aminés et l'occupation d'un espace géométrique qui leur est propre. Les acides aminés sont amphotères puisqu'ils contiennent à la fois une fonction anionique (carboxylique) et une fonction cationique (amine). Ainsi, on trouve les forces suivantes dans les liens moléculaires qui

entourent la synthèse d'une protéine : des liaisons hydrogènes, des ponts disulfures, des liaisons ioniques, des groupements hydrophiles et des groupements hydrophobes.

L'ajout de protéines dans une matrice polymère fondue devrait provoquer leur dénaturation en raison de la température plus élevée. Lors de la dénaturation, les liens hydrogènes et les ponts disulfures se détachent progressivement par l'action des vibrations devenues plus intenses à l'intérieur de la macromolécule de la protéine. Sous l'action du mélange causé par les vis d'Archimède, il est fort probable qu'une réorganisation physique se produise en perturbant les effets hydrophobes qui se trouvent normalement au centre de la protéine. Ainsi, en l'absence d'eau et en la présence d'une matrice hydrophobe, la macromolécule agglomérée devrait s'ouvrir sous une forme plus linéaire en libérant ainsi des groupements réactifs provenant des diverses sources d'acides aminés, comme les groupements carboxyliques (-COOH), hydroxyles (-OH), thiols (-SH) et amines (-NH₂). La plupart des colles à base de protéines sont pressées à chaud à des températures et pressions similaires à celles trouvées dans les extrudeuses ou dans les presses à injection pour développer leur pouvoir adhésif. Ainsi, les protéines pourraient induire de l'adhésion de plusieurs manières dans un CBP. Par exemple :

- Une adhésion mécanique ou par diffusion induite par l'enchevêtrement des chaînes de polymères et la protéine dénaturée.
- Une adhésion engendrée par des liaisons moléculaires secondaires (force de van der Waals, ou liens hydrogènes) qui serait induite par les groupements réactifs libres et leur interaction en surface avec d'autres molécules. Dans le cas des CBP, il est aussi probable que les protéines adhèrent aux fibres.
- Une adhésion de type chimique engendrée par la formation de nouveaux liens chimiques. Les groupements amines qui sont chargés positivement sont susceptibles de réagir avec des groupements anioniques. Il est toutefois moins

probable de former des liens covalents. La formation de ce type de liens engendrerait une augmentation importante de la ténacité des CBP.

À titre d'exemple, la réaction dite de Mallard entre les carbonyles des sucres et les fonctions amines trouvées dans les acides aminés pourrait se produire lors de la mise en forme des CBP. Il est à noter que les effets de renforcement par l'augmentation de la masse moléculaire pourraient être contrés par l'effet néfaste des gaz générés en raison de la libération d'eau lors de cette réaction de condensation. Les protéines pourraient se dégrader thermiquement lors de la mise en forme et ainsi affaiblir les CBP. L'entrefer des vis d'Archimède pourrait causer la rupture des molécules, allant même jusqu'à une décomposition des chaînes en acides aminés simples. La perte de masse moléculaire pourrait affaiblir nettement les CBP, surtout en l'absence d'adhésion. Par contre, les protéines trouvées dans la caséine et le soja permettent de fabriquer des adhésifs pour des applications structurales, mais ces colles demeurent vulnérables à l'eau. Bref, il est difficile de prévoir si l'effet des protéines sera bénéfique ou non dans les CBP.

En résumé, les substrats biologiques contenus dans les boues sont susceptibles d'affecter les propriétés des CBP. Même si leur effet n'a pas été spécifiquement étudié, ces molécules ont des propriétés qui sont susceptibles de produire des variations dans les procédés de transformation des matières plastiques.

1.2.8 Vieillessement et résistance aux moisissures des CBP

La dégradation des polymères aux rayons UV réduit considérablement les propriétés mécaniques. Des études effectuées à l'aide de la norme ISO 4892-3 ont démontré des réductions de l'ordre de 10 à 20 % de la résistance en flexion et pouvant atteindre jusqu'à 50 % en résilience dans les CBP avec une matrice en polypropylène (Selden *et al.*, 2004). Ces essais assez radicaux consistent à des expositions cycliques aux rayons UV des échantillons à des températures de 50 et 60 °C. La dégradation du

polymère s'effectue fortement sur une fine couche en surface et faiblement à l'intérieur de l'échantillon. Aussi, la vitesse de dégradation est deux fois plus rapide pour les polypropylènes chargés à 50 % de fibres de bois, comparativement à ceux chargés à 25 % (Selden *et al.*, 2004). L'ajout d'un stabilisant UV permet de ralentir la dégradation.

D'autre part, il est reconnu que le bois est un matériau biodégradable; or, il est très susceptible aux champignons, aux insectes, aux bactéries et aux pourritures. La biodégradation se produit généralement en surface de la fibre, toutefois, un mécanisme de décomposition enzymatique peut aussi se produire à l'intérieur de la fibre (Lu *et al.*, 2003). La matrice thermoplastique enveloppe les fibres de bois et les protège, réduisant considérablement la vitesse par rapport au bois solide (Simonsen *et al.*, 2004). Cependant, en l'absence d'agent de couplage, les fibres n'adhèrent pas à la matrice, laissant ainsi des espacements propices aux moisissures (Pendleton *et al.*, 2002). L'industrie a tendance à utiliser des agents toxiques afin d'empêcher ces microorganismes d'attaquer le bois pour certaines utilisations. Certaines essences produisent naturellement leurs agents toxiques pour éliminer les insectes. La guayule (*Parthenium argentatum*), une herbe mexicaine, est notamment efficace pour éliminer les termites, alors que le pin y est vulnérable. La présence de PEHD dans le bois de pin s'avère efficace pour contrer ces dernières (Chow *et al.*, 2002).

1.2.9 Propriétés physico-mécaniques des CBP

Les composites bois-polymère ont été développés dans un premier temps pour améliorer les performances des matériaux traditionnellement en bois. Les CBP peuvent être percés, vissés, sciés et cloués comme tous les produits de bois, mais leur apparence est souvent différente et varie en fonction de la proportion de fibres dans le composite (Pritchard, 2004).

La stabilité dimensionnelle et l'absorption d'eau sont les deux propriétés physiques les plus sollicitées. Dans les composites chargés à moins de 20 % de fibres de bois dans une matrice de polypropylène, l'absorption d'eau est inférieure à 2 % après 1200 heures d'immersion et les propriétés mécaniques se conservent. Cependant, quand la charge augmente à 40 % de fibres de bois, l'adsorption d'eau est quatre fois supérieure et les propriétés mécaniques sont réduites (Stark, 2001). Migneault *et al.* (2014) ont récemment montré que l'utilisation des boues papetières et de l'écorce comme source d'approvisionnement en fibres génère des CBP qui absorbent moins d'eau et gonflent moins. Ismail et Abu Bakar (2006) ont montré que des températures d'extrusion plus élevées améliorent la stabilité dimensionnelle des CBP faits avec des résidus papetiers.

Aussi, le bois constitue un excellent renfort par rapport à son bas prix, comparativement au verre, au talc et au carbone. La densité des WPC est légèrement inférieure à celle des autres renforts et permet d'obtenir des propriétés mécaniques compétitives (Sears *et al.*, 2004). La densité n'est jamais fonction de la grosseur des fibres, mais plutôt de la charge dans le polymère. D'ailleurs, la majorité des propriétés finales des produits CBP sont directement reliées à la proportion de renfort. Il est à noter que les matériaux CBP sont d'excellents isolants thermiques et électriques. Par contre, ils ont des défauts comme une expansion thermique importante et une faible résistance au fluage, comparativement au bois. Des études sur les propriétés ultrasoniques prometteuses visent à prévoir les valeurs des modules d'élasticité et de rupture en flexion et en traction à partir de méthodes non destructives (Tucker et Bender, 2003).

Pour caractériser mécaniquement les matériaux, on procède généralement aux essais suivants : dureté, flexion simple, traction simple, flexion par choc. Dans le cas de composites bois-polymère, on observe généralement une amélioration croissante des modules de flexion, d'élasticité et de tension, avec une augmentation de la charge de

fibres de bois. Par contre, la résistance à la traction diminue faiblement, tout comme l'énergie de rupture, avec des échantillons non entaillés. L'orientation des fibres ainsi que leur taille sont aussi des facteurs pouvant modifier les propriétés mécaniques. D'ailleurs, l'ajout d'un polymère thermotrope à une matrice de polyoléfine préserve la longueur des fibres et il en résulte de meilleurs modules d'élasticité en traction (Saengsuwan *et al.*, 2003).

1.3 Objectifs et hypothèses du présent travail

La revue de littérature montre sans aucun doute un potentiel d'utilisation des résidus papetiers comme substitut aux fibres de bois dans les CBP. Cependant, même si quelques études décrivent les propriétés des CBP faits de résidus papetiers, on trouve peu d'informations sur la caractérisation des résidus utilisés, et nous n'avons répertorié aucune étude décrivant le comportement rhéologique des CBP faits à partir de boues papetières. C'est dans cette perspective que nous avons créé notre plan de travail.

1.3.1 Hypothèses de la recherche

Dans le cadre de cette recherche, nous présumons que les résidus papetiers ont des propriétés similaires à celles des papiers et peuvent être caractérisés par les mêmes méthodes. Nous supposons aussi que les matériaux composites fabriqués à partir des résidus papetiers auront des propriétés semblables aux CBP traditionnels et pourront aussi être caractérisés similairement. Or, on définit les hypothèses de la recherche comme étant les suivantes :

- Il est possible de fabriquer des composites bois-polymère à partir de boues papetières par des méthodes plasturgistes.
- Les propriétés physico-chimiques des boues issues des différents procédés papetiers influenceront les propriétés des CBP.

- À des conditions similaires de mise en forme, les CBP se comportent différemment en fonction de la source des résidus papetiers utilisés.
- Les propriétés physico-mécaniques des CBP injectés varient en fonction de la nature des résidus papetiers avec lesquels le polymère est chargé.
- Les boues primaires étant riches en fibres serviront d'agent de renfort au même titre que les fibres conventionnelles provenant de sciures et de farines de bois.
- La fraction organique des boues secondaires, étant plus riches en sucres et en protéines, servira de liant (ou d'adhésif) entre la matrice de polyéthylène et les fibres.

1.3.2 Objectifs de la recherche

L'objectif général du projet est d'évaluer le potentiel des résidus papetiers provenant de trois procédés de mise en pâte différents pour la production de CBP.

Les objectifs spécifiques du projet sont :

- Caractériser les boues papetières issues de trois procédés de défibrage pour la conception de CBP.
- Étudier l'effet des boues primaires comme agent de renfort et celui des boues secondaires comme agent liant dans le développement des propriétés des CBP.
- Étudier l'effet de la composition chimique des boues dans le développement des propriétés des CBP.

- Modéliser et comprendre le comportement rhéologique des résidus papetiers dans une matrice de polyéthylène haute densité.

1.3.3 Dispositif expérimental préconisé

Un dispositif expérimental comprenant trois sources de résidus papetiers de nature différente (PTM, PCTM et kraft), deux ratios de concentration de boues primaires et de boues secondaires (BP:BS = 9:1 et 7:3) et utilisant trois proportions (20, 30 et 40 %) dans une matrice thermoplastique a été préconisé pour atteindre nos objectifs.

1.3.4 Originalité des travaux

Les travaux de cette thèse se distinguent par :

- Le choix de la matière première (les boues) qui est disponible en grande quantité et dont la disposition représente un fardeau pour l'industrie papetière. Des normes environnementales plus sévères au Québec interdiront l'enfouissement des boues d'ici 2020, et l'industrie recherche des solutions alternatives pour disposer de ces rejets.
- Il s'agit d'une première étude comparant les propriétés des CBP faits à partir des résidus de trois types de papetières différentes et représentatives de la diversité industrielle.
- Il s'agit d'une première étude caractérisant le comportement rhéologique des résidus papetiers et les résultats montrent un comportement différent en comparaison aux fibres de bois traditionnellement utilisées dans les CBP.

CHAPITRE II

CADRE THÉORIQUE EN RHÉOLOGIE

2.1 Viscosité, type de fluides et rhéologie

La définition la plus simple d'un fluide est une substance qui s'écoule lorsqu'on lui applique une contrainte (ou un mouvement de cisaillement). La viscosité (η) est la résistance à l'écoulement souvent définie par le rapport entre la contrainte (τ) et la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) (Bird *et al.*, 1960).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.1)$$

La viscosité varie en fonction de plusieurs paramètres comme la nature du fluide, la taille de ses molécules, la température et aussi le type de contrainte qui lui est appliquée. L'écoulement est le résultat de l'application d'une contrainte qui provoque un glissement des molécules les unes sur les autres. Autrement dit, la viscosité (η) d'un fluide permet d'en évaluer sa texture ainsi que le niveau de facilité avec lequel il peut être déplacé ou mélangé. La viscosité apparente (η_{app}) d'un polymère est définie comme étant le rapport d'une contrainte de cisaillement moyenne (τ_{avg}) sur un taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$):

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{avg}}{\dot{\gamma}_{app}} \quad (2.2)$$

Le taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$) comprend deux parties, la première étant associée à la viscosité réelle du polymère sans aucun effet de glissement ($\dot{\gamma}_{ws}$) et la seconde étant associée au glissement à la paroi ($\dot{\gamma}_{rs}$).

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_{ws} + \dot{\gamma}_{rs} \quad (2.3)$$

On dénote ainsi quatre principaux types de fluides (figure 2.1) :

- Le fluide rhéofluidifiant, dont la viscosité diminue lorsque la contrainte augmente.
- Le fluide newtonien, dont la viscosité est proportionnelle à la contrainte.
- Le fluide rhéodiluant (rhéoépaississant), dont la viscosité augmente lorsqu'on augmente la contrainte.
- Le fluide de Bingham (à seuil de contrainte), dont il faut appliquer une contrainte minimale pour que le fluide commence à s'écouler.

La rhéologie s'intéresse à la caractérisation des matériaux qui auront à la fois les comportements des liquides (écoulement) et des solides (élasticité), donc les fluides non newtoniens et les solides au comportement plastique (Bird *et al.*, 1960; Guazzelli, 2001) (figure 2.2).

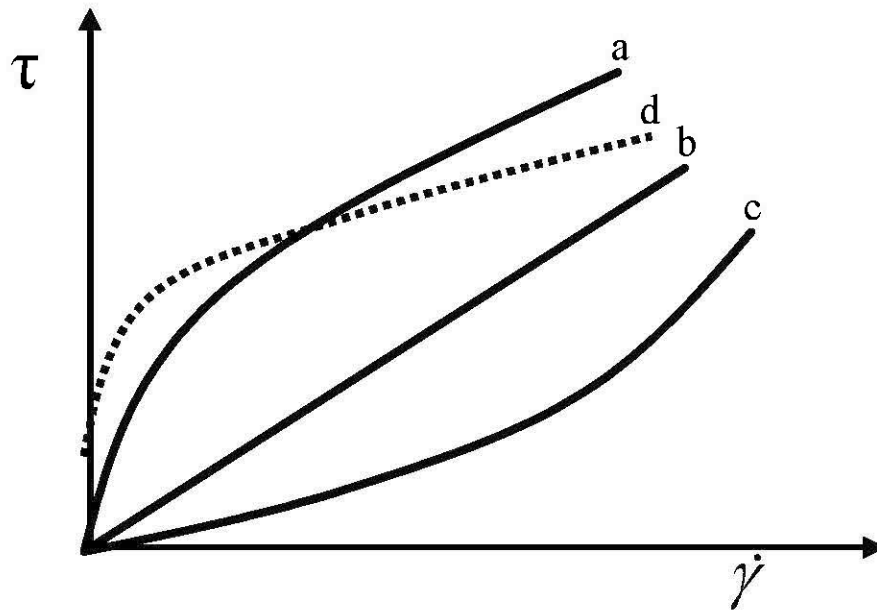


Figure 2.1 Relations entre la contrainte et le taux de déformation pour différents types de fluides : a) rhéofluidifiant, b) newtonien, c) rhéodilatant et d) de Bingham (Schramm, 2000).

Mécanique des milieux continus	Mécanique des solides, propriétés des matériaux	Matériaux isotropes parfaitement élastiques	Loi de Hooke
		Matériaux avec déformation plastique	Rhéologie
	Dynamique des fluides	Fluide non newtonien	Loi de Newton
		Fluide newtonien	

Figure 2.2 Domaine des sciences auquel la rhéologie s'intéresse.

2.2 Viscoélasticité et thixotropie

La viscoélasticité est la propriété définie par un matériau qui adopte à la fois les comportements élastiques et plastiques. En pratique, nous effectuons une distinction entre un matériau solide ayant un comportement plastique comme le bois et un fluide à seuil de contrainte comme les polymères. Par contre, si l'on chauffe suffisamment un polymère, la contrainte au seuil d'écoulement diminue jusqu'à ce qu'elle soit nulle au point de fusion. Les chaînes des polymères, souvent comparées à des spaghettis, ont tendance à s'aligner et à glisser les unes sur les autres lorsqu'une contrainte suffisante leur est appliquée. Une fois la contrainte soustraite, le comportement viscoélastique se manifeste et les macromolécules se rétractent. La relaxation d'un fluide viscoélastique représente le délai (temps de relaxation) que prendra le fluide pour atteindre sa forme finale à la suite de l'enlèvement des contraintes (Coussot et Grossiord, 2001). La relaxation d'une macromolécule n'implique pas toujours un retour à sa taille ou à sa forme initiale. Pour plusieurs matériaux, la relaxation dépendra de l'historique des sollicitations antérieures et on parlera alors d'un effet de mémoire ou d'un comportement thixotropique. Un fluide thixotrope possède un cycle de cisaillement avec trois phases (figure 2.3) :

- 1- La montée constituée d'une phase de cisaillement croissante.
- 2- Un palier qui comporte une phase de cisaillement constante.
- 3- Une descente caractérisée par une phase de cisaillement décroissante.

Il en résulte une boucle d'hystérésis, dont le chemin dépend de l'historique des sollicitations subies par le matériau.

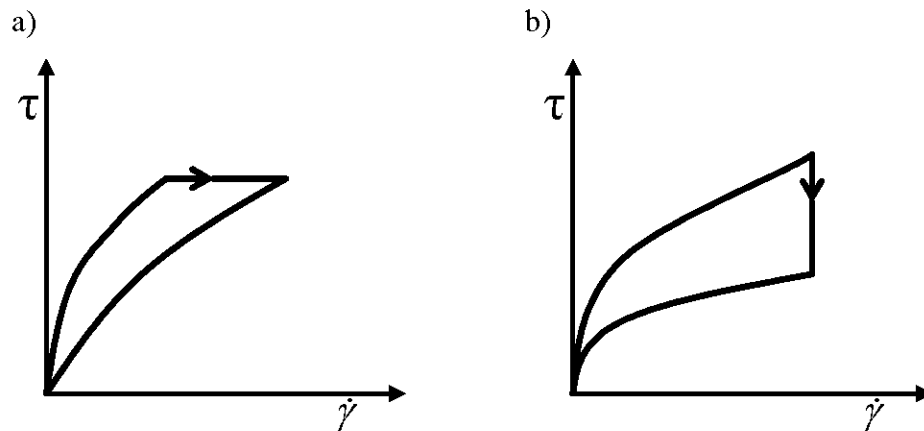


Figure 2.3 Rhéogrammes observés pour un même fluide thixotrope : (a) à contrainte imposée, (b) à vitesse imposée.

2.3 Comparaison liquide-solide et caractérisation rhéologique

Dans le cas d'un liquide, la grandeur physique qui permet de relier la contrainte à la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) est la viscosité, alors que dans un solide, on préfère relier la contrainte à la déformation nominale (γ). La grandeur physique qui permet de les relier est la rigidité souvent représentée par le module de cisaillement (G) (Baïlon et Dorlot, 2000). Le déplacement des molécules d'un liquide est appelé « écoulement » et il englobe les mouvements causés par les forces d'inertie et les forces visqueuses. Pour les solides, les déformations peuvent être élastiques ou plastiques. Les deux grandeurs fondamentales de la rhéologie sont les modules d'accumulation (G') et le module de dissipation (G''). Ils permettent de quantifier le rapport de dominance entre le comportement solide (élastique) et liquide (visqueux ou plastique) d'un matériau (tableau 2.1). Ainsi, l'écoulement causé par les forces d'inertie est négligeable par rapport aux autres forces dans un fluide comme les polymères fondus (Pujos, 2006).

Le comportement élastique (mesuré par G') est représenté par l'écoulement (ou déplacement) de la matière, qui est proportionnel à la force ou à la contrainte

appliquée. Si c'est le taux de déformation (dérivé de la déformation par rapport au temps) qui est proportionnel à la force ou à la contrainte, le comportement est dit plastique ou visqueux (mesuré par G''). Ainsi, il y a un déphasage (δ) entre la déformation et la contrainte de cisaillement. Ce déphasage (δ) est appelé « angle de perte », car sa tangente permet de relier les deux composantes du module dynamique (Baudez, 2001) :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.4)$$

Tableau 2.1 Comparaison entre l'analyse des contraintes dans un liquide et un solide en lien avec la rhéologie.

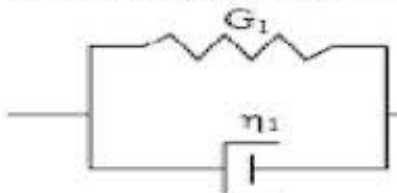

Liquide	Solide	Rhéologie
$\tau = \eta \dot{\gamma}$	$\tau = G \gamma$	Module dynamique (G^*) : $\tau = G^* \gamma$ Viscosité dynamique (η^*) : $\tau = \eta^* \dot{\gamma}$
Écoulement	Déformation	Module (analyse dynamique) Module d'accumulation (ou de conservation)
Écoulement inertiel	Déformation élastique	$G' = G^* \cos \delta$
Écoulement visqueux	Déformation plastique	Module de dissipation (ou de perte) $G'' = G^* \sin \delta$
Effet élastique négligeable	Effet d'inertie négligeable	Combinaison des effets élastiques, plastiques et visqueux
$\delta = 90^\circ$	$\delta = 0^\circ$	$0^\circ < \delta < 90^\circ$

Pour déterminer le module dynamique (G^*), on doit imposer une contrainte et mesurer la déformation ou imposer une déformation et en mesurer la contrainte résultante. Si l'on veut déterminer les modules d'accumulation (G') et de dissipation (G''), on doit en plus connaître le comportement du fluide (ou solide visqueux) en régime de relaxation, car on doit connaître l'écart (le délai) entre le régime d'écoulement permanent (ou stable) et le temps de retour au repos. Bien que les

analyses de fluage, de relaxation et des cycles d'hystérésis permettent théoriquement de distinguer ces deux comportements, les tests oscillatoires de faibles amplitudes sont de loin les plus puissants pour déterminer les grandeurs fondamentales de la rhéologie (G^* , G' , G'' , η^* et δ). Ce test consiste à imposer à un échantillon de faibles déformations (ou contraintes) oscillatoires selon une pulsation (ω) constante dans le temps. Le régime n'est plus transitoire, mais se stabilise de manière à former un régime harmonique permanent. Le module dynamique devient le rapport des amplitudes entre les contraintes (τ_0) et les déformations maximales (γ_0) du régime harmonique. L'angle de perte (δ) est obtenu par le déphasage entre les cycles de contraintes et de déformations. Avec les valeurs G^* et δ , en plus des fonctions périodiques représentant les contraintes et la vitesse de cisaillement, il est maintenant possible de calculer les valeurs de G' et de G'' selon les relations présentées précédemment.

Pour modéliser G' et G'' , il existe plusieurs modèles (ou lois de comportement) que l'on peut choisir : Maxwell simple, Voigt, Kelvin-Voigt, Burger, Maxwell généralisé, etc. On choisit ces modèles pour relier la valeur du module de cisaillement (G) à l'état statique aux caractéristiques dynamiques mesurées dans un rhéomètre. Le meilleur modèle est celui qui représentera le mieux le comportement viscoélastique de notre échantillon de l'état solide vers l'état liquide, selon différents traitements imposés (variation de température, contrainte et cisaillement). Le tableau 2.2 présente les caractéristiques des deux modèles les plus simples. Tous ces modèles sont construits selon le même principe : un agencement de ressorts (ils mesurent les effets élastiques) et de pistons (ils mesurent les effets visqueux) disposé en série, en parallèle, ou une combinaison des deux (domaine non linéaire). Puisque le calcul des modules d'accumulation et de dissipation requiert la connaissance exacte du cisaillement ou de la contrainte en régime transitoire (ou harmonique permanent), ce ne sont pas tous les types de rhéomètres qui permettent de les mesurer.

Tableau 2.2 Comparaison entre les modèles de Kelvin-Voigt et Maxwell simple
(Baravian, 2006; Haake, 1994).

Modèle	Kelvin-Voigt	Maxwell simple
Configuration du modèle	1 ressort et 1 piston en parallèle	1 ressort et 1 piston en série
		
Équation de quantité de mouvements	$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$	$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = \dot{\gamma}$
Paramètres	$G' = G$ $G'' = \eta\omega$	$G' = G(\lambda\omega)^2 / [1 + (\lambda\omega)^2]$ $G'' = G \lambda\omega / [1 + (\lambda\omega)^2]$ Où : $\lambda = \eta/G$
Hypothèses	Déformations élastiques (e) et visqueuses (v) identiques : $\gamma = \gamma_e = \gamma_v$ Les contraintes s'additionnent : $\tau = \tau_e + \tau_v$	La contrainte qui engendre les déformations plastiques et visqueuses est la même : $\tau = \tau_e = \tau_v$ Les déformations s'additionnent : $\gamma = \gamma_e + \gamma_v$
Commentaires	- Modèle le plus simple, car il combine de manière additive les comportements des liquides et des solides idéaux (Tableau 2.2). - Les effets élastiques et visqueux sont indépendants.	- Modèle plus pratique, car on impose plus souvent une contrainte qu'un cisaillement à un fluide élastique ou à un solide visqueux. - Effets élastiques et visqueux toujours indépendants.

2.4 Différentes formes de viscosité

Jusqu'à présent, nous avons traité de la viscosité dynamique (η) comme étant une propriété isotrope des matériaux. Cependant, la viscosité peut varier selon le sens de l'écoulement. Les macromolécules comme les polymères ont souvent tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement, ce qui augmente les effets élastiques dans

cette direction. La viscosité élongationnelle (notée η_E^+) représente la viscosité dans le sens de l'écoulement. Cette viscosité est mesurée en rhéométrie capillaire. La viscosité dynamique complexe (η^*) combine les effets élastiques et visqueux. Or, dans le cas d'un fluide inélastique, la viscosité dynamique (η) et la viscosité dynamique complexe (η^*) sont équivalentes (tableau 2.1). La viscosité apparente (notée η_{app}) représente la viscosité dynamique moyenne d'un échantillon dans des conditions de contraintes et de cisaillements apparentes. Ce qui différencie la viscosité apparente de la viscosité dynamique est souvent le glissement à la paroi. Dans le cas où la géométrie est complexe et où l'écoulement n'est pas laminaire ni homogène, on doit estimer un cisaillement moyen (aussi appelé cisaillement apparent), d'où l'appellation de viscosité apparente. Dans certains ouvrages, on parle aussi de la viscosité cinématique (ν). Cette viscosité est ni plus ni moins que le rapport de la viscosité dynamique (η) sur la masse volumique (ρ). Elle porte alors les unités de m^2/s plutôt que de Pa·s, ce qui simplifie l'écriture et la compréhension des équations de transfert (Bird *et al.*, 1960). Les modèles les plus connus pour représenter la viscosité sont présentés dans le tableau 2.3 et la figure 2.4.

Tableau 2.3 Évolution des modèles de viscosité.

Modèle de viscosité	Équation	Contribution
Loi de puissance	$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)}$	K = Indice de consistance (Pa·s) n = Indice d'écoulement
Loi de Cross	$\eta = \eta_0 [1 + \lambda\dot{\gamma}]^{n-1}$	η_0 = Viscosité au plateau newtonien (Pa·s) λ = Temps caractéristique de relaxation (s)
Loi de Carreau	$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{(n-1)}{2}}$	Amélioration de la précision de la loi de Cross pour la zone entre le plateau newtonien et la zone d'écoulement de puissance.
Loi de Carreau-Yasuda	$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a \right]^{\frac{(n-1)}{a}}$	Versatilité au modèle de Carreau par l'ajout du paramètre « a ». Si a = 1, on trouve la loi de Cross, si a = 2, on trouve la loi de Carreau.

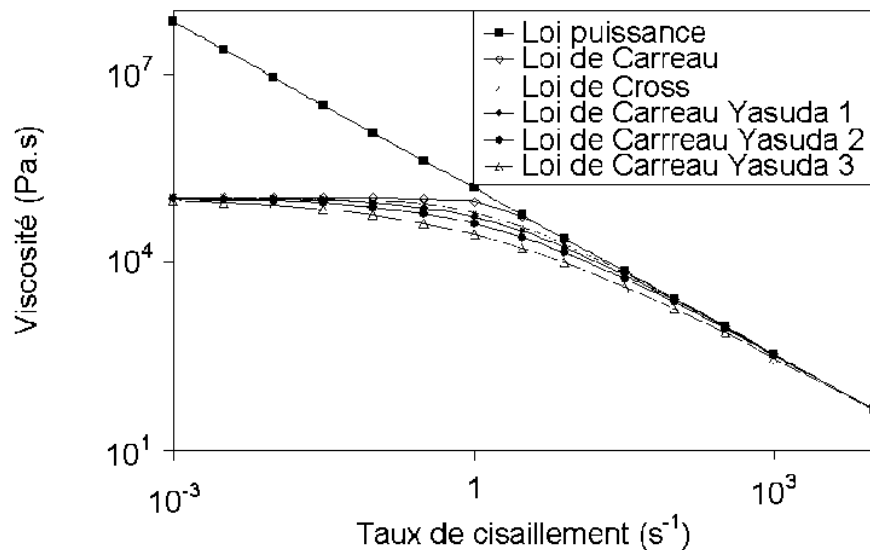


Figure 2.4 Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un caoutchouc à 120 °C selon les principaux modèles de viscosité (loi de Carreau-Yasuda; 1 : $a = 0,7$; 2 : $a = 0,55$ et 3 : $a = 0,40$) (Dimier, 2003).

2.5 Effet de la température sur la viscosité

La température est un premier facteur qui affecte la viscosité. Le vernissage du bois doit être fait dans une fourchette de température, car les vernis sont spécialement sensibles à l'effet de la température. Si le vernis est trop chaud, la viscosité diminue et il est totalement absorbé par le bois. L'effet inverse est indésirable, car un vernis froid restera en surface sans pénétrer le bois, et son film sera plus épais en raison de l'augmentation de la viscosité. Cependant, les vernis, étant soit des résines acryliques, de polyester ou phénoliques de type novolaque, réticulent à la chaleur et leur viscosité augmente jusqu'au durcissement. Les colles thermofusibles, étant faites de polymères thermoplastiques qui ont un point de fusion, sont appliquées seulement par l'action de la température. La viscosité est réduite significativement quand le polymère fond, et on applique généralement une pression sur les matériaux collés pour faciliter le mouillage (adhésion de surface).

L'effet de la température sur la viscosité agit selon une loi d'Arrhenius si les effets d'écoulement sont dominants (Tazi *et al.*, 2014). Dans la littérature scientifique, on parle d'une température supérieure de 100 °C à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère pour valider cette condition. Dans ce cas, le facteur de translation verticale (a_T , *shift factor*) qui rend possible la superposition des rhéogrammes (graphique de la viscosité en fonction du taux de cisaillement) à l'échelle logarithmique par une simple translation aura la forme suivante :

$$a_T = k * \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (2.5)$$

Où : k est une constante, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, T est la température et T_0 est une température de référence choisie.

Dans la littérature, on trouve aussi le principe de superposition temps-température WLF (Williams, Landel et Ferry) pour des températures près de la transition vitreuse du polymère. Dans ce cas ($T < T_g + 100$), le vecteur de translation horizontale (a_T) se calcule par la relation suivante :

$$a_T = \exp\left(\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}\right) \quad (2.6)$$

Où : C_1 et C_2 sont deux constantes à déterminer, T est la température et T_0 est une température de référence choisie.

Dans les deux cas, le facteur a_T permet de superposer mathématiquement toutes les courbes de G' , G'' et η à différentes températures en une seule courbe appelée « courbe maîtresse ». Pour contrer l'effet de la température, la majorité des rhéomètres sont munis d'un contrôleur de température qui maintient une température de consigne, soit par chauffage ou refroidissement.

2.6 Effet des matières en suspension

Un second facteur modifiant radicalement la valeur de la viscosité est la présence de matières en suspension ou de colloïdes. La présence de cette matière rend le mélange inhomogène et souvent sensible aux effets de la gravité. Les particules ont tendance à diminuer de manière importante la viscosité lorsqu'on augmente le taux de cisaillement. Le véritable défi dans la rhéométrie est de bien modéliser l'effet du déplacement de ces molécules et de leur agglomération dans le temps. Pour résoudre ce problème, les modèles négligent quelques paramètres de manière à demeurer représentatifs sous certaines conditions. Par exemple, l'interaction entre les particules est négligée dans le cas de solutions diluées. Les effets d'inertie le sont aussi dans le cas d'une suspension de particules fines. L'hypothèse des particules sphériques ou ellipsoïdales de dimension uniforme permet aussi de simplifier les équations mathématiques de ces modèles (Collyer et Clegg, 1988).

La loi de Krieger et Dougherty permet de relier le taux de charge dans les matières en suspension et la viscosité d'un mélange par un vecteur de translation noté a_c (Krieger et Dougherty, 1959).

$$a_c = \left(1 - \frac{f}{f_m}\right)^{-[\eta]f_m} \quad (2.7)$$

Dans ce modèle, f représente la fraction volumique occupée par les fibres, f_m est la compacité maximale et le terme $[\eta]f_m$ est la viscosité intrinsèque du mélange polymère-fibres. Godard *et al.* (2008) sont parvenus à faire une courbe maîtresse à partir d'un mélange de sciures de bois de diverses tailles dans le PEHD en combinant la loi des suspensions de Krieger et Dougherty à la loi de Carreau-Yasuda. La courbe maîtresse obtenue est présentée à la figure 2.5. Le modèle proposé avait la forme suivante :

$$\eta = \eta_0 a_c \left[1 + (\lambda a_c \omega)^n \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.8)$$

Où η_0 , λ et a sont les paramètres du modèle de Carreau-Yasuda présentés au tableau 2.3, a_c est le facteur de translation de Krieger et Dougherty et ω est la vitesse de rotation en hertz.

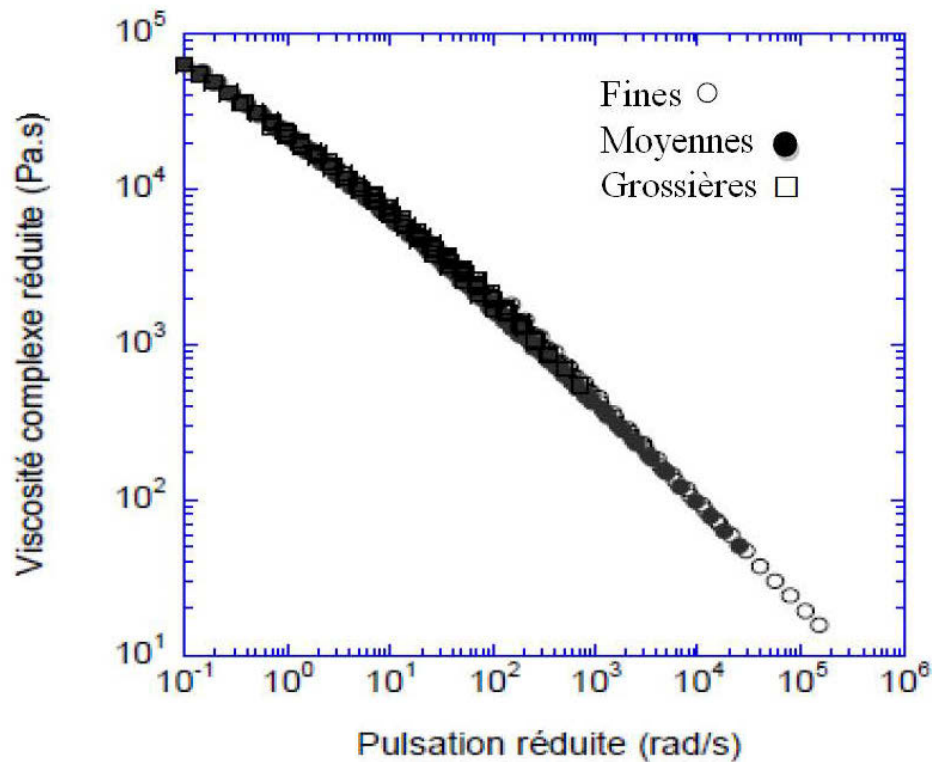


Figure 2.5 Exemple de courbe maîtresse obtenue avec du polyéthylène et des sciures de bois à 170 °C pour des sciures fines, moyennes et grossières (Godard *et al.*, 2008).

Au fur et à mesure que la concentration en fibres augmente dans les CBP, les interactions de type fibres-fibres s'ajoutent à celles de type polymère-matrice. Ces deux types d'interactions augmentent les valeurs du module d'accumulation (G') et de la viscosité dynamique complexe (η^*). Des zones de concentration de contrainte

sont induites par l'agglomération des matières en suspension, causant ainsi un affaiblissement des CBP en tension et en résilience. Toutefois, la qualité des interactions de type polymère-fibres produit l'effet inverse en transférant les contraintes dans le CBP (Zhang et Huang, 2008).

2.7 Rhéologie et rhéométrie

Il existe plusieurs types de rhéomètres et de viscosimètres pour mesurer la viscosité de la matière à l'état liquide ou semi-fondu. Chaque type de rhéomètre fait appel à une géométrie déterminée à partir de laquelle les équations de quantité de mouvements et de conservation de la matière sont résolues pour obtenir une estimation des grandeurs physiques désirées (viscosité, contrainte, déformation, taux de déformation, etc.). Voici les principaux systèmes géométriques et les types de rhéomètres qui leur sont associés (Collyer et Clegg, 1988) :

- Écoulement dans un tube (système cylindrique) : Rhéomètre capillaire, rhéomètre à entrefers convergent, viscosimètre tubulaire et viscosimètre à bille.
- Écoulement entre des plaques (système cartésien) : Rhéomètre à plaque.
- Écoulement rotationnel (système cylindrique) : Rhéomètres rotationnels dynamiques et viscosimètre de couette.
- À géométrie complexe : Rhéomètre à palme, rhéomètre à couple.

Les équipements à géométrie complexe ne sont pas de véritables rhéomètres, puisqu'ils permettent uniquement d'estimer la viscosité apparente et qu'on peut uniquement estimer un cisaillement moyen dans un écoulement inhomogène (non laminaire). Les rhéomètres à plaque sont moins utilisés en raison d'un aspect pratique défaillant. Le système plaque-plaque des rhéomètres dynamiques rotationnels ne

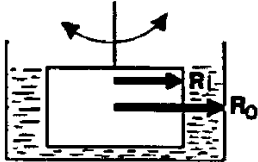
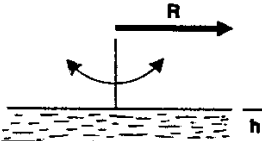
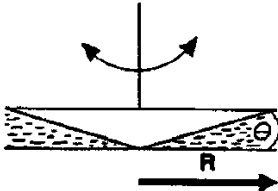
génère pas d'effets de bouts additionnels (sur le coin des plaques). Or, les deux principaux types de rhéomètres sont les rhéomètres capillaires et les rhéomètres rotationnels dynamiques.

Les rhéomètres capillaires se distinguent, car ils permettent de mesurer le glissement, la viscosité élongationnelle et la viscosité dynamique à l'intérieur d'un tube. Ces rhéomètres mesurent les propriétés d'un fluide visqueux dans un écoulement de piston. Si l'écoulement est affecté par la gravité avec un profil de vitesse parabolique, on parlera d'un viscosimètre capillaire plutôt que d'un rhéomètre. Ces viscosimètres sont souvent uniquement valables pour mesurer la viscosité dans un fluide newtonien (viscosité constante) et inélastique ($G' = 0$). Le viscosimètre à bille fonctionne sous le même principe, sauf qu'on mesure le temps qu'une bille de métal prend à descendre dans un capillaire sous l'effet de la gravité.

Toutefois, le meilleur rhéomètre qui permet d'évaluer le comportement viscoélastique d'un échantillon est le rhéomètre rotationnel dynamique. Ce type de rhéomètre se distingue par sa versatilité. On peut imposer ou mesurer une contrainte et un cisaillement dans des écoulements laminaires. Ce sont ces appareils qui permettent d'évaluer les modules dynamiques (G' , G'' et G^*), la viscosité dynamique complexe (η^*) et l'angle de perte (δ) avec plus de précision, notamment grâce aux mesures en mode oscillatoire.

Les trois géométries principalement utilisées dans les rhéomètres rotationnels dynamiques sont les cylindres concentriques (écoulement de couette), le système plaque-plaque et le système cône-plaque (tableau 2.4). Pour les mesures de suspension comme les CBP, le système plaque-plaque est le mieux adapté, le mélange polymère fondu étant assez visqueux pour éliminer l'effet de la gravité dans le calcul des écoulements.

Tableau 2.4 Comparaison entre différents systèmes de rhéométrie rotationnelle
(Chapdelaine, 1998; Schramm, 2000).

	Cylindres concentriques	Plaque-plaque (disque-disque)	Cône-plaque
<p>Système</p>   	<ul style="list-style-type: none"> - Simple à utiliser. - On peut connaître facilement la distribution de la contrainte. - Le régime stationnaire permet d'évaluer la thixotropie. 	<ul style="list-style-type: none"> - Permet l'analyse oscillatoire et permet de caractériser G' et G''. - Peut analyser des échantillons contenant des suspensions et des colloïdes. - Peut analyser les polymères fondus. 	<ul style="list-style-type: none"> - Permet l'analyse oscillatoire et permet de caractériser G' et G''. - Cisaillement constant sur la surface du cône (direction r). - Peut analyser les polymères fondus.
<p>Avantages</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Applicable aux fluides de faible viscosité. - On doit avoir un entrefer mince pour éliminer les effets de bouts. - On doit connaître le comportement du fluide qu'on veut tester avant de l'analyser. - Pas d'analyses oscillatoires. 	<ul style="list-style-type: none"> - Petits échantillons seulement, car le gradient de vitesse est proportionnel au rayon des disques. - Effets de bouts et risque de perte de matières par inertie. - Analyse des fluides de forte viscosité seulement. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'angle du cône doit être faible pour valider l'approximation $\tan\theta \approx \theta$ (inférieur à 4°). - Analyse des fluides de forte viscosité uniquement.
<p>Limitations</p>	<p>Le cylindre interne tourne à une vitesse ω :</p> $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ $\dot{\gamma} = r \frac{\partial \omega}{\partial r}$ $\tau = \frac{M}{2\pi R_i^2 L}$ <p>Où : M est le couple et r est la position radiale.</p>	<p>Une seule plaque tourne à une vitesse ω :</p> $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ $\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{h}$ $\tau = \frac{2M}{\pi R^3}$ <p>Où : h est la distance entre les 2 plaques (entrefer).</p>	<p>Le cône tourne à une vitesse ω :</p> $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\theta}$ $\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}$ <p>Où : θ est l'angle du cône.</p>
<p>Relations utiles</p>			

Puisque tous les modèles rhéologiques comportent des hypothèses pour valider leurs mesures et que les équipements, comme les rhéomètres et les viscosimètres, ne sont pas des outils parfaits, chacune des analyses comporte des erreurs expérimentales. Parmi les hypothèses les plus fréquentes, on trouve les effets d'inertie ou de bouts négligés, le fluide homogène, l'absence de glissements, la température uniforme dans l'échantillon et la chaleur générée par dissipation visqueuse négligeable. C'est pourquoi il y a plusieurs facteurs de correction qui varient selon les équipements de mesure, les conditions et la géométrie utilisée. Le facteur de correction le plus utilisé est celui de Rabinowitsch pour évaluer le cisaillement à l'intérieur d'un capillaire. De nombreux rhéomètres rotationnels dynamiques calculent eux-mêmes un facteur de correction avec des tests d'inertie en fonction du système géométrique qu'ils utilisent. Il a été démontré que dans le système rotationnel cône-plaque, l'hypothèse de l'écoulement de sous-couches laminaires horizontales est de moins en moins valable. Lorsque la viscosité est réduite, la force centrifuge attire le fluide vers le bas en longeant le cône de l'extérieur vers le centre, ce qui, du même coup, génère un mouvement vers le haut du centre de la plaque vers les extrémités. Ce phénomène se trouve dans la littérature sous l'appellation de la correction des contraintes normales (*Corrected Normal Stress Difference*). Il existe aussi des corrections pour la chaleur induite par friction dans un écoulement très visqueux pour contrer le glissement à la paroi (Collyer et Clegg, 1988). Bref, peu importe le type de rhéomètre que l'on utilise, on doit s'assurer que les hypothèses émises par les modèles sont valables et vérifier s'il n'y a pas des facteurs de correction qui s'appliquent pour améliorer la fiabilité des résultats.

2.8 Implication de la rhéologie dans les CBP

Les propriétés rhéologiques des matières thermoplastiques sont uniques. C'est d'ailleurs ce qui justifie l'utilisation d'appareils spécialisés tels que les extrudeuses et les presses à injection. L'indice de fluidité, la température de fléchissement sous

charge, la température de transition vitreuse ainsi que celle de fusion et de dégradation constituent les principales données rhéologiques. Ces propriétés ont des conséquences directes sur les paramètres d'opération lors de la conception d'objets en polymère et régissent leurs limites d'application. L'addition de particules ou de fibres de bois dans une matrice thermoplastique modifie ces types de propriétés et impose certains ajustements mineurs dans la conception de CBP. Par exemple, l'indice de fluidité diminue avec une augmentation des proportions des fibres de bois alors qu'il augmente si on réduit la dimension de ces dernières. Il existe plusieurs types d'appareils permettant de mesurer le comportement des polymères fondus tels les rhéomètres dynamiques rotationnels standards, capillaires et les rhéomètres à torque. Les rhéomètres capillaires et à torque constituent des équipements idéaux pour simuler le procédé d'extrusion et pour comprendre le comportement du polymère fondu dans une vis et ils sont aussi utilisés pour résoudre rapidement des problèmes techniques mineurs (*troubleshooting*). Toutefois, ils en révèlent moins sur la structure moléculaire que les rhéomètres rotationnels dynamiques (Sherman, 2004). La caractérisation rhéologique des matériaux permet donc de prédire le comportement d'un écoulement complexe, comme le passage dans une extrudeuse ou une presse à injection, en se basant sur un autre matériau ayant des propriétés semblables.

Bien que la majorité des travaux traite des mécanismes d'adhésion entre le polymère et les fibres, plusieurs chercheurs se sont démarqués en introduisant d'autres variables à la fois pertinentes et originales à leurs études. Par exemple, Matuana *et al.* (2001) ont démontré que la présence de fibres de bois accélère la photo-dégradation des composites bois-polymère à matrice de PVC. Gaudin *et al.* (2006, 2007) ont associé les deux mécanismes de photo-dégradation (par rupture des chaînes et par réticulation) aux diagrammes de type Cole-Cole formés entre la viscosité réelle et imaginaire lors des études rhéologiques.

La validation du principe de superposition temps/température pour les composites bois-polymère constitue un autre exemple d'avancement important (Farid *et al.*, 2002). La section 1.2.5.3 montre que la nature des fibres influence le comportement des composites bois-polymère. Les fibres sont composées essentiellement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine et on peut aussi associer une variabilité similaire dans les produits composites en fonction de la teneur de chacune de ces composantes (Stokke et Gardner, 2003). Quelques études traitent de l'utilisation de polymères recyclés; cependant, les chercheurs utilisent un mélange de plastique vierge pour en simuler l'influence. L'utilisation de matières recyclées est notamment difficile en recherche fondamentale, car aucune approche expérimentale n'est parfaitement adaptée pour évaluer l'état complexe d'un matériel ayant subi des dégradations antérieures (Winandy *et al.*, 2004). Très peu d'études utilisent des polymères obtenus à partir de polymères recyclés provenant de résidus municipaux. Avec un mélange variant de 20 à 40 % de fibres TMP provenant d'essences résineuses et une composition polymère approximativement de 80 % PE, de 20 % PP, incluant des traces de PET, de PVC et de PS, Dintcheva et La Mantia (1999) ont démontré que la présence d'additifs est un facteur déterminant pour améliorer mécaniquement les composites provenant de résidus municipaux. Ils ajoutent que les polyoléfinés maléatés sont les plus performantes. Cette étude exploratoire ouvre plusieurs voies de recherches en plasturgie et en environnement relatives à la problématique de la gestion des ordures. Bref, les défis et les possibilités de recherches restent immenses.

CHAPITRE III

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1 Choix des matériaux

Les boues proviennent des résidus de trois usines de pâtes et papiers, soit une usine de pâte thermomécanique (PTM), une usine de pâte chimico-thermomécanique (PCTM) et une usine de pâte kraft (tableau 3.1). Ces trois usines ont été choisies, car elles utilisent une source d'approvisionnement en copeaux utilisant uniquement des essences résineuses dominées par l'épinette noire (*Picea mariana Mill*). En plus, ces usines sont toutes situées au Québec et représentent bien la diversité industrielle, autant en termes de procédés que de systèmes de traitement des eaux.

La matrice thermoplastique choisie est un polyéthylène haute densité, soit le SCLAIR® 2907 de Nova Chemicals. Ce polymère possède un indice de fluidité de 4,9 g/10 min, une densité de 0,96 et une température d'amollissement sous charge (Vicat) de 129 °C. L'utilisation d'un PEHD est justifiée par le fait qu'on trouve beaucoup de publications utilisant ce polymère comme matrice dans les CBP, et aussi puisqu'il s'agit d'un polymère parmi les plus répandus (Borruso, 2008).

L'agent de couplage utilisé pour fabriquer les CBP est un polyéthylène maléaté (PEMA), soit le Fusabond® E226 de Dupont. Cet agent de couplage possède un indice de fluidité de 1,75 g/10 min, une densité de 0,93 et une température de ramollissement sous charge (Vicat) de 95 °C. Cet agent de couplage nous a été

recommandé par le fabricant. Notons que nous avons privilégié le PEMA aux autres types d'agents de couplage, car la majorité de ses propriétés se rapprochent de celles du PEHD et que son utilisation est abondante dans les recherches scientifiques.

Tableau 3.1 Description et caractéristiques des fibres utilisées.

Type d'usine de pâtes	Origine	Procédé de traitement des eaux
Thermomécanique (PTM)	Papier Strathcona (Québec)	Boues activées avec injection d'oxygène. Ajout de bentonite et d'un polyacrylamide anionique dans le décanteur secondaire.
Chimico-thermomécanique (PCTM)	Dolbeau-Mistassini (Mistassini)	Boues activées avec injection d'air. Utilisation d'un polyoxyéthylène dans le décanteur primaire.
Pâte chimique kraft	Papier SKF (St-Félicien)	Lagune aérée. Aucun produit chimique. Vidange annuelle des lagunes.

Dans le cadre de ces travaux, les boues papetières seront considérées comme une source d'approvisionnement en fibres de bois. Ainsi, le terme CBP réfèrera autant aux matériaux composites utilisant des fibres de bois, des fibres de papier et des résidus papetiers comme renfort.

3.2 Échantillonnage et préparation des résidus papetiers

Des boues mixtes ont été recueillies des presses à boues dans chacune des trois usines à une consistance avoisinant 30 %. Des BP et BS ont aussi été prélevées des décanteurs primaires et secondaires à plus faible consistance dans le but d'ajuster leurs ratios. La consistance des BP et des BS variait entre 1 % et 4 % à la sortie des décanteurs.

Tableau 3.2 Formulations de boues.

	Formulation n° 1			Formulation n° 2		
	BP (%)	BS (%)	Ratio	BP (%)	BS (%)	Ratio
PTM	90	10	9:1	70	30	7:3
PCTM	90	10	9:1	70	30	7:3
Kraft	90	10	9:1	70	30	7:3

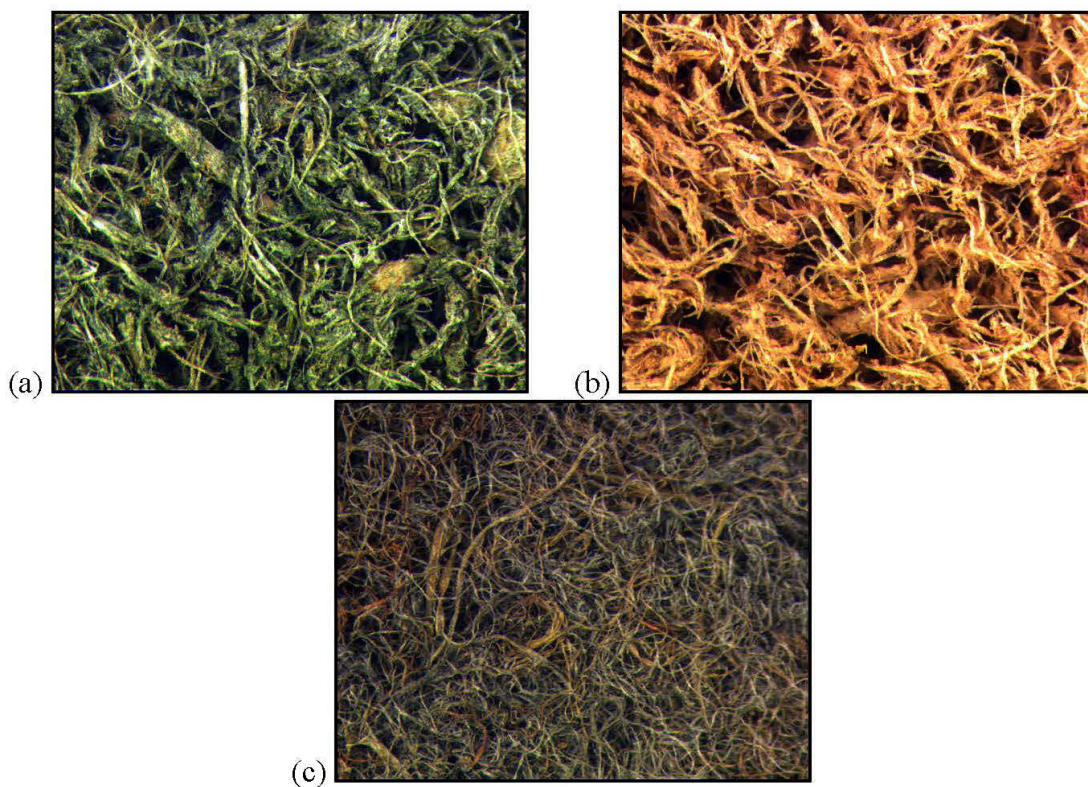


Figure 3.1 Photos des boues mixtes sèches : (a) PTM, (b) PCTM et (c) kraft (Migneault, 2011).

Les boues provenant des décanteurs ont d'abord été filtrées et pressées avant d'être mélangées aux boues mixtes pour obtenir deux ratios BP:BS de 7:3 et de 9:1. Ces mélanges furent ensuite traités dans le raffineur thermomécanique de l'usine pilote MDF de FPInnovations, Division Forintek (Québec), et séchés dans un séchoir à tube

à des siccités variant d'environ 10-20 % selon les formulations. Un séchoir à tambour rotatif fut utilisé par la suite pour réduire l'humidité à environ 3 % (+/-1). Des BP et de BS des trois procédés papetiers ont aussi été séchées séparément dans le séchoir à tambour rotatif pour la caractérisation. La figure 3.1 montre des images grossies à 15X des boues après raffinage et séchage (Migneault, 2011). Sur la figure, on observe une couleur et un aspect caractéristiques pour chacune des boues. Le tableau 3.2 montre les formulations obtenues avec notre dispositif expérimental.

3.3 Caractérisation des boues

Les BP et les BS ont été caractérisées physiquement et chimiquement avant la réalisation des composites bois-polymère. Les boues ont été caractérisées par Nadjji *et al.* (2010) et ont aussi servi à la fabrication de panneaux MDF dans le cadre des travaux de Migneault (2011) et de Xing (2013). L'annexe A présente les résultats de certains tests de caractérisation qui ne sont pas inclus dans les articles de cette thèse de publication.

3.3.1 Caractérisation physique

3.3.1.1 Propriétés à l'état liquide

En usine, on mesure quelques caractéristiques physiques sur les boues à l'état liquide comme la masse volumique, la teneur en humidité, le pH, la conductivité électrique, le potentiel d'oxydoréduction, la quantité de composés organiques volatils (COV), la quantité de matières solides en suspension (MES) et leur volatilité (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Les boues secondaires peuvent aussi être observées qualitativement au microscope afin d'y caractériser les types de microorganismes qui y vivent (METC, 1999).

Ainsi, nous avons mesuré la masse volumique (ρ) des boues comme étant le rapport de la masse de boues (m) sur le volume (V) d'un échantillon.

$$\rho_b = \frac{m}{V} = \frac{m_b}{V_b} \quad (3.1)$$

ρ_b = Masse volumique de la boue (g/cm³).

m_b = Masse de la boue (g).

V_b = Volume de la boue (ml).

La teneur en humidité des boues a été calculée sur une base humide comme suit :

$$H(\%) = \frac{m_{H_2O}}{m_b} * 100 = \frac{m_b - m_0}{m_b} * 100 \quad (3.2)$$

m_{H_2O} = Masse de l'eau dans la boue (g).

m_0 = Masse anhydre de l'échantillon (g).

m_H = Masse causée par la teneur en humidité (g).

Dans les boues, les quantités de matières solides sont mesurées selon deux méthodes permettant d'évaluer la proportion de matières volatiles. Si l'échantillon est chauffé à 550 °C, on vaporisera les matières volatiles, alors que s'il est chauffé à 103 °C, on conservera la totalité des matières solides. Si les boues subissent une filtration mécanique préalablement au chauffage, les matières solides restantes porteront l'appellation de solides dissous ou de matières solides en suspension (MES). Ainsi, on peut établir les relations suivantes pour caractériser les matières solides dans les boues :

$$MST = MVT + MSR \quad (3.3)$$

$$MES = MST - MSD \quad (3.4)$$

Où :

MST = Matière solide totale.

MVT = Matière volatile totale (matière vaporisée entre 103 et 550 °C).

MSR = Matière solide résiduelle (matière solide restante après combustion à 550 °C).

MES = Matière solide en suspension (obtenue par rétention mécanique).

MSD = Matière solide dissoute totale (matière solide traversant le filtre).

Le potentiel d'hydrogène (pH) est la mesure de la concentration en protons d'hydrogène présente dans la solution et se calcule selon l'équation suivante :

$$pH = -10 \log_{10} [H^+] \quad (3.5)$$

Le pH et la conductivité sont mesurés directement par des appareils en trempant une électrode dans les boues. La conductivité électrique est l'habileté d'une solution à conduire le courant électrique et se mesure en siemens par mètre. La conductivité électrique est notamment employée comme indicateur du taux de solides dissous dans l'eau (Tchobanoglous *et al.*, 2003) :

$$MSD = CE * (0.55 - 0.7) \quad (3.6)$$

MSD = Matières solides dissoutes (mg/l).

CE = Conductivité électrique (dS/m).

La vitesse de sédimentation des boues est un facteur crucial dans l'opération d'un décanteur secondaire. L'indice de sédimentation volumique (ISV), qui consiste à

laisser sédimenter un échantillon de boues, est la méthode préconisée pour évaluer la décantation des boues. Elle se détermine ainsi :

$$ISV = \frac{V_{bd} * 1000}{MES} \quad (3.7)$$

ISV = Indice de sédimentation volumique (ml/g).

V_{bd} = Volume de boue décantée (ml/l).

MES = Matières solides en suspension (mg/l).

Un ISV au-delà de 150 mg/l est typiquement associé à la présence de bactéries filamenteuses indésirables (Parker *et al.*, 2001).

3.3.1.2 Profil de distribution des fibres

L'analyse de la morphologie des fibres a été faite dans un FQA (*Fiber Quality Analyzer*) d'OpTest Equipement Inc., Hawkesbury, Ontario. Trois répétitions comptant 5000 fibres ont été faites dans le but d'obtenir la longueur, le diamètre, la quantité de bûchettes, le poids linéique et la quantité de fibres fines présentes dans les échantillons de boues raffinées au ratio 9:1 et 7:3. Le principe de fonctionnement de cet appareil est purement optique. Il repose sur la mesure d'une image projetée et captée en haute résolution qui est obtenue par une lumière polarisée par le passage des fibres (Robertson *et al.*, 1999). C'est la propriété de biréfringence des fibres qui permet à la lumière de traverser les deux filtres polarisés à 90 degrés.

À la suite de l'analyse d'un échantillon contenant plusieurs fibres, on peut calculer les éléments suivants :

$$l_n = \sum_i \frac{l_i}{n} \quad (3.8)$$

$$l_p = \sum_i \frac{l_i^2}{l_i} \quad (3.9)$$

$$IC = \frac{l_R}{l_p} - 1 \quad (3.10)$$

$$PL = \frac{\text{Masse de fibre testé}}{n * l_n} = \frac{m_f}{n * l_n} \quad (3.11)$$

Où :

l_n = Longueur moyenne des fibres (μm).

l_i = Longueur de la fibre i (μm).

n = Nombre total de fibres analysées.

l_p = Longueur moyenne pondérée des fibres (μm).

IC = Indice de courbure des fibres.

l_R = Longueur réelle de la fibre (cela inclut le contour de la fibre mesurée par le FQA).

l_p = Longueur maximale projetée de la fibre (cela exclut le contournement de la fibre).

PL = Poids linéique des fibres (g/m).

m_f = Masse de fibres testées dans l'échantillon (g).

3.3.2 Caractérisation chimique des boues

3.3.2.1 Détermination de la teneur en cellulose

La cellulose est un polysaccharide ayant la formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n représente le degré de polymérisation qui est généralement entre 600 et 1500 pour la plupart des papiers (Smook, 2002). L'homopolymère est composé des unités D-anhydroglucose, liées par des liaisons β - (1-4) comme présenté à la figure 3.2 (Spinu, 2010).

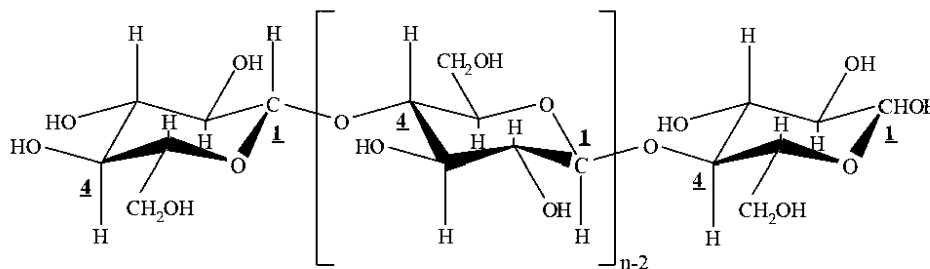


Figure 3.2 Conformation de la cellulose selon Krassig (1993).

La méthode utilisée de Kürschner et Hoffer consiste à attaquer à l'acide nitrique et à l'éthanol un échantillon ligneux pour en déterminer la teneur en cellulose. Les lignines sont transformées en produits nitrophénoliques solubles dans l'éthanol, mais insolubles dans l'eau. Les métaux dans les cendres sont lixiviés par l'acide nitrique, et les hémicelluloses sont hydrolysées et passent en solution. La cellulose subit aussi une dégradation, mais elle est moins importante en raison de, entre autres, la présence de l'éthanol, qui agit comme protecteur. Après le lavage et le séchage, le taux de cellulose est déterminé par la quantité de solide restante dans l'échantillon comme présenté dans l'équation suivante :

$$C_T = \frac{M_f}{M_0} * 100 \quad (3.12)$$

Où :

C_T = Teneur en cellulose (%).

M_0 = Masse anhydre de l'échantillon initial (g).

M_f = Masse anhydre de l'échantillon final (g).

3.3.2.2 Détermination de la teneur en hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes à base de 5 ou 6 carbones de plus faible degré de polymérisation que la cellulose, comme présenté dans la figure 3.3 (Smook, 2002).

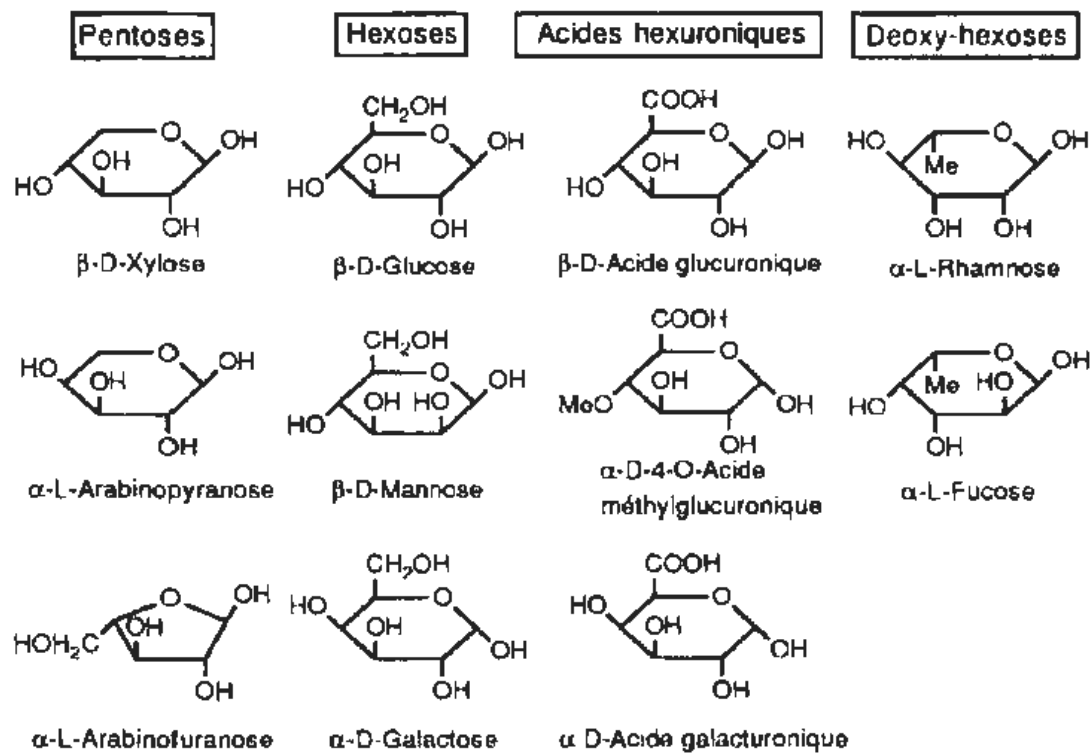


Figure 3.3 Principaux sucres à la base des hémicelluloses contenues dans le bois (Rowell, 2005; Ghouse et Hashmi, 1983).

La figure 3.4 présente la structure du O-acétyl-galactoglucomannane, qui est une hémicellulose qui compose environ 6 % des bois de conifères (Biermann, 1996). Ce sucre est composé d'unités de glucose et de mannose polymérisé sous la forme d'unités en position 1-4 β et de galactose polymérisé sous la forme d'unités en position 1-6 α .

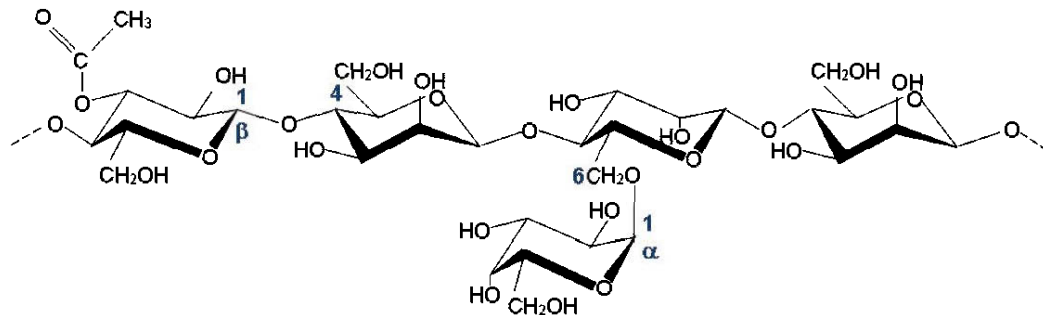


Figure 3.4 Structure d'une hémicellulose abondante dans les conifères (Savoye, 2011).

La procédure Tappi T223 permet de mesurer les quantités de pentosanes et de xylanes dans un échantillon. La quantité de xylanes est estimée par une méthode colorimétrique comparant l'absorbance à 630 nm de l'échantillon testé à des échantillons témoins.

$$X_c = 0.88 * X_T \quad (3.13)$$

Ensuite, la quantité de pentosanes est estimée selon la relation 3.14.

$$P_c = \frac{X_c}{10 * M_0} \quad (3.14)$$

Où :

X_c = Masse de xylanes dans l'échantillon (g).

X_T = Masse de xylose dans l'échantillon (g).

P_c = Taux (%) de pentosanes dans l'échantillon.

3.3.2.3 Détermination de la teneur en lignine

La lignine est un polyphénol amorphe et hydrophobe qui sert à cimenter les fibres de bois entre elles. Elle est principalement produite comme un résidu dans les procédés papetiers et peut servir à fabriquer des adhésifs pour le bois (Lei *et al.*, 2008). La structure moléculaire de la lignine est complexe et constituée principalement de phényles propanes liés ensemble dans les trois dimensions. Les trois précurseurs de la lignine sont l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure 3.5). Ces alcools peuvent être polymérisés par des liens carbone-carbone (C-C) directement sur le cercle aromatique ou par des liens éther sur le groupement propane.

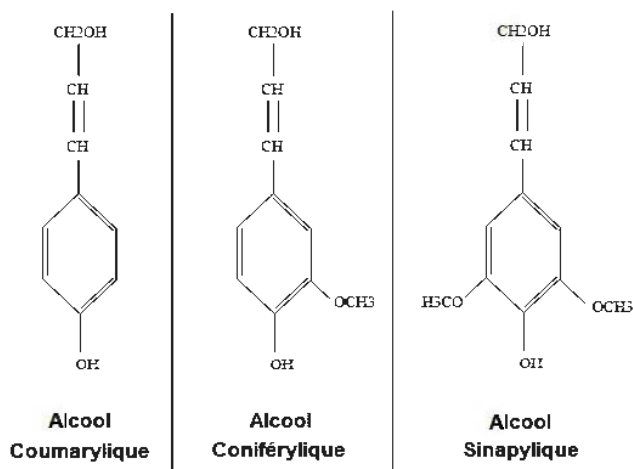


Figure 3.5 Les trois principaux alcools à la base de la lignine.

Les bois de résineux ne contiennent que des lignines à base d'alcool coniférylique. On mesure la lignine après son extraction. Selon la procédure Tappi T222, la lignine acide non soluble, dite de type Klason, est déterminée par la masse de lignine filtrée

et séchée au four à 105 °C, après 2 h de trempage dans l'acide sulfurique à 72 % à 20 °C, suivies d'une dilution à 3 % et d'un bouillage pendant 4 h.

$$L_K = \frac{M_L}{M_0} * 100 \quad (3.15)$$

L_K = Teneur en lignine de type Klason (%).

M_L = Poids de lignine filtrée et séchée (g).

M_0 = Poids anhydre de l'échantillon initial (g).

Le filtrat de la lignine de Klason est analysé par spectroscopie UV-Visible à 205 nm, et on obtient la lignine acide soluble, qui est calculée par l'équation suivante :

$$L_{as} = \frac{A_{205}}{110} \quad (3.16)$$

L_{as} = Quantité de lignine acide soluble (g/l).

A_{205} = Absorbance à 205 nm.

La valeur de 110 représente la pente de la fonction A_{205} versus la concentration (g/l).

3.3.2.4 Détermination de la teneur en substances extractibles

Par définition, les substances extractibles sont des matières solubles qui peuvent être extraites dans des solvants organiques ou dans l'eau. Ces matières contiennent une variété de molécules comme des cires, des graisses, des sucres, des terpènes, des composés terpénoïdes et des composés phénoliques. Les substances extractibles peuvent donner des aspects particuliers au bois comme la couleur, l'odeur et une résistance aux insectes (Stevanovic, 2008). La procédure Tappi T207 permet de

mesurer la quantité de substances extractibles par la masse recueillie après l'extraction dans un solvant et dans l'eau chaude.

$$E_T = \frac{M_E}{M_0} * 100 \quad (3.17)$$

E_T = Taux de substances extractibles (%).

M_E = Masse de substances extractibles recueillies (g).

M_0 = Masse anhydre de l'échantillon (g).

La procédure Tappi T 204 recommande d'ajuster la masse de substances extractibles recueillies (M_E) en la comparant avec un échantillon témoin qui représente la masse des solvants évaporés.

3.3.2.5 Détermination de la teneur en cendres

La teneur en cendres constitue la quantité de matières inorganiques dans un échantillon de boues ou de pâtes. Pour ce faire, on chauffe un échantillon à 525 °C jusqu'à ce qu'il soit totalement calciné en conformité avec la norme Tappi T211. La teneur en cendres est déterminée par le rapport entre la masse résiduelle après combustion et la masse anhydre de l'échantillon.

$$A_T = \frac{M_C}{M_0} * 100 \quad (3.18)$$

A_T = Taux de cendres (%).

M_C = Masse de cendres recueillies après combustion (g).

M_0 = Masse anhydre de l'échantillon (g).

3.3.2.6 Détermination de la teneur en azote

La concentration en azote a été mesurée dans un appareil de type *Perkin Elmer 2410 Series II nitrogen analyzer*. Il est aussi possible d'estimer le taux de protéines dans les boues à partir de la teneur en azote par la méthode de Kjeldahl. Cette méthode est couramment utilisée et offre une bonne précision dans l'industrie alimentaire. Par contre, l'azote n'est pas présent uniquement dans les protéines, et on doit ajuster le facteur de correction en fonction du type de protéines, car les séquences d'acides aminés diffèrent d'une protéine à l'autre.

Le rapport carbone/azote (ratio C/N) est un paramètre d'opération important dans le traitement secondaire des boues. Les fibres ont un ratio C/N d'environ 400:1, les matières compostées sont à 20:1 alors que pour la majorité des sols, ce ratio varie de 8:1 à 17:1. C'est pourquoi plusieurs usines ajoutent de l'azote et du phosphore pour faciliter la digestion des résidus papetiers.

3.3.2.7 Détermination de la composition chimique par spectroscopie infrarouge

Il est possible d'analyser la composition chimique de la matière solide à partir des spectres d'absorption infrarouges. Lorsqu'une molécule est soumise à une onde du domaine infrarouge (entre 400 et 4000 cm^{-1}), elle peut absorber de l'énergie. L'énergie absorbée à une longueur d'onde précise correspond à des vibrations entre les atomes. Chaque molécule de n atomes comporte $3n$ modes de vibration, dont un maximum de trois en translation selon les axes x, y et z, trois en rotation, mais deux pour les molécules linéaires et le reste en oscillations (Stuart, 2004). Ainsi, chaque substance comporte un spectre caractéristique en fonction des atomes qui la composent. En balayant la surface d'un matériau, on peut donc obtenir un spectre qui permettra de confirmer la présence ou l'absence de liens chimiques. Dans le cas de comparaisons des spectres de diverses substances, une absorption plus élevée a une concentration plus élevée.

Pour nos analyses, la poudre de KBr pure a été utilisée comme substance de support. Les mesures ont été exécutées sur une spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS), équipée d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutérisé). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC version 8.2© de Thermo Fisher Scientifique Inc. a été utilisé pour l'interprétation des résultats. Notons que la spectroscopie infrarouge a aussi été utilisée pour caractériser la surface des CBP. Cette fois, c'est la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier – réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) qui a été utilisée. Les spectres des échantillons ont été acquis sur un spectromètre Perkin Elmer® modèle Spectrum 400. Le FTIR a enregistré un balayage en 32 exportations entre 525 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

3.4 Préparation des mélanges polymère-boues

Des essais préliminaires ont été réalisés dans le but de déterminer les paramètres de fabrication optimums. Un rhéomètre à couple fut utilisé lors des essais préliminaires, car il s'agit d'un bon outil pour simuler avec de petites quantités de résine, les caractéristiques d'écoulement et des mélanges à l'état fondu (Yacykewych, 2004). Ces essais ont permis entre autres d'établir la nécessité de procéder en deux étapes pour fabriquer les CBP, soit une mise en pastilles suivie d'un moulage par injection. Ces essais ont aussi validé qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser un lubrifiant pour fabriquer des éprouvettes exemptes de défauts de surface.

3.4.1 Mise en pastilles

Cette première étape a permis de fabriquer des granules d'environ 3 mm de diamètre composées de PEHD et de boues. Une extrudeuse contre-rotative baxis (Thermo Scientific Haake PolyLab OS RheoDrive 7 avec module d'extrusion Rheomex OS) ayant des vis de 30 mm de diamètre, de 340 mm de longueur et une filière de 3 mm de diamètre a été utilisée pour fabriquer des pastilles selon les formulations désirées.

Le débit d'alimentation variait de 200 à 500 g/h selon les formulations. La configuration des vis se trouve à l'annexe B. La vitesse de rotation a été maintenue à 30 rpm et la température a été fixée à 155 °C dans toutes les zones de l'extrudeuse, ce qui correspond à la température minimale à partir de laquelle nous avons obtenu une distribution homogène des résidus papetiers dans la matrice. L'extrudât a été refroidi dans un bassin muni d'un système de tires et de coupes. Les pastilles obtenues contiennent 80/20, 70/30 et 60/40 % de PEHD/boues pour les trois usines, les deux ratios de boues primaires et secondaires totalisant ainsi les 18 formulations étudiées.

3.4.2 Préparation des éprouvettes pour les essais physico-mécaniques

Une presse à injection de marque Arburg modèle 370 A munie d'une vis de 25 mm de diamètre et ayant une force nominale de 600 kN a été utilisée pour mouler les éprouvettes selon les dimensions requises pour les essais mécaniques. Le profil de température qui a été utilisé dans la zone d'alimentation vers la buse est le suivant : 171 °C, 190 °C, 190 °C, 190 °C, 190 °C. La température du moule a été fixée à 30 °C et les paramètres d'opération de la presse se trouvent dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Paramètres d'injection dans la presse Arburg 370 A.

Paramètres	Valeurs
Pression d'injection (bar)	1400-1715
Pression de maintien (bar)	650-850
Pression de succion (bar)	50
Temps d'injection (s)	1,58
Temps de maintien (s)	9,1
Temps de refroidissement (s)	17
Temps total du cycle (s)	31,88
Volume de dosage (cm ³)	5
Volume de décompression (cm ³)	125
Volume du coussin (cm ³)	1,58
Vitesse de rotation de la vis (rpm)	125

3.4.3 Mesure en rhéométrie oscillatoire

Pour la rhéométrie, les pastilles obtenues selon chacune des formulations ont d'abord été pressées à 160 °C et à 20 MPa pendant 4 minutes dans un moule de 25 mm de diamètre par 6 mm d'épaisseur selon la même procédure de Godard *et al.* (2008). Les disques obtenus sont exempts de bulles d'air et prêts à être analysés dans le rhéomètre Anton Paar (MCR-301). La géométrie plan-plan a été utilisée avec un entrefer de 2,25 mm. Les propriétés isolantes des résidus papetiers ne permettaient pas de mesures fiables et répétitives en deçà de 180 °C et requéraient une attente de 10 minutes avant de commencer les balayages en fréquence. Trois températures ont été utilisées, soit 180, 190 et 200 °C, pour un balayage en fréquence allant de 0,1 à 100 Hertz, en utilisant 31 mesures par décade. Trois répétitions ont été faites pour confirmer la reproductibilité des résultats. Les courbes des répétitions se superposaient très bien, sauf pour quelques conditions où nous avons observé du glissement à 180 °C.

3.4.4 Analyse enthalpique différentielle (AED)

L'analyse calorimétrique différentielle a été faite avec un appareil DSC Q20 V24.4 (TA Instrument Series). Les températures de fusion et de cristallisation ont été déterminées selon la procédure ASTM D3417, tout comme leur enthalpie. L'analyse de la morphologie des fibres a révélé la présence de fibres comprises entre 4 et 5 mm de longueur dans les boues. Considérant la faible quantité de matières (environ < 20 mg, soit 2-3 mm de diamètre) utilisées pour l'analyse calorimétrique, il est plus difficile d'obtenir un échantillon représentatif, ce qui pourrait du même coup engendrer des différences sur le plan des résultats, étant donné la variabilité dans la composition des boues. L'annexe C présente la courbe du PEHD obtenue en AED.

3.5 Mesures des propriétés des CBP

3.5.1 Absorption d'eau et stabilité dimensionnelle

Les tests d'immersion ont été faits selon les procédures ASTM D1037 et ASTM D7031. Les éprouvettes avaient les mêmes dimensions que les échantillons en flexion. Le retrait et le gonflement d'un échantillon sont calculés à partir de l'état anhydre d'un échantillon comme suit :

$$\text{Retrait}(\%) = \frac{\text{Changement} - \text{à} - \text{partir} - \text{de} - \text{l}'\text{état} - \text{humide}}{\text{Dimension} - \text{à} - \text{l}'\text{état} - \text{anhydre}} * 100 \quad (3.19)$$

$$\text{Gonflement}(\%) = \frac{\text{Changement} - \text{à} - \text{partir} - \text{de} - \text{l}'\text{état} - \text{anhydre}}{\text{Dimension} - \text{à} - \text{l}'\text{état} - \text{anhydre}} * 100 \quad (3.20)$$

Ainsi, le retrait et le gonflement peuvent être massiques et volumiques.

3.5.2 Essai de traction

L'essai en traction simple consiste à soumettre une éprouvette de forme normalisée à une vitesse constante. On mesure la relation entre la contrainte appliquée au cours de la déformation progressive. On distingue deux zones sur le graphique : la zone linéaire dite élastique et la zone plastique, où la déformation est non linéaire. Aussi, la rupture est représentée par le « x » dans la figure 3.6.

De cette courbe, on en déduit l'allongement à la rupture (ϵ_b), le module d'élasticité (E), la résistance maximale (Rm) ainsi que l'énergie de rupture (W_b). L'énergie de rupture est proportionnelle à l'aire sous la courbe de la figure 3.6, alors que l'allongement à la rupture représente plutôt le gain en distance longitudinale par rapport à la longueur initiale de l'éprouvette. Le module d'élasticité (E) est représenté par la pente du graphique de la contrainte en fonction de la déformation qui est régie par la loi de Hooke. Le bois possède un effet d'élasticité différé, un caractère

viscoélastique, et il est considéré comme un matériau dur et tenace (Bodig et Jayne, 1982). Un polymère comme le PEHD est un matériau mou et tenace et peut atteindre un allongement jusqu'à neuf fois sa longueur initiale en traction (Trotignon *et al.*, 2006). Plus la pente de la figure 3.6 sera élevée, plus le matériau sera considéré comme étant rigide (Baïlon et Dorlot, 2000). La rigidité varie en fonction de la vitesse à laquelle on impose la contrainte, d'où l'importance de se référer aux standards.

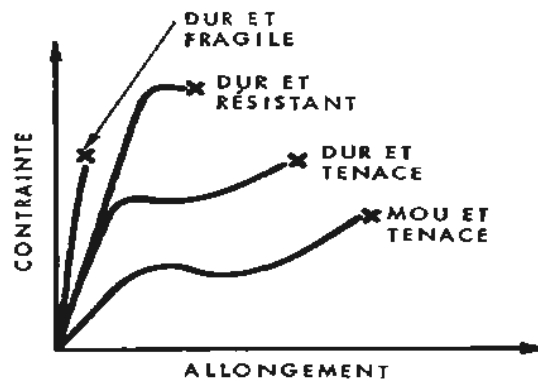


Figure 3.6 Courbe typique d'un essai de traction.

Une presse universelle Zwick-Rowell Z2020 a été utilisée à une vitesse de 5 mm/min avec des éprouvettes de type 1 en conformité avec le standard ASTM D 638. Puisque nous n'avons pas d'extensomètre, c'est la distance entre les mâchoires qui a été considérée pour calculer les allongements. L'annexe D présente un exemple de résultat obtenu en traction.

3.5.3 Essai de flexion

L'essai de flexion est un autre type d'essai standardisé permettant de caractériser le comportement des matériaux de manière similaire à l'essai de traction. Cependant, la flexion induit à la fois des efforts de compression, de cisaillement et de traction. Or, le calcul du module d'élasticité (MOE) et de la contrainte maximale (module de rupture, MOR) diffère du comportement en traction.

$$MOE = \frac{P_{pl} l^3}{4\delta_{pl} b h^3} \quad (3.21)$$

$$MOR = \frac{3P_u l}{2b h^2} \quad (3.22)$$

$$\delta = \frac{\Delta h}{h_i} \quad (3.23)$$

$$Wb = \int_{h_i}^h \sigma \, dy \quad (3.24)$$

Où :

P_{pl} = Force mesurée à la limite proportionnelle (N).

P_u = Force maximale mesurée (N).

δ et δ_{pl} = Déformation et déformation mesurée à la limite proportionnelle (mm).

b = Largeur de l'échantillon (mm).

h = Épaisseur de l'échantillon (mm).

l = Distance entre les appuis (mm).

L = Longueur de l'échantillon (mm).

σ = Contrainte mesurée (N/mm²).

La presse universelle Zwick a été utilisée avec un système à trois appuis, conformément à la procédure ASTM D 790. La vitesse de descente de la presse a été fixée à 1,4 mm/min. Les éprouvettes utilisées avaient des dimensions de 50 mm de

longueur, de 13 mm de largeur et de 5 mm d'épaisseur. L'annexe E présente un exemple de résultat obtenu en flexion.

3.5.4 Essai de résilience

L'essai de résilience mesure l'énergie associée à la rupture d'un matériau, qui correspond aussi à l'habileté de résister à un choc. La résistance à l'impact (Izod) a été mesurée selon la norme ASTM D4812 avec des éprouvettes de 12,6 mm de largeur par 3,1 mm de profondeur à l'aide d'un appareil Zwick modèle HIT 50 joules. Les échantillons n'ont pas été entaillés, ce qui permet de comparer les valeurs obtenues en résilience à l'aire sous la courbe (W_b) provenant de l'essai de traction pour en déterminer la relation de ténacité (Shah, 2006). L'annexe F présente un exemple de résultat obtenu en résilience.

3.5.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des images des CBP aux lieux de fracture ont été prises dans un microscope électronique à balayage (MEB) à pression de vide variable de Hitachi (modèle S-3500N). Ce MEB utilise un filament en tungstène pour générer le faisceau d'électrons. Les paramètres d'observation ont été les suivants : 15 keV de tension, environ 70 μ A d'intensité de courant et une pression interne inférieure à 1 Pa. La distance de travail est fixée à 15 mm. Le MEB est muni d'un détecteur BSE à scintillation de Robinson et d'une platine porte-échantillon motorisée et automatisée. Il est aussi équipé d'un spectromètre à rayons X EDS Link ISIS Série 300 d'Oxford Instruments, qui est muni d'un détecteur diode Si (Li). Il est installé avec un angle de détection des photons de 35°. Le mode d'observation utilisé dans cette étude est l'imagerie en électrons secondaires, car elle est très sensible à la topographie des échantillons.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE CHARGÉS DE RÉSIDUS PAPETIERS¹

4.1 Résumé

Une étude comparative a été réalisée avec des boues issues de trois procédés papetiers différents. Des boues primaires (BP) et des boues secondaires (BS) ont été mélangées selon deux ratios (BP:BS = 7:3 et 9:1) à des teneurs massiques de 20, 30 et 40 % dans du polyéthylène haute densité (PEHD). Les mesures en rhéométrie oscillatoire montrent que les modules de stockage, de perte et la viscosité complexe augmentent avec la teneur de résidus papetiers. Une augmentation du ratio de boues secondaires abaisse à la fois les modules et la viscosité complexe pour une teneur en résidus donnée. Les viscosités complexes se modélisent bien par une loi de type Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil. En utilisant un facteur de translation verticale, nous sommes parvenus à représenter toutes les conditions expérimentales par une courbe maîtresse. La représentation Cole-Cole montre un comportement totalement différent des mélanges fondus avec des résidus papetiers, comparativement à la matrice de PEHD. Nous sommes parvenus à calculer l'énergie d'activation (E_a) par une loi d'Arrhenius en appliquant un facteur de translation a_T . L'analyse thermique différentielle montre que les résidus augmentent les températures de cristallisation et

¹ Soucy, J., Godard, F., Riedl, B., Rivard, P. et Koubaa, A. (2014). Étude du comportement rhéologique des composites bois-polymères chargés de résidus papetiers. Article soumis au journal *Rhéologie*.

de fusion, mais réduisent les enthalpies associées. Des images obtenues en microscopie électronique à balayage ne montrent pas d'adhésion entre les fibres provenant des boues et du polyéthylène haute densité.

4.2 Abstract

A comparative study was made using sludge from three different paper mills. A thermomechanical process (TMP), a chemico-thermomechanical process (CTMP), and a Kraft mill using black spruce as dominant species were selected. The primary sludge (PS) and the secondary sludge (SS) were mixed at two different ratios (PS:SS = 7:3 & 9:1), and blended in high density polyethylene (HDPE) at 20, 30 and 40% proportion. The blends were tested in a plate-plate geometry for the frequency sweep by oscillation rheometry. The storage modulus (G'), the lost modulus (G''), and the complex viscosity (η^*) increased as the paper sludge content increased. Decreasing the PS:SS ratio from 9:1 to 7:3 for a same sludge proportion in the HDPE decreased the G' , G'' and η^* . A Carreau-Yasuda model with a zero shear stress (τ_0) in combination with a vertical shift factor was used to fit all complex viscosity experimental data in one master curve. The Cole-Cole representation of sludge filled composite is different compared to the neat HDPE. The activation energy (E_a) was obtained from the a_T shift factor in the range of 180 to 200°C. Differential Scanning Calorimetry (DSC) results showed an increase of the melting and crystallization temperature as the sludge proportion increase, but a reduction of the associate enthalpy. Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging did not show any evidence of fiber binding between the sludge and the HDPE matrix. Even if sludge-HDPE blends behaved differently to traditional wood plastic composite (WPC) made from traditional wood flour, they show value of G' , G'' and η^* in the same magnitude.

4.3 Introduction

Des études de marché récentes révèlent un potentiel croissant pour les matériaux composites bois-polymère (CBP) à matrice thermoplastique (PIPAME et ALCIMED, 2012). La faiblesse des matériaux CBP est attribuable à la difficulté de lier les fibres hydrophiles aux polymères hydrophobes (Li *et al.*, 2004). Les propriétés mécaniques sont souvent améliorées en apportant un traitement chimique en surface des fibres ou par l'ajout d'un agent de couplage (Godard *et al.*, 2008; Bouafif *et al.*, 2009). Les procédés papetiers font subir aux fibres des traitements physiques et mécaniques qui sont susceptibles d'améliorer la compatibilité avec la matrice thermoplastique. Leurs fibres sont dispendieuses, mais leurs résidus représentent un fardeau économique pour cette industrie, puisqu'ils doivent subir des traitements primaires et secondaires avant d'être typiquement enfouis ou brûlés (MDDEP, 2008). Les boues primaires (BP) sont essentiellement des fibres trop courtes pour en faire des papiers, alors que les boues secondaires (BS) ou activées renferment les microorganismes qui sont cultivés pour éliminer les matières en suspension et la demande en oxygène des effluents papetiers (Soucy *et al.*, 2014). Plusieurs études montrent le potentiel de renfort des boues primaires riches en fibres (Zerhouni *et al.*, 2012; Son *et al.*, 2001; Ismail et Abu Bakar, 2005b, 2006; Geng *et al.*, 2006; Migneault *et al.*, 2011a; Krigstin et Sain, 2006). Des études plus récentes suggèrent que les substances qui composent les boues secondaires pourraient servir de liant, améliorant ainsi les propriétés physico-mécaniques des composites à base de bois (Zerhouni *et al.*, 2012; Migneault *et al.*, 2011a; Xing *et al.*, 2012; Haag *et al.*, 2006). La conception de CBP utilisant des boues primaires et secondaires provenant des usines de pâtes et papiers s'avère une solution potentielle pour valoriser les boues. On prévoit que 4 850 000 tonnes métriques de boues papetières sous une base anhydre seront produites annuellement d'ici 2050 (Mabee, 2001).

Jusqu'à présent, peu d'études s'attardent à caractériser le comportement rhéologique des mélanges polymère-fibres faits de résidus papetiers. Pourtant, ces mélanges multicomposants sont plus complexes et ont des comportements différents des fibres de bois traditionnellement utilisées. Migneault *et al.* (2014) ont récemment montré que les résidus papetiers génèrent des CBP avec des propriétés physiques et mécaniques différentes, comparativement aux autres sources de fibres à base de bois. Ainsi, l'objectif de cette étude est de caractériser le comportement rhéologique des résidus papetiers provenant de trois différents procédés papetiers dans une matrice de polyéthylène haute densité. Les objectifs secondaires sont d'y associer des lois de comportement connu et de mieux comprendre le rôle des boues primaires et secondaires dans la caractérisation rhéologique.

4.4 Matériel et méthodes

4.4.1 Préparation des matériaux

Un polyéthylène à haute densité (SCLAIR 2907, NOVA Chemicals) a été utilisé comme matrice dans cette étude. Il possède un indice de fluidité de 4,9 g/10 min, une densité de 0,96 et une température de ramollissement sous charge (Vicat) de 129 °C. Les fibres proviennent des résidus de trois usines de pâtes et papiers, soit une usine de pâte thermomécanique (PTM), White Birch Stadacona, Québec, une usine de pâte chimico-thermomécanique (PCTM), Abitibi-Bowater, Dolbeau-Mistassini, et une usine de pâte kraft, Papier SKF, Saint-Félicien. Ces trois usines ont été choisies, car elles utilisent une source d'approvisionnement en copeaux utilisant uniquement des essences résineuses dominées par l'épinette noire (*Picea mariana Mill*). Des boues mixtes ont été recueillies des presses à boues de ces usines à une consistance avoisinant 30 %. Des boues primaires et secondaires ont aussi été prélevées des décanteurs primaires et secondaires à plus faible consistance dans le but d'ajuster les ratios de boues primaires et secondaires dans les composites.

Les boues provenant des décanteurs ont d'abord été filtrées et pressées avant d'être mélangées aux boues mixtes pour obtenir deux ratios BP:BS de 7:3 et de 9:1. Ces mélanges furent ensuite traités dans le raffineur thermomécanique de l'usine pilote MDF de FPInnovations, Division Forintek (Québec), et séchés dans un séchoir à tubes à des siccités variant d'environ 10 à 20 % selon les formulations. Un séchoir à tambour rotatif fut utilisé par la suite pour réduire l'humidité à environ 3 % (+/-1 %). Les boues raffinées ont été analysées avec un AQF (analyseur de la qualité des fibres, OpTest Equipment, Hawkesbury, Ontario) pour en caractériser la morphologie et le ratio de longueur sur diamètre (L/D, tableau 4.1).

Tableau 4.1 Caractéristiques géométriques moyennes des résidus papetiers^a.

Boues	Caractéristiques	Ratio 7:3		Ratio 9:1	
PTM	Longueur (μm)	392	<i>14</i>	388	<i>12</i>
	Fines (%)	16,7	<i>1,1</i>	17,3	<i>0,8</i>
	L/D	15,4		15,2	
PCTM	Longueur (μm)	460	<i>16</i>	451	<i>14</i>
	Fines (%)	13,8	<i>0,7</i>	14,2	<i>0,7</i>
	L/D	15,6		15,4	
Kraft	Longueur (μm)	907	<i>91</i>	1093	<i>47</i>
	Fines (%)	3,5	<i>1,0</i>	2,5	<i>0,3</i>
	L/D	38,6		46,5	

^a Écarts-types en italique, 5 répétitions de 5 000 fibres.

Les mélanges fibreux de boues séchées ont été combinés à des granules de polyéthylène pour obtenir les trois niveaux de charge désirés (20, 30 et 40 %) dans la matrice. La mise en pastilles s'est faite à 155 °C dans l'appareil, une extrudeuse bivis (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7) qui, expérimentalement, s'est avérée être à la température minimale, assurant un bon mélange polymère-fibres. Le produit extrudé a été refroidi dans un bassin muni d'un système de tire et de coupe. Pour les mesures en rhéométrie, les pastilles d'environ 3 mm de diamètre ont été

pressées à 160 °C et à 20 MPa pendant 4 minutes selon la procédure décrite dans Godard *et al.* (2008).

4.4.2 Propriétés des mélanges polymère-fibres

Les tests rhéologiques ont été réalisés avec un appareil Anton-Paar (MCR 301). La géométrie plan-plan a été utilisée avec un entrefer de 2,25 mm. Les propriétés isolantes des résidus papetiers ne permettaient pas de mesures fiables et réplétives en deçà de 180 °C et requéraient une attente de 10 minutes avant de commencer les balayages en fréquence. Trois températures ont été utilisées, soit 180, 190 et 200 °C, pour un balayage en fréquence allant de 0,1 à 100 Hertz en utilisant 31 mesures par décade. Trois répétitions ont été faites pour confirmer la reproductibilité des résultats et, dans la majorité des conditions, l'écart était moins de 10 %. Les courbes de chacune des répétitions se superposaient très bien, sauf pour quelques conditions où nous avons observé du glissement à 180 °C.

L'analyse calorimétrique différentielle a été réalisée avec un appareil DSC Q20 V24.4 (TA Instruments Q Series). Les températures de fusion et de cristallisation ont été déterminées selon la procédure ASTM D3417. La faible quantité de matière requise (< 20 mg) peut engendrer des variations quant aux résultats étant donné la variabilité dans la composition des boues. Des images au microscope électronique à balayage (MEB) ont été obtenues en utilisant un MEB Hitachi S 3500N à pression de vide variable. Les paramètres d'observation utilisés sont : 15 keV de tension, environ 70 μ A d'intensité de courant et une pression interne inférieure à 1 Pa. La distance de travail a été fixée à 15 mm.

4.5 Résultats et discussions

4.5.1 Spectres mécaniques

Le tableau 4.2 présente la valeur des modules de stockage (G') et de perte (G'') au point de croisement, ainsi que les fréquences auxquelles elles ont été mesurées. En général, une augmentation du taux de fibres réduit les fréquences de croisement et augmente les modules G' et G'' au point de croisement. Une augmentation de la température réduit les deux modules au point de croisement. Les composites ayant une plus grande quantité de boues primaires (ratio 9:1) ont des modules de croisement plus élevés et une fréquence de croisement plus faible que ceux qui ont davantage de boues secondaires (ratio 7:3). Les boues provenant du procédé kraft ont des fibres longues en raison du procédé chimique de mise en pâte et obtiennent des modules plus faibles au point de croisement, comparativement aux mélanges polymère-boues provenant des procédés PTM et PCTM.

À 180 °C, certaines conditions expérimentales n'ont pas fourni de bons résultats, puisqu'un glissement a été observé à plusieurs reprises pour les composites PCTM et kraft ayant 30 % de fibres et un ratio BP:BS de 7:3. Nous pensons que les propriétés isolantes des boues combinées à un ratio L/D élevé pourraient expliquer en partie ces instabilités observées. Les boues secondaires sont composées d'une plus grande proportion de particules fines comparativement aux boues primaires. Les particules fines des résidus papetiers incluent notamment de la matière inorganique, comme des carbonates et des argiles servant d'additifs au procédé, et elles sont mesurées par le test de cendres. Ces particules représentent 17 à 49 % des boues dans nos mélanges fondus (Soucy *et al.*, 2014). À une proportion de 20 % de boues, les interactions fibres-fibres et fibres-matrice sont atténuées par le comportement de la matrice de polyéthylène qui reste dominant. Aux proportions de 30 et 40 %, ces interactions sont de plus en plus dominantes, et les effets de volume de la matrice sont atténués. Migneault *et al.* (2011a) ont caractérisé ces boues et ont observé une grande

variabilité dans la composition chimique. Soucy *et al.* (2014) ont étudié les propriétés mécaniques des matériaux faits à partir de mélange polymère-boues. Ils ont observé des corrélations entre la composition chimique des boues et les propriétés physico-mécaniques, d'où l'importance d'évaluer l'amplitude du comportement rhéologique des boues. À titre d'exemple, le taux de cendres dans les composites avait des coefficients de corrélation variant de 0,48 à 0,62 pour les mesures de résistance maximale et de rigidité en traction et en flexion. Le taux de cellulose montrait des coefficients de corrélation variant de 0,59 à 0,80 pour le retrait volumétrique, le gonflement dans l'eau ainsi que les modules d'élasticité en flexion et en traction.

La figure 4.1 présente les courbes obtenues pour G' et G'' à 190 °C. La première observation est que les pentes de G' et G'' ne sont pas avant le point de croisement comme pour les polymères vierges. Les boues sont des mélanges complexes composés de plusieurs matières comme la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, de la matière inorganique et aussi des matières organiques provenant des microorganismes et de leurs substrats (Mabee, 2001). Ces matières possèdent différentes propriétés mécaniques et thermiques qui sont susceptibles de provoquer différents comportements en cisaillement. Pour les résidus PCTM et kraft, les courbes à 40 % de fibres sont nettement au-dessus de celles à 20 et à 30 %, contrairement aux boues PTM, qui montrent une ascension plus régulière des modules en fonction du taux de charge dans la matrice, comme observé dans de nombreux travaux utilisant des farines de bois. La pâte thermomécanique est celle qui se rapproche le plus des farines de bois avec pour distinction un ratio L/D supérieur (> 15) et une diminution de la teneur en résine qui est extraite par l'eau chaude.

Tableau 4.2 Fréquence et valeur des modules G' et G'' au point de croisement à 180, 190 et 200 °C.

Boues	Ratio BP:BS	Proportion (%)	180 Celsius		190 Celsius		200 Celsius	
			Fréquence (Hz)	G' ou G'' (x10 ⁵ Pa)	Fréquence (Hz)	G' ou G'' (x10 ⁵ Pa)	Fréquence (Hz)	G' ou G'' (x10 ⁵ Pa)
PTM	7:3	20	50,1	2,81	61,1	2,73	72,9	2,52
		30	35,7	3,46	46,9	3,44	52,9	3,06
		40	28,0	5,12	39,4	5,01	51,7	5,00
	9:1	20	38,4	2,64	47,5	2,81	59,6	2,75
		30	25,1	3,67	30,7	3,51	40,4	3,61
		40	13,2	4,79	21,7	5,05	31,2	5,26
PCTM	7:3	20	40,5	2,85	56,6	2,96	69,6	2,74
		30	> 39,8 ^a	7,2-11,5 ^a	49,1	2,54	51,3	2,21
		40	20,7	5,82	31,3	6,03	45,1	6,12
	9:1	20	31,1	3,45	40,4	3,45	50,1	3,26
		30	21,7	4,05	30,3	4,25	42,5	4,44
		40	0,1 ^b	1,39 ^b	10,4	5,91	21,7	6,89
Kraft	7:3	20	27,5	2,50	33,8	2,41	35,7	2,15
		30	29,4 ^a	1,92 ^a	27,7	2,40	31,6	2,44
		40	13,9	4,07	19,6	4,07	20,5	3,74

^a Glissement répétitif observé à cette condition. ^b Valeur extrapolée de la courbe.

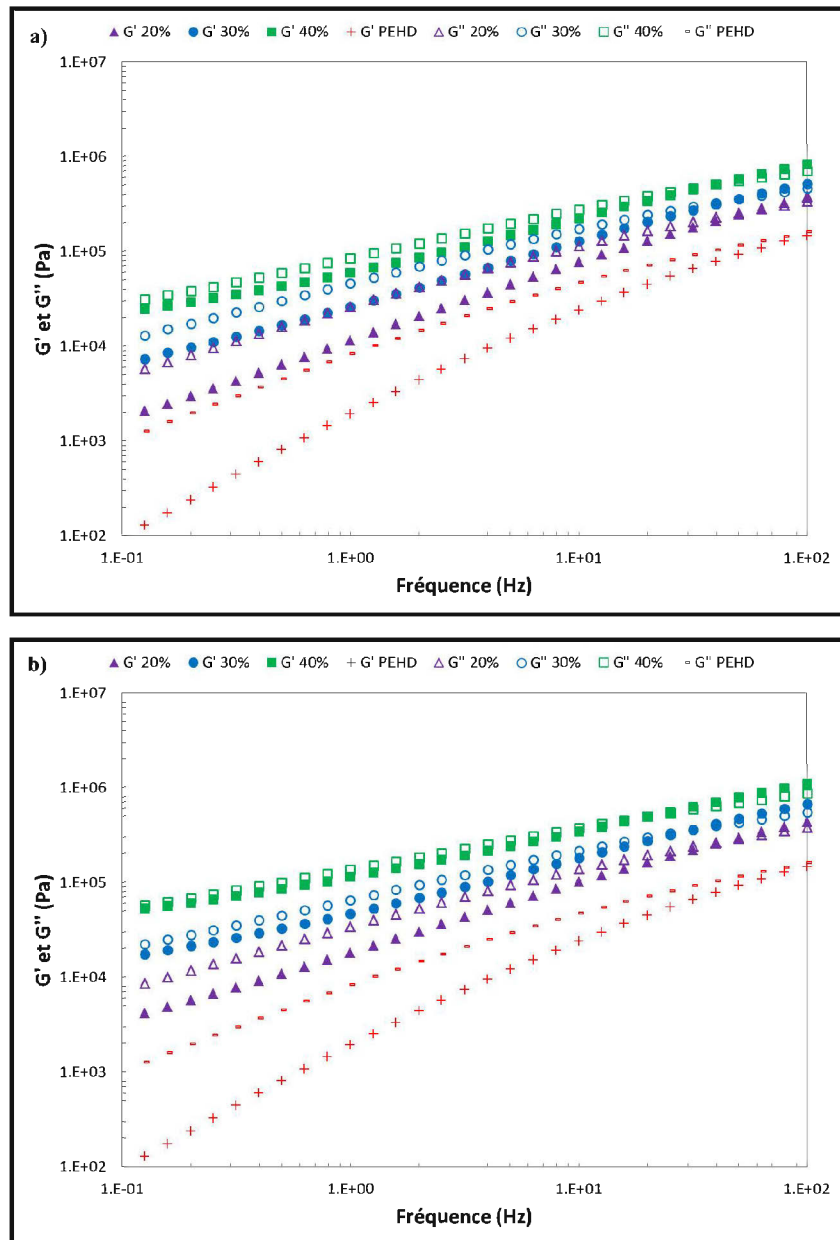


Figure 4.1 G' et G'' en fonction de la fréquence pour les mélanges polymère-boues à 190 °C.

- a) PTM ratio 7:3.
- b) PTM ratio 9:1.

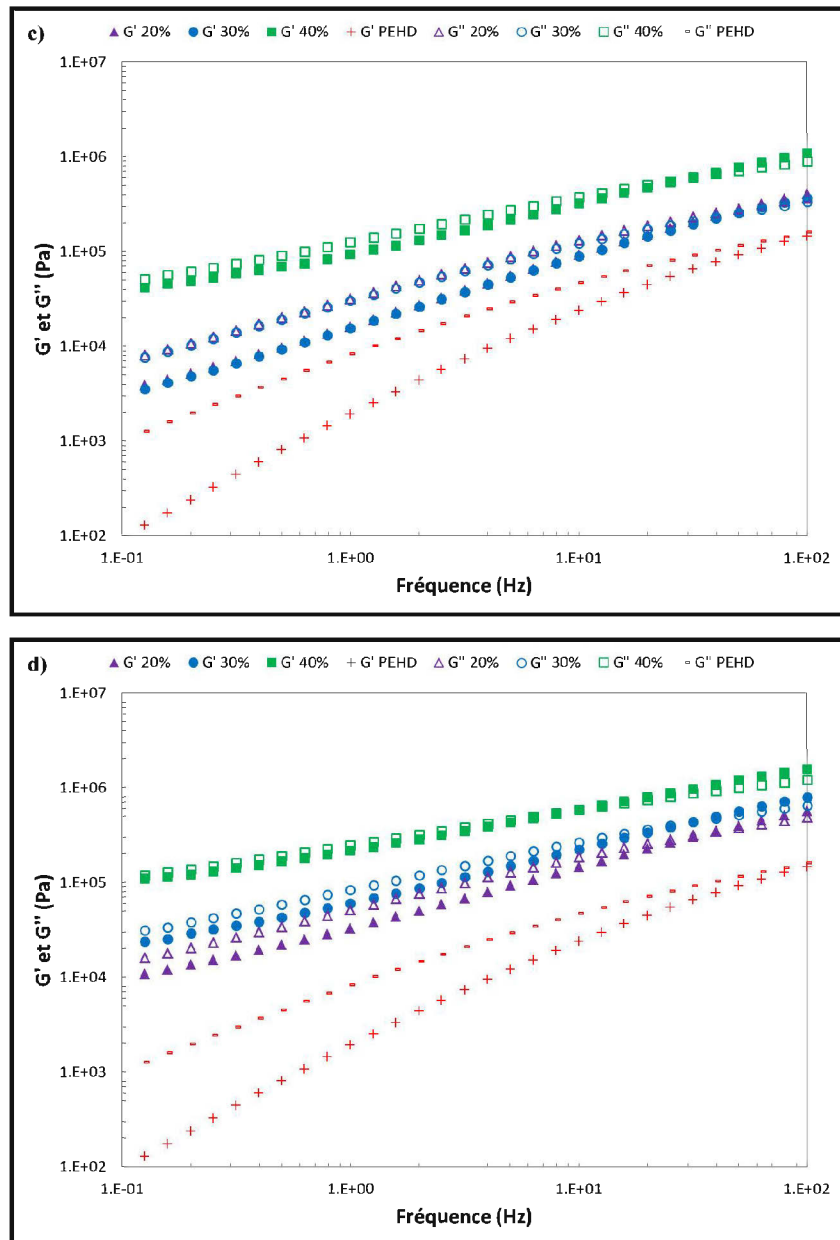


Figure 4.1 G' et G'' en fonction de la fréquence pour les mélanges polymère-boues à 190 °C (suite).

- c) PCTM ratio 7:3.
- d) PCTM ratio 9:1.

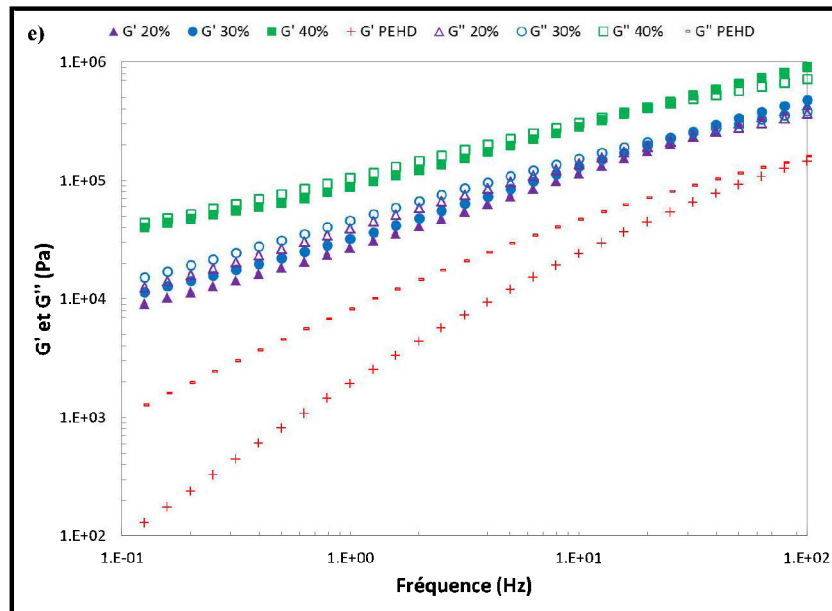


Figure 4.1 G' et G'' en fonction de la fréquence pour les mélanges polymère-boues à 190 °C (suite).

e) Kraft ratio 7:3.

4.5.2 Viscosité complexe

La figure 4.2 présente les courbes de viscosité complexe (η^*) pour les matrices chargées de résidus papetiers PTM, PCTMP et kraft à 190 °C. De manière générale, une augmentation du taux de résidus papetiers augmente la viscosité complexe, ce qui est conforme avec la littérature pour d'autres types de renfort (Godard *et al.*, 2008; Tazi *et al.*, 2014). Les substrats de la matière organique et du biofilm provenant des boues secondaires contiennent des sucres à courtes chaînes (polysaccharides), des acides gras, des acides nucléiques, des protéines et des substances humiques (Mabee, 2001; Vu *et al.*, 2009). Ces éléments ont pour effet d'abaisser la viscosité complexe des mélanges, comparativement aux boues primaires, qui sont composées en majeure partie de fibres rejetées aux égouts.

Dans le PEHD, les boues PCTM contenant 90 % de fibres primaires (ratio 9:1) ont des viscosités complexes supérieures aux boues PTM à toutes les proportions dans la matrice. Pour les mélanges contenant 30 % de boues secondaires (ratio 7:3), les boues kraft ont des viscosités complexes plus élevées que les fibres PTM à toutes les proportions. Par contre, les fibres PCTM ont des viscosités complexes plus grandes à une proportion de 40 %, mais inférieures à 20 et à 30 %, comparativement aux boues kraft avec ce même ratio de boues primaires et secondaires. Nous pensons que c'est une combinaison des propriétés de surface des fibres avec l'augmentation des effets d'interface fibres-fibres dans le mélange fondu qui expliquerait ces variations au fur et à mesure que la proportion de boues augmente. Le raffinage des pâtes sert spécifiquement à maximiser ces liaisons fibres-fibres pour développer de la force en augmentant leur rugosité de surface (fibrillation) et en augmentant leur surface spécifique (Biermann, 1996). Notons aussi qu'une augmentation de la proportion de boues engendre du même coup une diminution du volume et des effets de volume du PEHD.

Godard *et al.* (2008) sont parvenus à relier les viscosités complexes avec des mélanges de polyéthylène et de sciures de bois en une seule courbe maîtresse en utilisant la loi de Carreau-Yasuda et le modèle des suspensions concentrées de Krieger et Dougherty (Krieger et Dougherty, 1959). Les mélanges de polyéthylène chargés de résidus papetiers ont un comportement distinct des sciures de bois. D'une part, la concavité de la viscosité complexe à basse fréquence ne peut en aucun cas être modélisée convenablement par une loi de type Carreau-Yasuda. D'autre part, nous pensons que le ratio L/D très élevé des fibres provenant des résidus papetiers (> 15) ne provoque pas le même type d'interactions qu'une suspension concentrée de particules sphériques. L'étude de matériaux multicouches par Lamnawar et Maazouz (2008) avec des mélanges de polyéthylène et de polyamide montre aussi un écart à la hausse des viscosités complexes à basse fréquence, comparativement à l'équation de

Carreau-Yasuda. Cependant, ils attribuent ces hausses à la réactivité des surfaces des matières fondues et à un phénomène de relaxation.

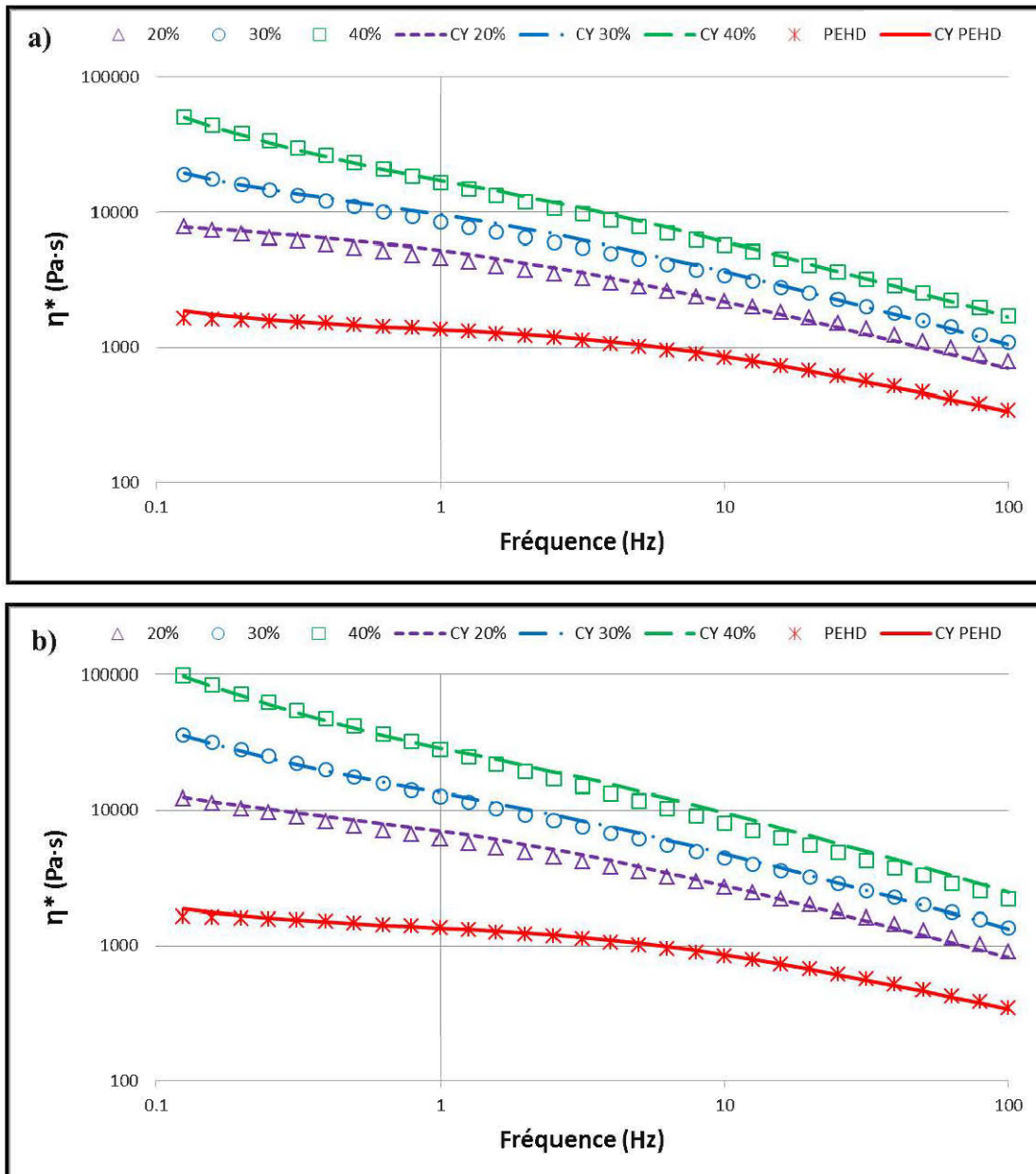


Figure 4.2 Viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation à 190 °C.

- a) PTM ratio 7:3.
- b) PTM ratio 9:1.

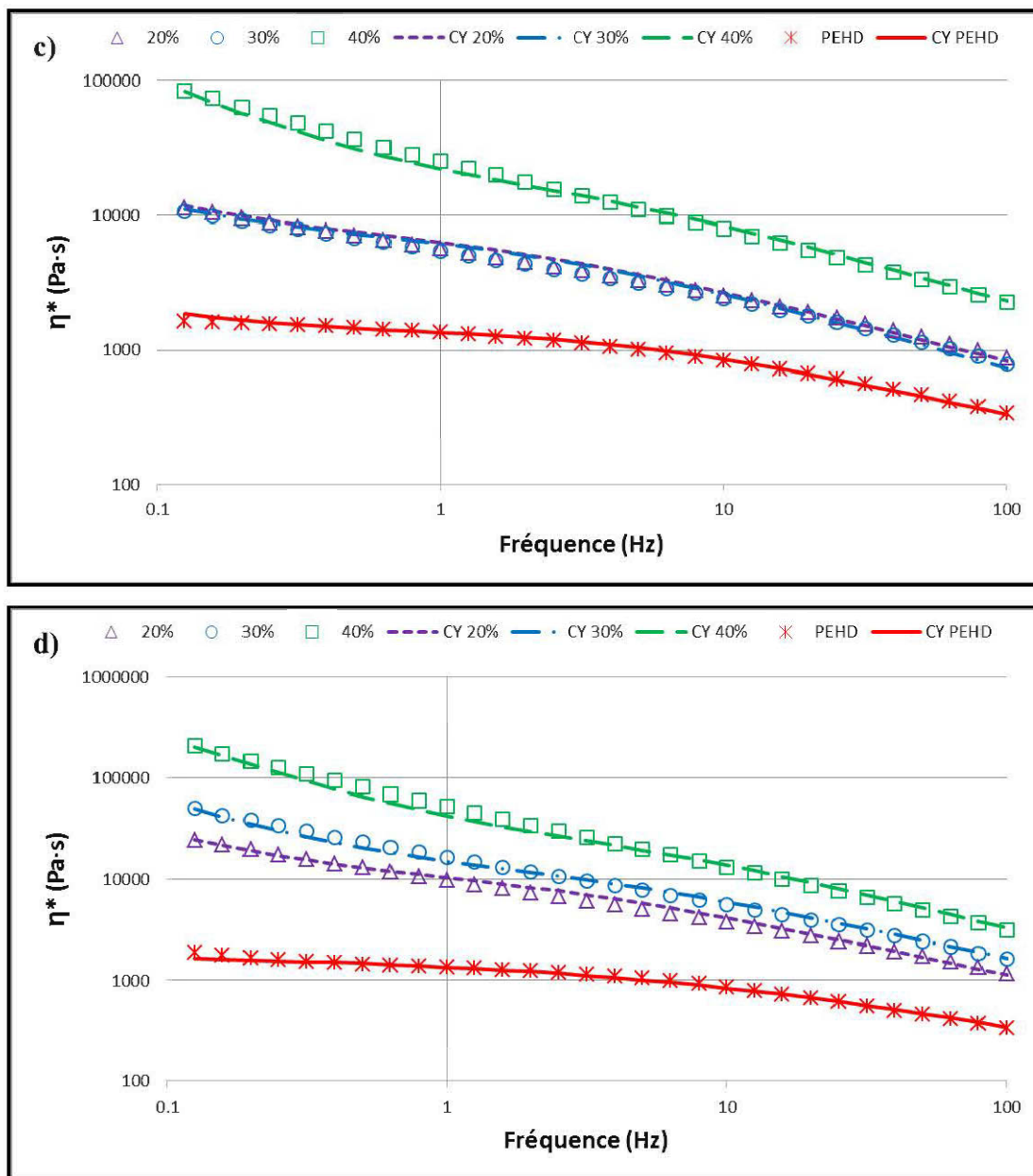


Figure 4.2 Viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation à 190 °C (suite).

c) PCTM ratio 7:3.

d) PCTM ratio 9:1.

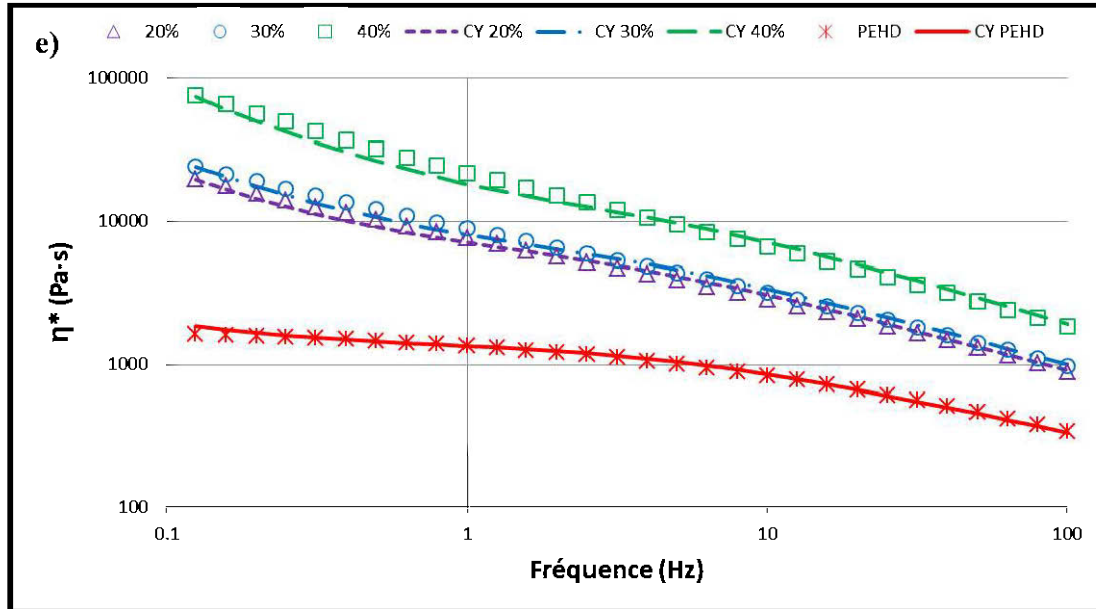


Figure 4.2 Viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation à 190 °C (suite).

e) Kraft ratio 7:3.

Récemment, Le Moigne *et al.* (2013) sont parvenus à modéliser la viscosité complexe en ajoutant une contrainte seuil au modèle de Carreau-Yasuda dans des CBP avec une matrice de polypropylène. Le modèle utilisé a la forme suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4.1)$$

Dans ce modèle, σ_0 est la contrainte seuil, ω est la fréquence en Hertz, λ est le temps caractéristique de relaxation en secondes, η_0 est la viscosité du plateau newtonien, n est l'indice d'écoulement de la loi de puissance et a est le paramètre du modèle Carreau-Yasuda. En nous basant sur leurs travaux, nous avons déterminé la valeur de n selon la pente du graphique des viscosités complexes (figure 4.2) à haute fréquence,

soit entre 79,4 et 100 Hz, et extrapolé pour obtenir une valeur de la contrainte seuil à fréquence nulle. Par la suite, nous avons utilisé le tableur Microsoft Excel© pour obtenir les valeurs des paramètres η_0 , a et λ par la méthode des moindres carrés. Les valeurs de σ_0 n'étaient pas représentatives, car elles étaient soit trop hautes ou trop basses dans plusieurs cas, alors nous avons utilisé une procédure itérative pour déterminer les valeurs des contraintes seuils. Les résultats obtenus à 190 °C sont présentés dans le tableau 4.3 et la figure 4.2. La forte corrélation entre les modèles obtenus ($R^2 > 0,99$) pour toutes les conditions expérimentales permet de valider le comportement de type Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil.

Nos résultats montrent que la contrainte seuil, la viscosité de plateau et le paramètre a augmentent avec la proportion de boues utilisée dans la matrice de polyéthylène, alors que les temps caractéristiques de relaxation et l'indice de fluidité diminuent. La seule exception est la condition pour les boues PCTM avec un ratio BP:BS de 7:3 avec 30 % de fibres, où on observe une faible diminution de la viscosité de plateau et de la contrainte seuil, comparativement au mélange contenant 20 % de fibres. Lors de l'analyse des propriétés physico-mécaniques, Soucy *et al.* (2014) ont aussi observé un caractère spécifique pour cette condition expérimentale comme une diminution du module d'élasticité de la résistance maximale en traction (pas en flexion). Nous avons observé des contraintes seuils et des viscosités de plateau plus élevées avec un ratio BP:BS de 9:1 par rapport au ratio 7:3 (tableau 4.3).

Nous avons ensuite tenté de superposer nos courbes de viscosité complexe selon le modèle de Krieger-Dougherty (1959) suivant la même procédure que Le Moigne *et al.* (2013) en utilisant la même équation :

$$\eta_{rel} = \left(1 - \frac{f}{f_m}\right)^{-[\eta]f} \quad (4.2)$$

Dans ce modèle, f représente la fraction volumique occupée par les fibres, f_m est la compacité maximale, et le terme $[\eta]f$ est la viscosité intrinsèque. Nous sommes parvenus à superposer quelques conditions à certaines températures, mais nous avons dû rejeter ce modèle, car le ratio f/f_m devenait supérieur à 1 au fur et à mesure que les proportions de boues dans le polymère fondu augmentaient. Cela confirme que les boues ont des propriétés rhéologiques distinctes. Les hypothèses les plus probables de ces résultats sont la réorganisation physique de la matière dans les mélanges pendant l'expérimentation ou la dégradation thermique progressive de certains constituants des boues plus vulnérables à haute température, comme les protéines et les acides gras présents dans les boues secondaires. Une perte d'humidité résiduelle au cours du chauffage pourrait aussi générer des variations de contraintes. L'eau agit comme plastifiant autant pour la lignine que pour la cellulose contenue dans les boues. Szczesniak *et al.* (2008) ont rapporté qu'il suffit de 5,3 % d'humidité dans la cellulose pour réduire la température de transition vitreuse (T_g) de 220 à 51 °C comparativement à son état anhydre. Dans son rapport d'activité 2004-2006, le LERMAB (2007) a rapporté une température de ramollissement variant entre 60 et 100 °C pour la lignine en présence d'eau d'après les recherches effectuées. Sobczak *et al.* (2013) sont parvenus à superposer les courbes de CBP à différents taux de fibres en appliquant un facteur de translation horizontale et verticale. Encore une fois, la concavité variable des courbes contenant les résidus papetiers ne permet pas d'utiliser de manière satisfaisante l'application des deux vecteurs de translation. Toutefois, nous sommes parvenus à obtenir des courbes maîtresses pour chaque type de résidus en appliquant un vecteur de translation verticale seulement (tableau 4.4, figure 4.3). Étant donné le changement de concavité, notamment à faible fréquence, nous avons modélisé les courbes maîtresses entre les fréquences de 0,5 et 100 Hz, mais nous avons conservé tous les points pour le calcul des coefficients de corrélation. En appliquant un second facteur de translation verticale, nous sommes parvenus à obtenir une courbe maîtresse qui superpose toutes nos conditions expérimentales (figure 4.4d).

Tableau 4.3 Valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil à 190 °C.

Boues	Ratio BP:BS	Proportion (%)	σ_0 (kPa)	n	η_0 (kPa·s)	λ (s)	a	R ²
PTM	7:3	20	0,11	0,486	7,34	0,959	0,953	0,995
		30	1,04	0,441	11,50	0,727	1,000	0,997
		40	4,28	0,434	16,23	0,567	1,060	0,999
	9:1	20	0,48	0,449	9,22	0,809	0,963	0,997
		30	2,79	0,433	13,93	0,645	1,026	0,999
		40	9,50	0,409	23,07	0,456	1,113	0,999
PCTM	7:3	20	0,62	0,464	7,07	0,547	1,054	0,998
		30	0,55	0,425	6,85	0,483	1,079	0,997
		40	8,49	0,424	14,60	0,257	1,222	0,997
	9:1	20	1,85	0,417	10,02	0,427	1,118	0,998
		30	4,78	0,428	11,33	0,299	1,183	0,997
		40	22,73	0,358	20,43	0,190	1,297	0,996
Kraft	7:3	20	1,71	0,443	6,02	0,303	1,164	0,997
		30	2,21	0,442	6,49	0,292	1,175	0,997
		40	7,92	0,386	10,95	0,180	1,288	0,996
	PEHD ^a		0,07	0,545	1,35	0,207	1,243	0,994

^a Le PEHD ne devrait pas avoir de contrainte seuil, toutefois la valeur obtenue par modélisation est faible.

La superposition temps-température avec le facteur de translation a_T fournit des résultats satisfaisants pour la majorité des conditions expérimentales étudiées (tableau 4.5). En supposant que le facteur de translation a_T obéit à une loi d'Arrhenius, on peut calculer l'énergie d'activation (E_a) des mélanges polymère-fibres selon la relation suivante (Gaudin *et al.*, 2007) :

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.3)$$

Dans cette équation, R est la constante des gaz parfaits (kJ/mol·K), T est la température de l'échantillon mesurée et T_0 est la température de référence choisie. Notons que cette équation est valide dans la plage $T > T_g + 100\text{K}$ (Tazi *et al.*, 2014). Le PEHD a une T_g avoisinant les 110 °C (Trotignon *et al.*, 2006). Par contre, les boues contiennent des matières inorganiques à l'état vitreux, comme les cendres, et aussi des polymères susceptibles d'être moins amollis, comme la lignine, la cellulose et les pentosanes (Migneault *et al.*, 2011a). Pour ces derniers constituants, le facteur de translation a_T décrit par l'équation WLF (William, Landel et Ferry) serait plus approprié, car il est valide pour une température comprise entre la T_g et $T_g + 100$ °C. Cependant, la T_g de la cellulose est complexe à évaluer dans les boues, puisque l'humidité résiduelle peut aussi provenir de la matière organique des boues secondaires. Rappelons qu'il faut aussi peu que 5,3 % d'humidité dans la cellulose pour réduire la T_g de 220 à 51 °C (Szczesniak *et al.*, 2008).

Zhang *et al.* (2013) ont évalué la qualité de la superposition temps-température en effectuant le graphique de la tangente de l'angle de perte a en fonction du module complexe (tracé de van Gorp et Palmen) et ils ont observé une faible divergence aux valeurs plus faibles de G^* . Nous avons aussi observé une divergence aux faibles valeurs du module complexe, comme le montre la figure 4.4, mais surtout pour les mélanges contenant 40 % de matières fibreuses. Nos résultats montrent aussi des

divergences aux valeurs élevées de G^* , mais en analysant les courbes, nous constatons que ces déviations sont attribuables au glissement non désiré dans certaines conditions expérimentales. Les facteurs de translation a_T des conditions où nous avons observé le glissement génèrent des valeurs supérieures à 1 pour le passage de 190 à 180 °C, ce qui est contraire aux attentes. Pour toutes les autres conditions, le facteur de translation verticale a_T se situe entre 0,75 et 1 à 180 °C et entre 1 et 1,27 à 200 °C, ce qui est près des valeurs obtenues avec le polyéthylène seul (0,85 et 1,19). L'énergie d'activation du PEHD est de 29,8 kJ/mol, ce qui correspond exactement à la valeur obtenue par Tazi *et al.* (2014) en utilisant un grade différent. Les énergies d'activation à 30 % de fibres pour les trois types de boues avec le ratio 7:3 sont inférieures, comparativement aux proportions de 20 et 40 %. Nous pensons qu'il s'agit d'une indication supplémentaire qu'un changement se produit dans les mélanges polymère-fibres et qu'il serait probablement causé par des interactions avec les boues secondaires.

Tableau 4.4 Facteurs de translation verticale.

Boues	Proportion	Ratio 7:3	Ratio 9:1
PTM 1	20 %	1,574	1,282
	30 %	1	0,762
	40 %	0,616	0,446
PCTM 1,530	20 %	0,956	0,644
	30 %	1	0,446
	40 %	0,318	0,204
Kraft 1,102	20 %	1,177	
	30 %	1	
	40 %	0,436	

Tableau 4.5 Facteurs de translation a_T et énergie d'activation (E_a).

Boues	Proportion	a_T	a_T	E_a
Ratio	(%)	180 °C	200 °C	(kJ/mol)
PTM 7:3	20	0,817	1,266	39,1
	30	0,830	1,234	35,4
	40	0,759	1,199	40,6
PTM 9:1	20	0,920	1,201	24,0
	30	0,832	1,182	31,2
	40	0,795	1,211	37,5
PCTM 7:3	20	0,814	1,227	36,5
	30	1,136 ^a	1,228	7,6 ^a
	40	0,783	1,265	42,8
PCTM 9:1	20	0,864	1,193	28,8
	30	0,842	1,185	30,4
	40	0,828	1,233	35,5
PCTM 7:3	20	0,836	1,160	29,1
	30	1,070 ^a	1,058	-0,8 ^a
	40	0,823	1,121	27,4
PEHD		0,852	1,190	29,8

^a Glissement répétitif observé pour cette condition.

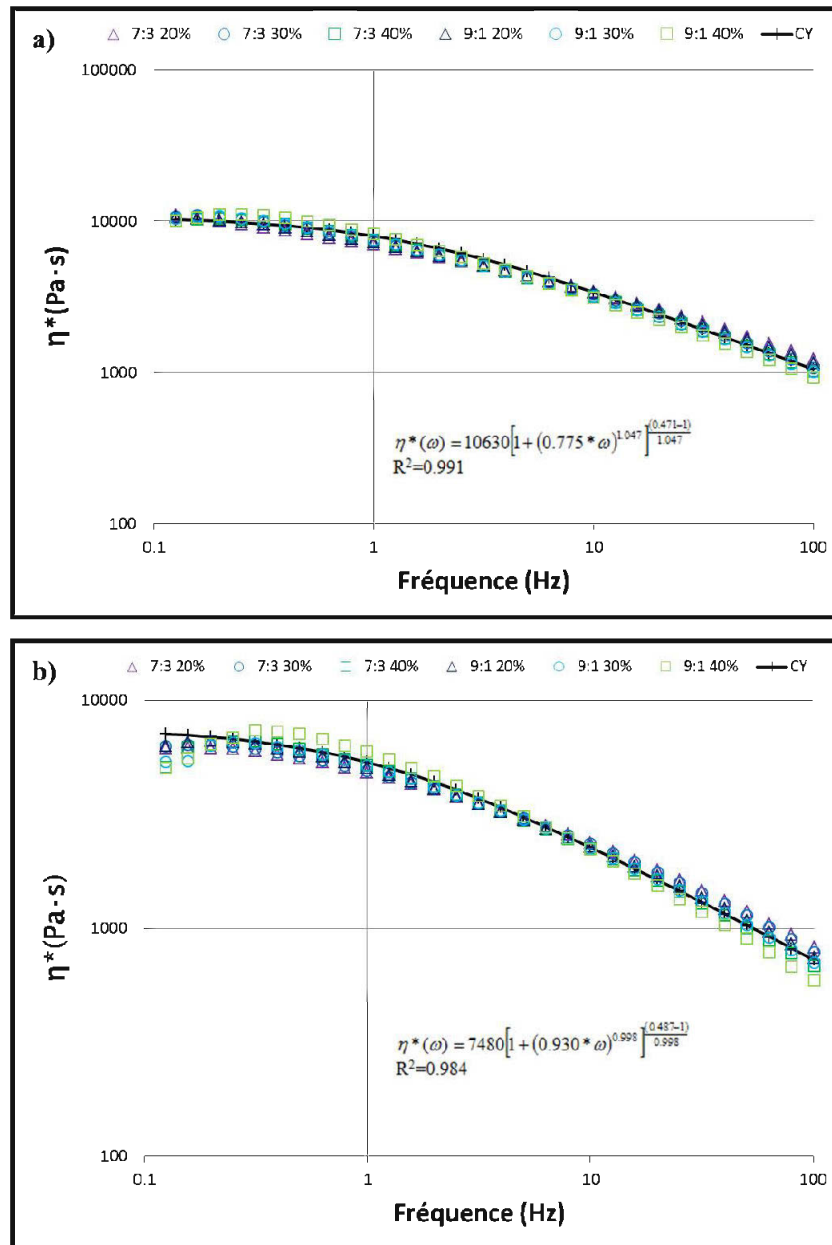


Figure 4.3 Courbe maîtresse faite avec facteur de translation verticale.

- a) PTM.
 b) PCTM.

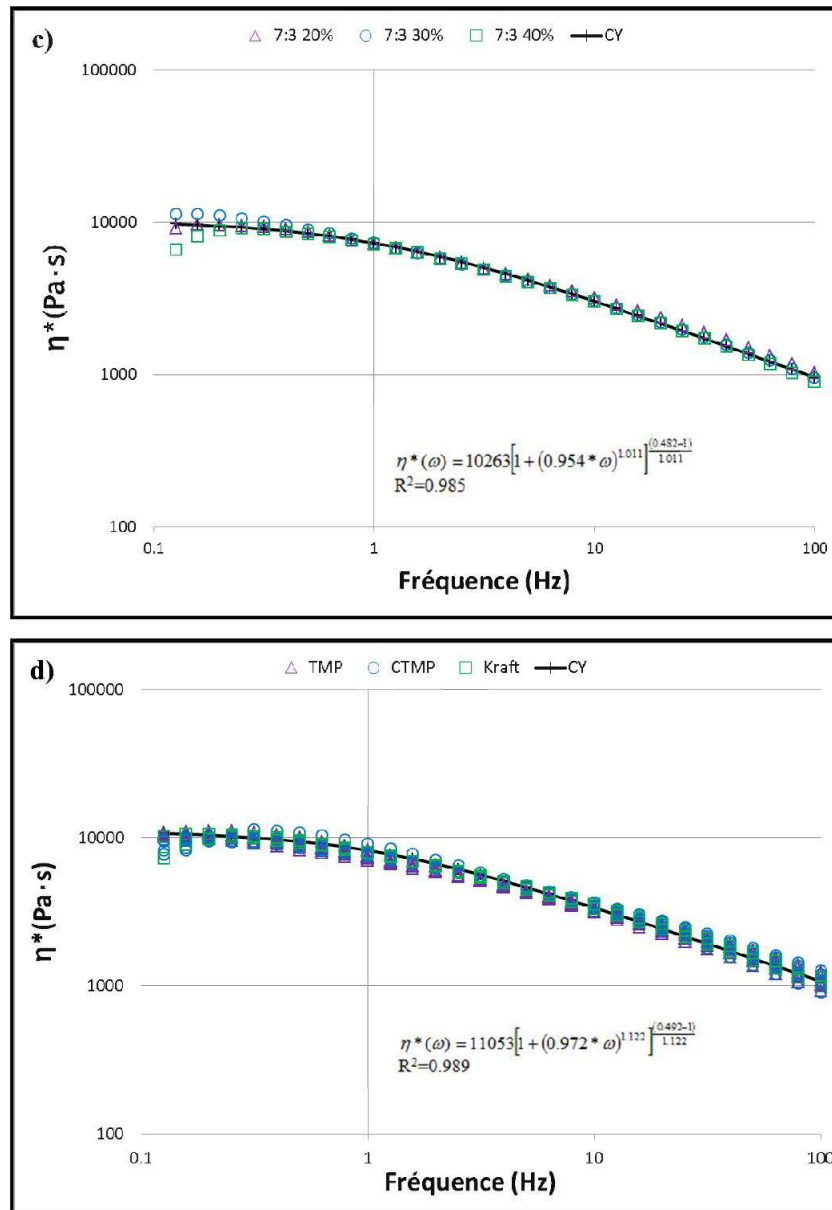


Figure 4.3 Courbe maîtresse faite avec facteur de translation verticale (suite).

- c) Kraft.
- d) Tous les mélanges polymère-boues.

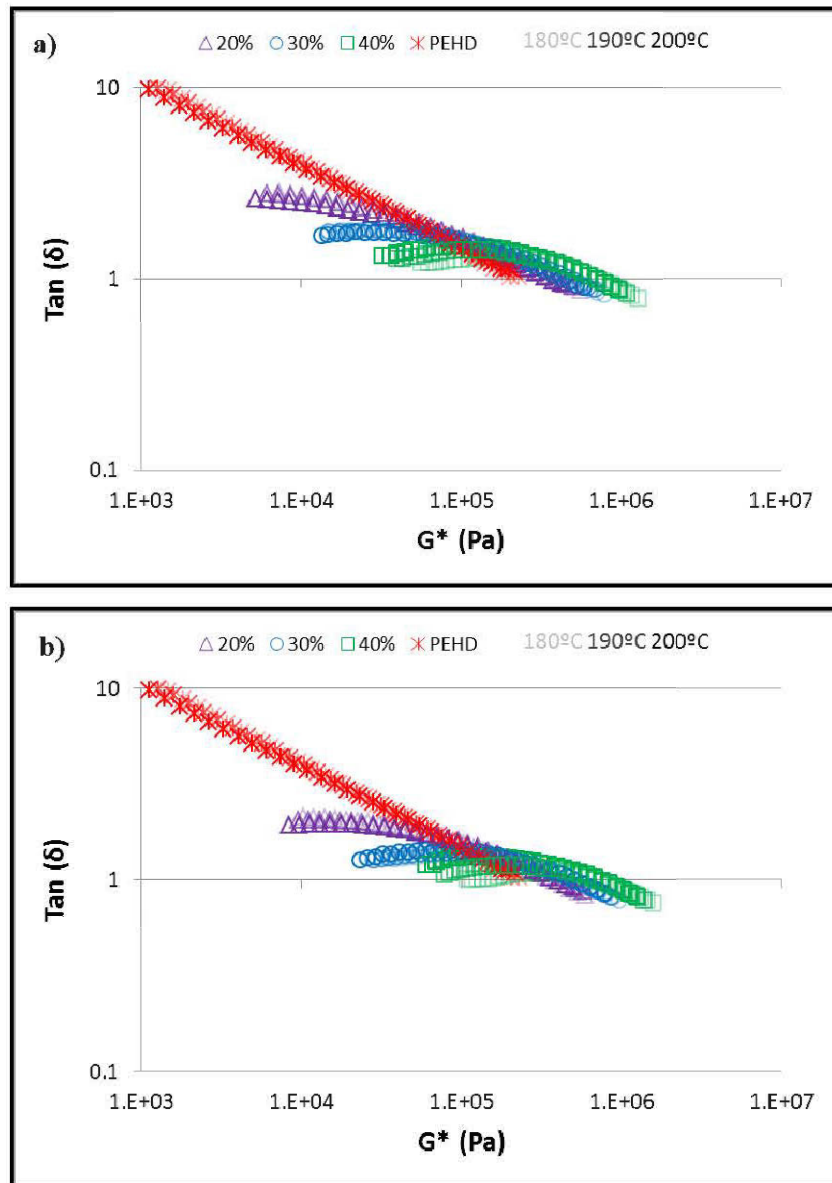


Figure 4.4 Tangente de perte en fonction de G^* pour différentes formulations.

a) PTM ratio 7:3.

b) PTM ratio 9:1.

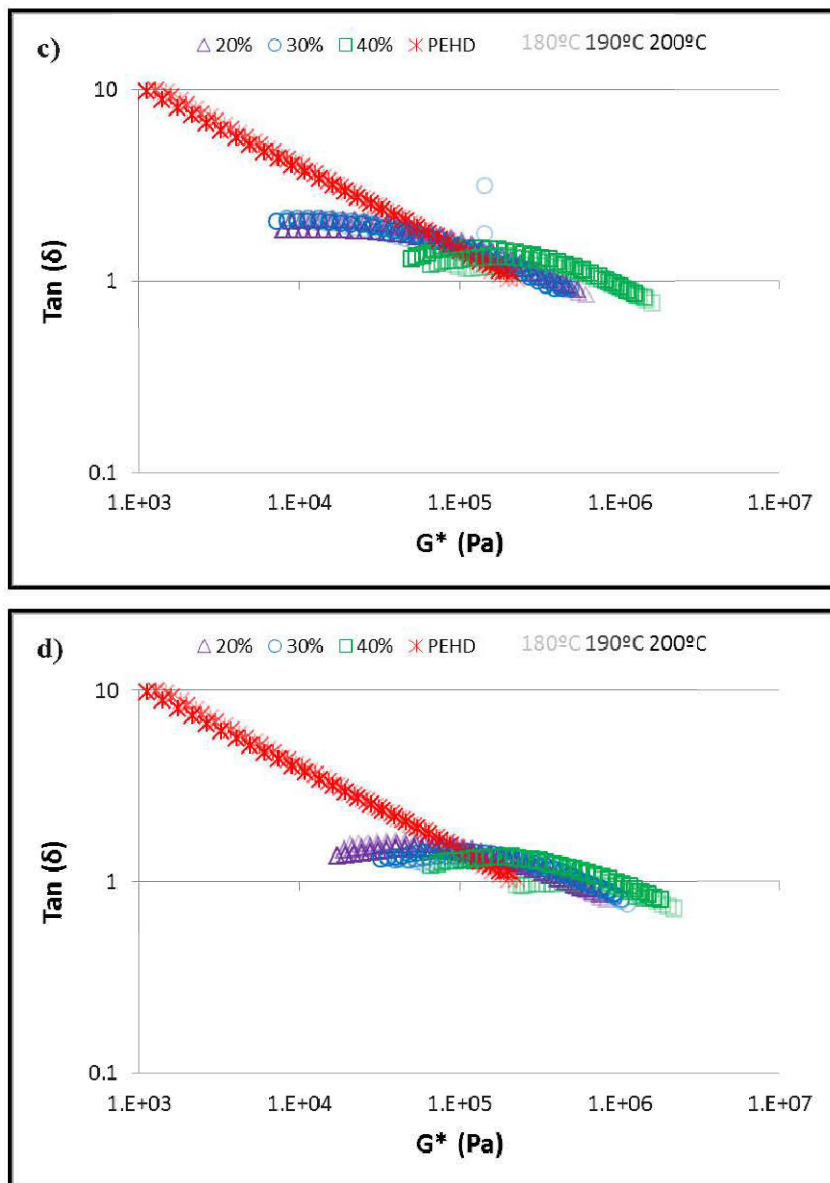


Figure 4.4 Tangente de perte en fonction de G^* pour différentes formulations (suite).

- c) PCTM ratio 7:3.
- d) PCTM ratio 9:1.

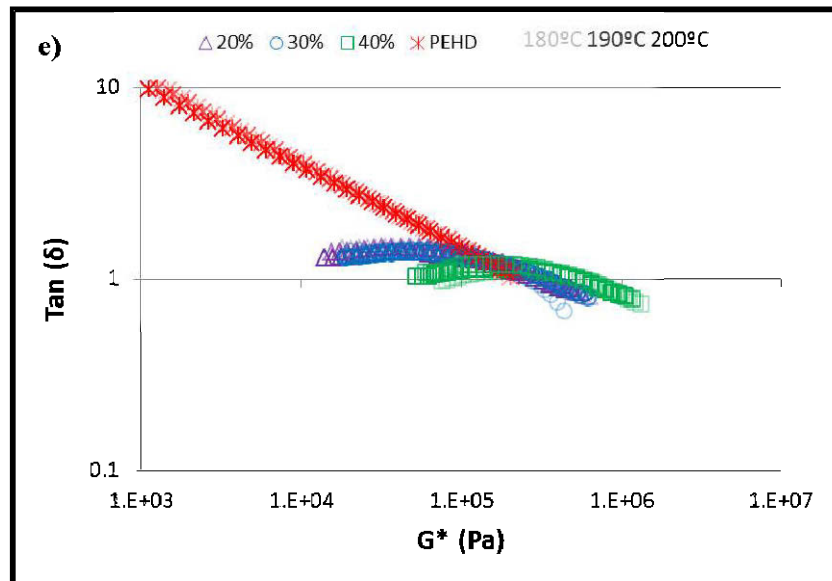


Figure 4.4 Tangente de perte en fonction de G^* pour différentes formulations (suite).

e) Kraft ratio 7:3.

La représentation Cole-Cole des mélanges boues-fibres est présentée dans la figure 4.5. On note d'abord que pour la matrice pure, la composante imaginaire de la viscosité complexe en fonction de la composante réelle a la forme d'un demi-cercle. Cela est conforme à d'autres travaux (Lamnawar et Maazouz, 2008; Garcia-Franco et Mead, 1999).

La représentation Cole-Cole permet d'évaluer le temps caractéristique de relaxation du mélange fondu qui se situe au point où l'on obtient la valeur maximale de la viscosité imaginaire (Zhang *et al.*, 2012). De la figure 4.5, nous avons observé un temps caractéristique de 0,125 seconde pour le PEHD à 190 °C, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur modélisée par Carreau-Yasuda (0,207 seconde, tableau 4.3).

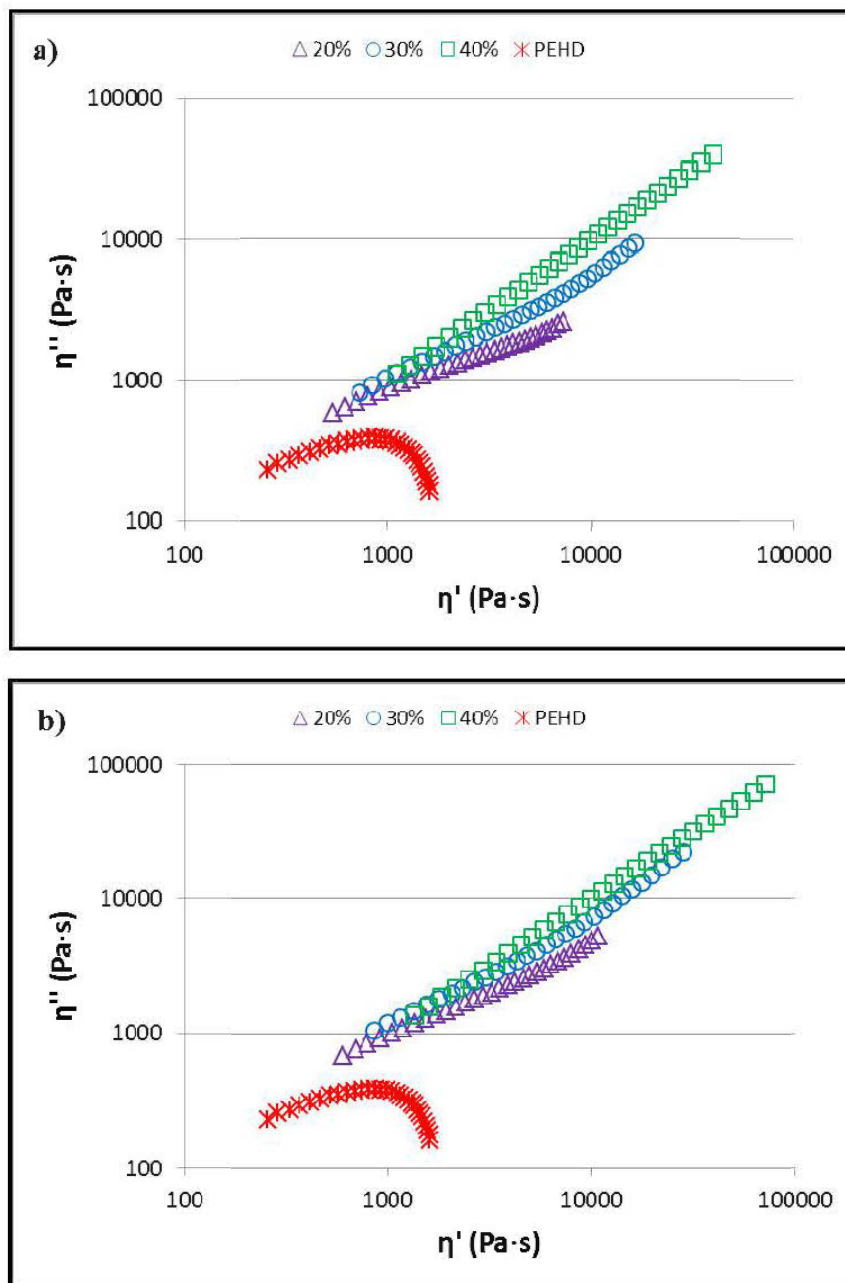


Figure 4.5 Composante imaginaire en fonction de la composante réelle de la viscosité complexe à 190 °C.

- a) PTM ratio 7:3.
- b) PTM ratio 9:1.

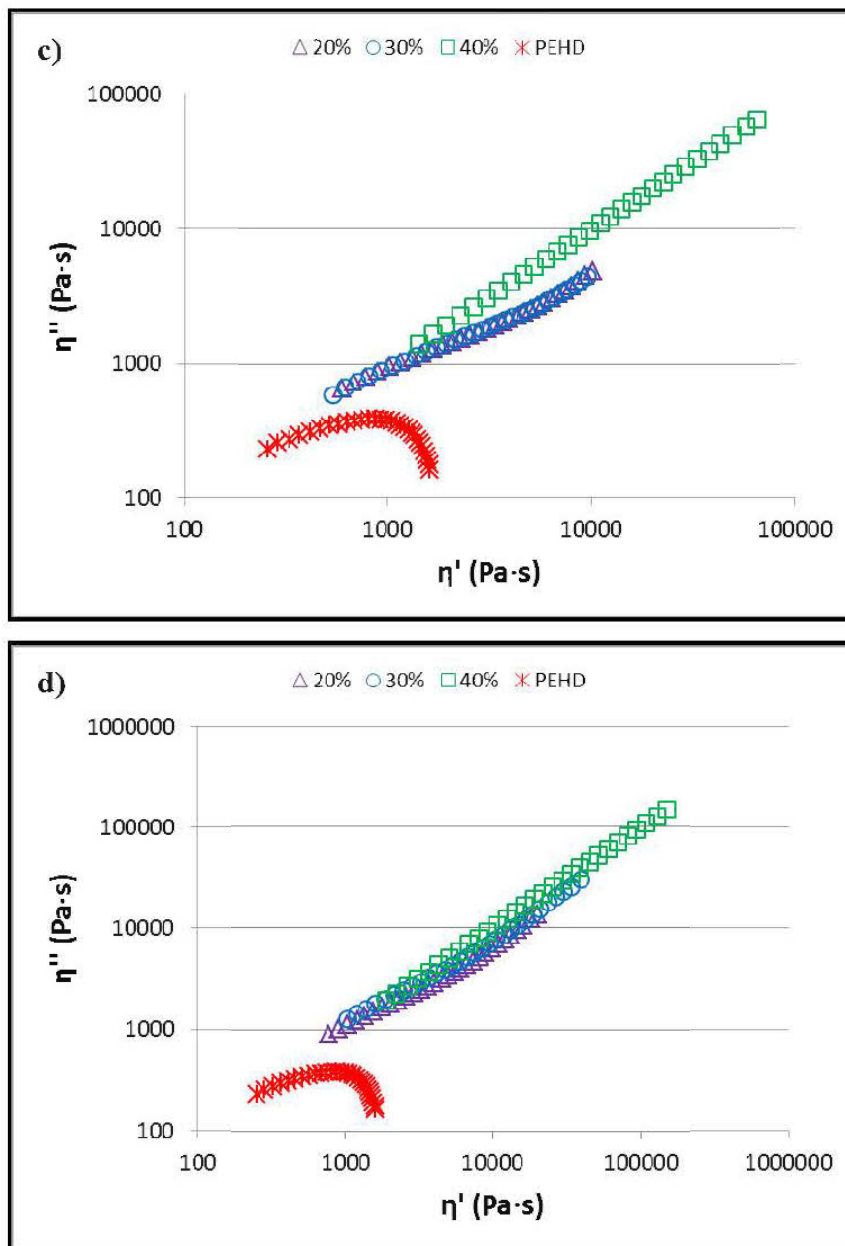


Figure 4.5 Composante imaginaire en fonction de la composante réelle de la viscosité complexe à 190 °C (suite).

- c) PCTM 7:3.
- d) PCTM 1:9.

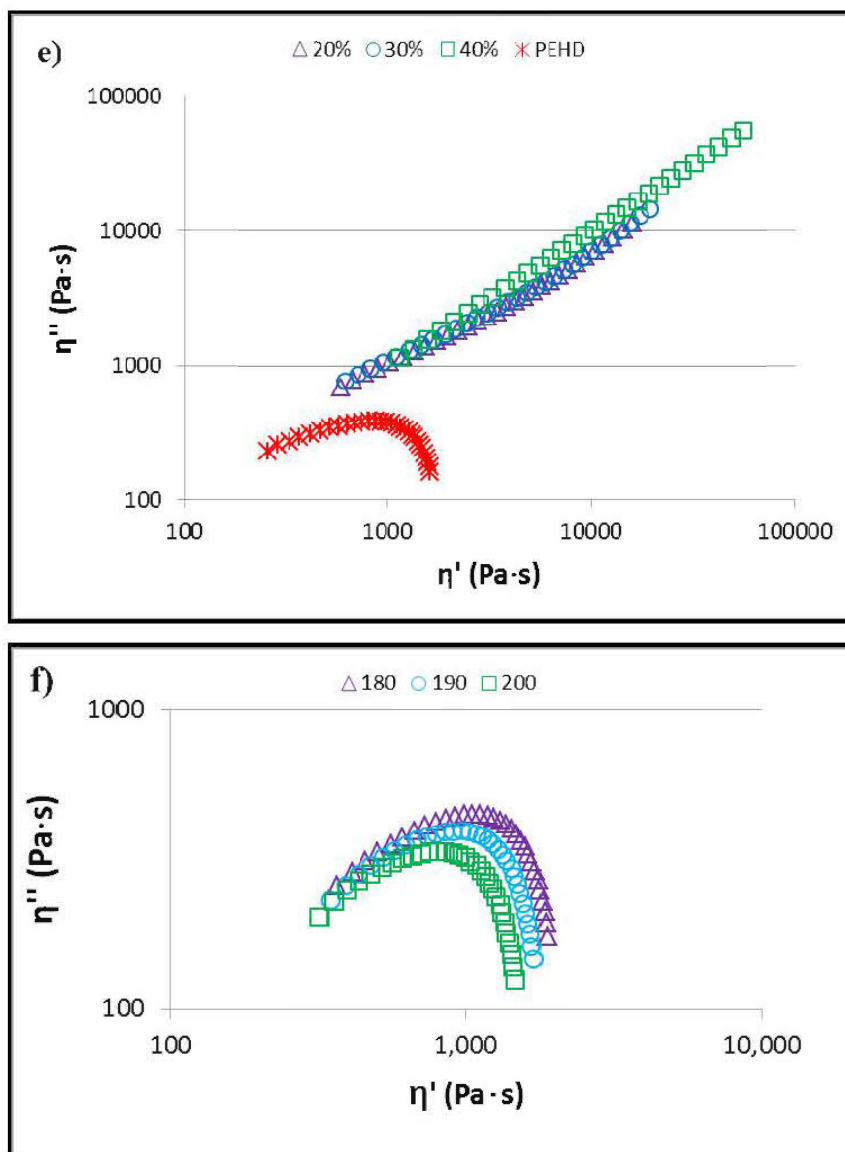


Figure 4.5 Composante imaginaire en fonction de la composante réelle de la viscosité complexe à 190 °C (suite).

- e) Kraft ratio 7:3.
- f) PEHD.

Les courbes des mélanges boues-fibres se trouvent sous forme de droites avec une pente positive. Pour les boues kraft au ratio 7:3 et les boues CTMP au ratio 9:1, ces droites se superposent pour les proportions de 20, 30 et 40 % aux températures de 180, 190 et 200 °C. Les boues PTM ont des pentes distinctes pour chaque proportion et chaque ratio, tout comme les PCTM au ratio de 7:3, ce qui est comparable aux résultats de Tazi *et al.* (2014).

Gaudin *et al.* (2006) ont montré deux mécanismes photo-dégradation des polymères observables dans les diagrammes Cole-Cole. Le premier est un mécanisme de rupture de chaîne qui induit la forme d'une demi-sphère, mais dont le diamètre diminue progressivement. Similairement, on pourrait interpréter une dégradation thermique au diagramme Cole-Cole obtenu de 180 à 200 °C pour le polyéthylène (figure 4.5f). Le second mécanisme est associé à une dégradation par réticulation qui induit des droites dont la pente augmente avec le niveau de réticulation. La réticulation de certaines composantes des boues pourrait donc aussi expliquer en partie l'apparence des courbes du polyéthylène chargé de résidus papetiers à la figure 4.5.

4.5.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle révèle que l'ajout d'une proportion de boues dans la matrice augmente les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c), tout comme les températures aux pics de fusion (T_{pf}) et de cristallisation (T_{pc}) (tableau 4.6). Ces tendances passent par un maximum puisque, pour certaines formulations, on observe une réduction des températures de fusion ou de cristallisation lorsque la proportion de fibres augmente. L'ajout de boues dans la matrice de polyéthylène abaisse les enthalpies de fusion (E_f) et de cristallisation (E_c), puisque la matière cellulosique ne subit aucun changement de phase dans cette plage de température (Szczeniak *et al.*, 2008). Tazi *et al.* (2014) ont observé que l'enthalpie de fusion est une fonction décroissante de la proportion de fibres de bois dans le HDPE. Ils ont aussi observé que les températures de fusion sont toujours plus

élevées en présence de fibres, mais ils ont noté autant de hausses que de baisses au fur et à mesure que les proportions de fibres augmentaient. L'analyse de la morphologie des fibres a révélé la présence de fibres comprises entre 4 et 5 mm de longueur dans les boues. Considérant la faible quantité de matière (environ 10 mg, soit une pastille de 2-3 mm de diamètre) utilisée pour le DSC, il est plus difficile d'obtenir un échantillon représentatif.

Les mesures en rhéométrie à 180 °C ont montré des conditions de glissement répétitives, notamment pour les conditions PCTM 7:3 avec 30 % de boues. Les résultats du DSC distinguent aussi la condition PCTM 7:3 à 30 %, qui possède une enthalpie de fusion (198,8 J/g) supérieure aux tendances des autres formulations, qui varient de 124 à 178 J/g. Il s'agit d'ailleurs de la seule condition (sauf la formulation PTM 7:3 à 20 %) où l'enthalpie de cristallisation dépasse celle du polyéthylène (152,4 J/g) pour cette condition. La formulation PTM 7:3 à 30 % possède notamment une température au pic de fusion plus élevée que les autres formulations. Les résultats avec seulement 10 % de boues secondaires offrent des tendances plus régulières, ce qui renforce notre hypothèse que les matières provenant des boues secondaires sont moins stables lorsqu'elles sont chauffées. Nous croyons aussi que les différences observées par Migneault *et al.* (2014) dans les propriétés physiques et mécaniques des CBP à base de boues, comparativement aux autres biomatériaux utilisés comme source de renfort, pourraient s'expliquer par des modifications thermiques dans les mélanges polymère-fibres fondus.

Tableau 4.6 Résultats obtenus en analyse thermique différentielle (ATD).

Boues	Ratio BP:BS	Proportion (%)	T _f (°C)	E _f (kJ/g)	T _{pf} (°C)	T _c (°C)	E _c (kJ/g)	T _{pc} (°C)
PTM	7:3	20	115,5	0,18	104,2	126,3	0,16	135,1
		30	115,9	0,12	108,3	126,4	0,13	134,3
		40	116,3	0,13	103,0	126,2	0,11	136,0
	1:9	20	116,0	0,18	101,1	128,5	0,15	138,1
		30	117,0	0,16	100,5	127,9	0,13	139,4
		40	117,3	0,15	102,8	127,7	0,12	138,5
PCTM	7:3	20	113,2	0,16	100,1	126,6	0,14	136,1
		30	114,6	0,20	109,5	126,6	0,17	133,9
		40	114,6	0,13	103,2	126,5	0,12	135,8
	1:9	20	115,2	0,18	100,1	128,4	0,14	139,1
		30	116,5	0,18	104,1	128,1	0,13	137,9
		40	114,8	0,17	99,4	126,6	0,13	137,6
Kraft	7:3	20	116,0	0,17	101,6	128,8	0,13	138,9
		30	117,0	0,15	103,7	128,8	0,13	138,2
		40	118,8	0,15	104,6	128,5	0,11	137,5
PEHD			112,6	0,22	98,4	124,5	0,15	134,9

4.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 4.6 présente des photographies au lieu de rupture obtenues par microscopie à balayage à 350x pour les fibres PTM, PCTM et kraft au ratio 7:3. Pour tous les échantillons, les fibres ne semblent pas adhérer à la matrice. Bien que certaines études montrent le potentiel des boues secondaires comme liant (Zerhouni *et al.*, 2012; Migneault *et al.*, 2011a; Xing *et al.*, 2012; Haag *et al.*, 2006), nos images ne montrent aucune évidence d'adhésion entre les fibres des boues et la matrice. Li *et al.* (2004) ont attribué le faible poids moléculaire des lubrifiants internes à base d'ester comme étant responsable en partie de la réduction de l'adhérence avec les fibres. Nous pensons que les acides gras, les sucres à courtes chaînes et les particules fines se trouvant dans les boues secondaires agiraient un peu comme un lubrifiant. D'ailleurs, Soucy *et al.* (2014) sont parvenus à fabriquer des CBP en moulage par injection avec les boues sans utiliser de lubrifiant. Les boues secondaires kraft sont plus âgées et proviennent d'une lagune. En conséquence, elles contiennent moins de biofilm et d'acides gras, ce qui pourrait aussi expliquer leur viscosité complexe et leurs modules de stockage et de perte plus élevés observés en rhéométrie, comparativement aux boues PTM et PCTM. Les images des boues kraft montrent aussi plus facilement les particules inorganiques présentes dans les boues (figure 4.6c). Les images des boues PTM et PCTM (figure 4.6a et b) ont une surface plus poreuse que les boues kraft. Ces fibres sont plus rigides, car elles contiennent toujours de la lignine, qui est un polymère thermodurcissable complexe à base de polyphénol ayant une T_g variant entre 110 et 150 °C (Lisperguer *et al.*, 2009). La lignine présente dans les boues pourrait aussi expliquer certains résultats en rhéométrie et au DSC.

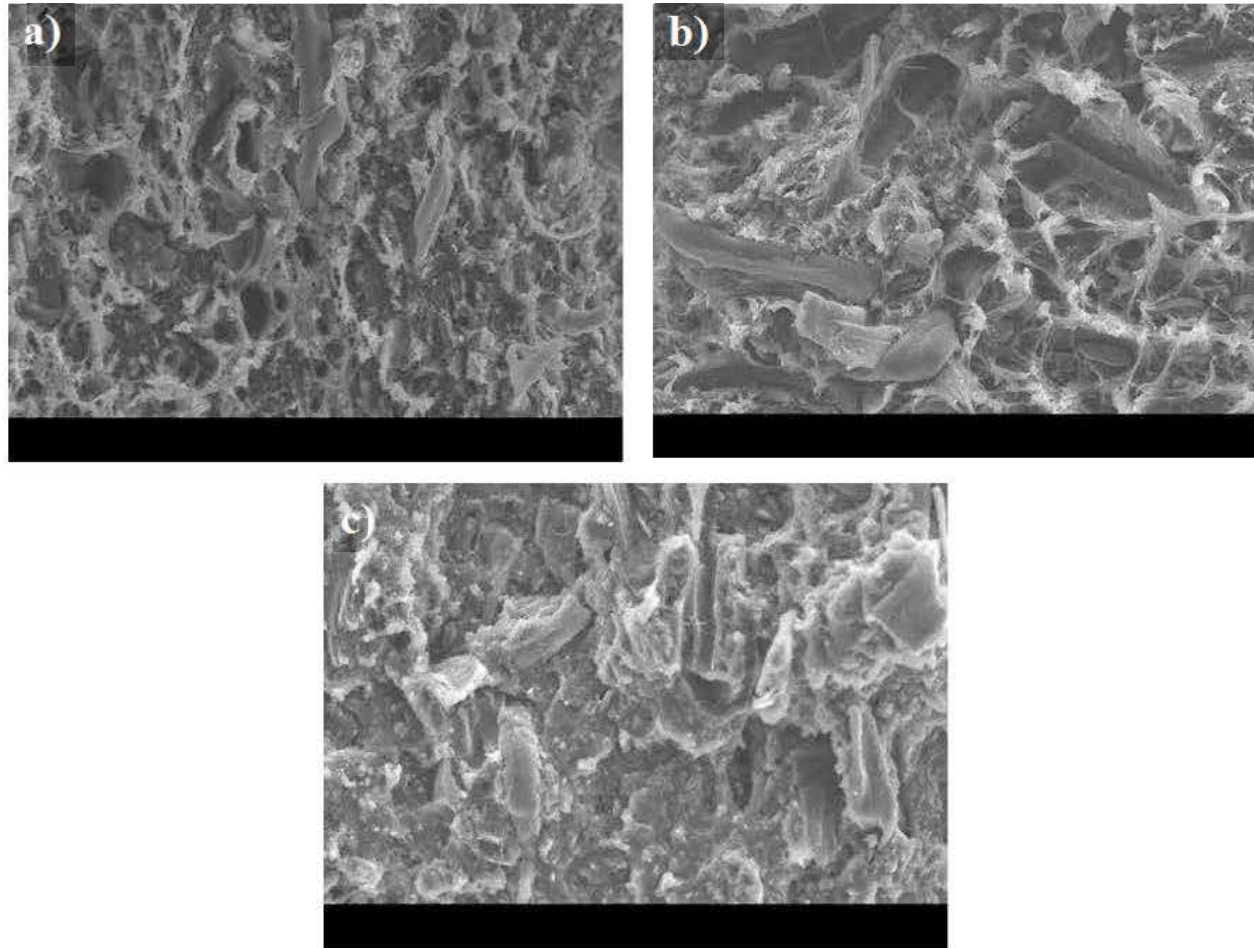


Figure 4.6 Aperçu des mélanges polymère-fibres au microscope électronique à balayage.
a) PTM ratio 7:3 à 350x, b) PCTM ratio 3:7 à 350x, c) Kraft ratio 3:7 à 350x.

4.6 Conclusions

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques de mélanges de polyéthylène haute densité contenant des résidus papetiers provenant de trois différents procédés de mise en pâte selon trois teneurs massiques (20 %, 30 % et 40 %) et à trois températures (180 °C, 190 °C et 200 °C). Nos résultats indiquent que :

- Les modules de stockage (G') et de perte (G'') augmentent avec la proportion de résidus papetiers dans les mélanges, alors que les fréquences au point de croisement diminuent.
- La viscosité complexe est une fonction croissante de la proportion de boues, mais elle diminue lorsque le ratio de boues secondaires augmente dans les mélanges.
- Les boues secondaires comportent des substances susceptibles d'agir comme lubrifiant, puisqu'une augmentation de leur concentration dans les mélanges réduit à la fois les viscosités complexes et les modules d'accumulation et de perte.
- Nous sommes parvenus à relier toutes les conditions expérimentales en une seule courbe maîtresse en utilisant un modèle de type Carreau-Yasuda à contrainte seuil et un facteur de translation verticale seulement.
- Le principe de superposition temps-température permet de superposer les courbes obtenues en rhéométrie avec un facteur de translation a_T .
- Les représentations Cole-Cole montrent un comportement différent des mélanges boues-fibres comparativement à la matrice vierge.

- L'analyse thermique différentielle montre qu'une augmentation de la proportion des boues contribue à augmenter les températures de fusion et de cristallisation, mais cause une réduction des enthalpies qui y sont associées.
- Les photographies obtenues en microscopie à balayage ne démontrent aucune évidence d'adhésion entre les fibres et la matrice.

Certaines conditions expérimentales offrent des résultats reproductibles et contraires à la littérature. En fait, elles confirment le caractère différent des résidus papetiers par rapport aux autres types de fibres de renfort dans une matrice thermoplastique. La présence de particules fines, de matières inorganiques et de substances complexes provenant des boues secondaires pourrait expliquer ces variations observées, autant en rhéométrie qu'en analyse thermique différentielle. Bien que les résidus papetiers sont des mélanges complexes aux propriétés variables, nos analyses effectuées montrent qu'à l'état fondu, ils fournissent des valeurs de G' , G'' et η^* dans un même ordre de grandeur que les autres types de renfort, d'où leur facilité d'utilisation dans les procédés de moulage par injection et d'extrusion.

CHAPITRE V

LE POTENTIEL DES BOUES PAPETIÈRES POUR LA FABRICATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES BOIS-POLYMÈRE – THE POTENTIAL OF PAPER MILL SLUDGE FOR WOOD-PLASTIC COMPOSITES²

5.1 Résumé

Des études récentes ont montré le potentiel d'application des boues primaires comme agent de renfort et des boues secondaires comme agent liant dans la fabrication de matériaux composites bois-polymère (CBP). Une étude comparative a été menée en utilisant des boues papetières de trois usines selon trois procédés de mise en pâte différents, deux ratios de boues primaires (BP) et de boues secondaires (BS). Les travaux présentés ont pour objectif de déterminer le rôle des boues primaires et secondaires dans le développement des propriétés physico-mécaniques des matériaux composites bois-polymère. Les boues provenant d'un procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM), d'un procédé de mise en pâte chimico-thermomécanique (PCTM) et d'un procédé kraft ont été mélangées au polyéthylène haute densité (PEHD) selon trois proportions (20, 30 et 40 %) et deux ratios de boues primaires et secondaires. Les CBP fabriqués avec des boues mixtes contenant 30 % de BS ont des propriétés mécaniques inférieures en traction, en flexion et en résilience, comparativement aux formulations ayant seulement 10 % de BS. L'usine d'où proviennent les boues influence les propriétés des CBP. Les boues kraft ont produit

² Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256.

les meilleurs CBP, suivies par les boues PCTM et PTM. Une augmentation de la proportion de boues dans le polyéthylène haute densité induit de meilleures propriétés en flexion et en traction, mais absorbe plus d'eau et provoque un gonflement plus prononcé.

5.2 Abstract

Recent studies have demonstrated the potential of primary sludge (PS) as reinforcing fibers and secondary sludge (SS) as binder or co-binder in wood–plastic composites (WPC). A comparative study was conducted using paper mill sludge produced by three different pulping processes at two SS to PS ratios. The objectives were to determine the impact of PS and SS on the development of high density polyethylene (HDPE) WPC properties. Sludge produced by thermomechanical pulping (TMP), chemithermomechanical pulping (CTMP), and Kraft pulping were used at three different proportions (20%, 30%, and 40%) for composite manufacturing. The use of mixed sludge containing 30% SS resulted in lower tensile, flexural, and impact performance of the WPC compared to mixed sludge containing only 10% SS for the three pulping processes. Sludge type had a significant impact on the WPC physical and mechanical properties. Kraft sludge produced the best WPC properties, followed by CTMP and TMP sludge. Increasing the sludge proportion produced increasingly negative impacts on water absorption and thickness swelling, but improved the flexural and tensile properties.

Keywords: Primary and secondary sludge; Sludge characterization; Pulping process; Wood–plastic composites; Mechanical properties; Water immersion.

5.3 Introduction

The pulp and paper industry requires large quantities of water to operate. The wastewater must then be treated to reduce the total suspended solid content and the oxygen demand prior to disposal (Gilbride et Fulthorpe, 2004). The sludge is the solid

residue generated by the water treatment plant. Each ton of paper produces about 45 kg of dry sludge (Son *et al.*, 2004). Sludge disposal can account for up to 60% of the total water treatment cost (Mahmood et Elliott, 2006). Certain fine particles that are mechanically removed from the wastewater are called primary sludge (PS). These suspended solids contain mostly cellulose, hemicelluloses, and lignin, as well as other possible residues such as bark and additives used as filler in paper production (Mahmood et Elliott, 2006; Chen *et al.*, 2002). The remaining suspended solids are sent to a secondary treatment plant for bacterial digestion. The mixture of biosolids and the remaining suspended solids is called the secondary sludge (SS). The large numbers of bacteria in the SS make it difficult to dewater and dry, because a large portion of the water is trapped inside the living cells, and therefore tends to jellify (Mahmood et Elliott, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Mabee, 2001). Bacteria are made up of approximately 80% water and 20% dry material, of which 90% is organic and 10% inorganic. An approximate formula for the organic portion is $C_5H_7O_2N$ (Cheremisinoff, 1996). The nitrogen content in the simplified molecular structure is a particular feature of SS. When the SS is digested in the presence of oxygen, the aerobic process generates mainly heat, water (H_2O), and carbon dioxide (CO_2).

When a secondary treatment plant operates in the absence of oxygen, the digestion produces methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). This anaerobic process considerably reduces the biomass produced by the digestion of suspended solids (Baudez, 2001). The mixture of PS and SS is called mixed sludge. Paper mills usually dispose of mixed sludge by burning and landfilling (Beauchamp *et al.*, 2002). However, burning nitrate-rich paper mill sludge in industrial boilers has been criticized because it generates powerful greenhouse gases such as nitrogen oxide (NO_x) and provides low calorific value. In Canada, the public has begun complaining about land filling because of the unpleasant smell of the active bacterial culture in the sludge and the potential to produce elements that are toxic to fauna and flora (Pearson, 2005). Studies have recommended composting, ethanol production, and

other thermal treatments such as pyrolysis, vitrification, and gasification for sludge disposal, but these alternatives are either economically unviable or liable to generate other sub-products that could be protested by environmentalists (Beauchamp *et al.*, 2006; Mahmood et Elliott, 2006). Due to the very high volume of sludge worldwide, there is growing interest in either increasing agricultural use of sludge or processing sludge for use in producing other products (Chen *et al.*, 2002). For example, Ou-Yang et Wu (2002) observed a 50% higher plant growth rate when composted paper mill sludge was added to peat as a container medium for seed germination. They also noted that the sludge application rate should be adapted according to the paper sludge composition, which varies across mills.

Recent studies (Geng *et al.*, 2007b; Migneault *et al.*, 2010b; Migneault *et al.*, 2011a) have assessed the potential of recycling paper mill sludge as filler and co-binder in medium density fiberboard manufacturing. Geng *et al.* (2007b) reported that medium density fiberboards made with up to 20% primary and deinking sludge met the American National Standards Institute minimum requirements. Migneault *et al.* (2010b) found that thermomechanical pulping (TMP) sludge was suitable for medium density fiberboards and met the minimum requirements using up to 25% sludge content with a secondary to primary sludge ratio up to 3:7. Medium density fiberboards made with sludge from chemico-thermomechanical pulping (CTMP) and Kraft pulping did not meet the American National Standards Institute minimum requirements. Soucy (2007) studied the mechanical properties of WPC made with pulp from three different processes and found that Kraft pulping sludge made stiffer WPC compared to TMP sludge. Migneault *et al.* (2009) reported that increasing CTMP fiber length improved the mechanical properties of injected and extruded WPC. Injection molding and extrusion are the two most commonly used thermoplastic processing methods, and they dominate the plastic products market (Trotignon *et al.*, 2006). Injection molding uses WPC pellets with a maximum of 40% wood content, whereas the extruded product can contain up to 60% wood

content (Maine, 2007). In both processes temperatures in excess of temperatures are generally used 120°C. At these temperatures all living cells are killed (Regnault, 1990). Since these processing methods kill all the microorganisms and pathogens in the sludge, these processes provide a promising alternative to sludge disposal.

World production of high density polyethylene (HDPE) was 29.8 million metric tons in 2007. About 10 to 15% of the HDPE is converted into construction products. HDPE is increasingly replacing traditional materials such as wood, glass, concrete, and paper in the construction industry, but its use is limited by its dependence on oil prices (Borruso, 2008). WPC have been proposed as an environmental solution for replacing a large proportion of plastic products, and the demand for it is expected to grow worldwide (PIPAME et ALCIMED, 2012; Ismail et Abu Bakar, 2005a). The most commonly used thermoplastic polymer for manufacturing WPC is polyethylene, followed by polyvinyl chloride and polypropylene.

PS has proven to be a good reinforcing fiber source due to its high fiber content, including bark and lignin, whereas SS is used more as an adhesive or co-binder due to its high protein content (Zerhouni *et al.*, 2012). Other paper mill additives found in PS and SS, such as clay and calcium carbonate, are currently used as filler in the plastic industry, and should be suitable for traditional plastic processing. For example, polypropylene is usually filled with mica, talc, calcium carbonate, and glass fibers to lower the price and strengthen the properties. More recently, several natural fibers such as wood, cellulose, jute, bamboo, and conifer have been investigated due to their low price, low density, high stiffness, and low abrasion during processing compared to traditional mineral fillers (Qiao *et al.*, 2004).

Several studies have discussed the potential of SS, bacteria, and biofilm as binder and co-binder in material fabrication. Vu *et al.* (2009) described the molecular structure of some extracellular polysaccharides found in the biofilm of certain microorganism structures. They showed that alphaproteobacteria produce polymeric cellulose with a

beta 1.4 bond, such as in wood cellulose. Cellulose is produced primarily by bacteria of the genera *Acetobacter*, but also by the genera *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, and *Rhizobium*. Gerardi (2006) found that approximately 20% of the bacteria in an activated sludge process constituted gram-negative cocci and rods. This 20% also included species of the genera *Acetobacteria* and *Pseudomonas*. Haag *et al.* (2006) showed that glues derived from extracellular polysaccharides are VOC free and form sufficiently strong bonds at low and moderate relative humidity, achieving shear strength comparable to that of commercial polyvinyl acetate-based adhesives. Zerhouni *et al.* (2012) obtained higher internal bond strength from handsheets made with a higher SS:PS ratio and dried at 180°C. The higher bond strength was attributed to a higher number of hydrogen bonds within the handsheet under these conditions. Recently, Xing (2013) made particleboard panels using SS and urea-formaldehyde resins. All their tested formulations met most American National Standards Institute minimum requirements with significantly lower formaldehyde emissions.

Only a few studies to date have examined the use of paper mill sludge as filler, co-binder, or reinforcing fibers in WPC. Son *et al.* (2001) studied the effect of extrusion temperature and sludge particle size on the properties of sludge-filled thermoplastic. They observed that increased particle size resulted in improved mechanical properties, which could be explained by the high cellulosic content of the PS and the smaller particle size (fines) of the organic content in the SS. They also found improved dimensional stability with higher extrusion temperature and lower water absorption. Ismail et Abu Bakar (2005a, 2005b, 2006) studied the properties of a thermoplastic blend of polypropylene filled with paper mill sludge. Their results showed several similarities with conventional WCPs made with thermoplastics processes: 1) increased sludge content, water sorption, and Young modulus but reduced tensile strength and strain; 2) surface modifications such as sludge esterification and acetylation also improved most of the composites' physical and

mechanical properties; and 3) the addition of sludge to a thermoplastic polymer reduced the crystallinity but did not affect the melting temperature.

The use of sludge for WPC application would benefit both the industry, by providing a new fiber source, and the environment, by reusing an industrial waste for high value products. However, the chemical composition of sludge varies depending on the pulping process, the sludge treatment processes and the chemical composition varies among SS to PS ratios. Consequently, using sludge in the manufacture of WPC is challenging and might lead to variable WPC properties. The sludge chemical composition is expected to play a major role in the WPC properties development. Thus, using sludge samples from different processes and at different SS to PS ratios is associated with important variations in both morphological and chemical properties of the sludge material used in WPC manufacturing. Thus, this study compares the physical and mechanical properties of HDPE WPC made with sludge from three different pulping processes and two SS to PS ratios. The objectives were to 1) investigate the role of PS and SS in the development of the WPC properties; and 2) to study the effect of the sludge's chemical composition on WPC properties.

5.4 Material and methods

5.4.1 Sludge sample preparation

The raw material was obtained from three paper mills, using softwood chips from different pulping processes. The TMP sludge is from White Birch Division of Stradacona Inc. in Quebec City, the CTMP sludge is from Lac-Saint-Jean Abitibi-Bowater in Dolbeau-Mistassini, and the Kraft sludge is from SFK Pulp in St-Félicien, all in Canada. All mills use chips from North American black spruce (*Picea Mariana*).

Mixed sludge samples were collected from the sludge presses at the dewatering facilities of the three mills at two different SS to PS ratios: SS:PS = 1:9 and 3:7. The

SS:PS ratio vary across mills and within mills over time, but these are typical values. PS and SS were characterized separately by Migneault *et al.* (2011a). The two mixed sludges were preheated at 750 kPa for 90 seconds and then ground using an Andritz single disk refiner at 2000 rpm in the FPInnovations-pilot plant facility in Quebec City, Canada. The remaining moisture content was removed using a flash tube dryer to 5-15% moisture content and then dried to 1-3% moisture content in a rotary dryer.

5.4.2 Sludge properties characterization

A Fiber Quality Analyzer (OpTest Equipment) was used to measure the sludge particle size distribution using three repetitions of 5000 fibers for each sludge sample. The PS and SS liquid sludge were air dried for two weeks to avoid protein degradation and the sludge samples were prepared as wood-based material in accordance with Tappi T264 prior to chemical analysis.

The cellulose content was determined by Kürschner and Hoffer's nitric acid method (Browning, 1967). Solvent extractives content and total Klason lignin content were measured according to Tappi Standard T204 and T222, respectively. The nitrogen content was determined using a Perkin Elmer Series II CHNS/O 2400 analyzer according to Standard Methods (APHA, 1985). The ash content was determined after combustion at 525°C according to Tappi Standard T211.

5.4.3 Composite manufacturing and testing

The WPC formulations (Table 5.1) were produced according to a factorial plan where factors are the mill pulping processes (TMP, CTMP, Kraft), sludge proportions (20%, 30%, 40%), and SS:PS ratios (1:9, 3:7), for a total of 18 different formulations.

Sludge composites were prepared in two stages: compounding for pelletizing followed by injection molding. A counter-rotating conical twin-screw extruder (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7 with Rheomex OS extruding

module) was used to compound fibers, HDPE (SCLAIR®2907, Nova Chemicals). The screws were 30 mm in diameter at the large end and 340 mm long, and a 3 mm diameter die was used. Screw speed was 30 rpm and barrel and die temperature was 155°C. These processing parameters were optimized experimentally for good fiber dispersion without fiber thermal degradation. The extrudate was cooled in a water bath and ground into 3 mm long pellets. Pellets were mixed with a fixed proportion at 3% of maleated polyethylene (MAPE, Fusabond 226DE, DuPont). Samples were molded for tensile, bending, and impact tests with an Arburg 370 A (600 kN) injection molding. Injection molding parameters were 30°C mold temperature, 160 MPa injection pressure, 1.6 s injection time, 70 MPa holding pressure, 9 s holding time, 180°C barrel and nozzle temperature, and 17 s cooling time. These processing parameters were selected for filling the molds with minimal thermal degradation. All specimens were 3.18 mm thick. Bending and impact type specimens were 12.7 mm wide. Bending and impact specimens were 127 mm and 63.5 mm long, respectively.

All samples were conditioned for at least 48 hours at 20°C and 65% relative humidity prior to testing. Three-point bending properties were measured according to ASTM D 790 standard with a span-to-depth ratio of 16:1 and at a speed of 1.4 mm/min. Tensile properties were measured according to ASTM D 638 standard using specimen Type I and at a speed of 5 mm/min. Un-notched impact resistance was measured according to ASTM D 4812. Bending, tensile, and impact tests were repeated ten times. Water uptake, and thickness swell (TS) of water-soaked samples were measured according to ASTM D1037. Composite tensile ruptured surfaces were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) using an S-3500N variable pressure vacuum scanning electron microscope (Hitachi) combined with a Link ISIS Series 300 EDS analytical system (Oxford Instruments).

Tableau 5.1 Formulation des CBP utilisée dans le dispositif expérimental.**Table 5.1** WPC formulation used in the experimental design.

Sludge source	Sludge ratio (SS:PS)	Sludge content (%)	HDPE content (%)	MAPE content (%)	
TMP	1:9	20	77	3	
		30	67	3	
		40	57	3	
	3:7	20	77	3	
		30	67	3	
		40	57	3	
	CTMP	1:9	20	77	3
			30	67	3
			40	57	3
3:7		20	77	3	
		30	67	3	
		40	57	3	
Kraft		1:9	20	77	3
			30	67	3
			40	57	3
	3:7	20	77	3	
		30	67	3	
		40	57	3	

5.4.4 Statistical data analysis

Statistical analyses were performed by means of the SAS package version 9.2 (SAS Institute Inc., 2008). Data were subjected to variance analyses (ANOVA) using a GLM procedure. Least square Mean test was used to compare the properties means. Correlation analyses were also conducted using the CORR procedure to establish relationships between composites properties and the chemical properties.

5.5 Results and discussion

5.5.1 Sludge fiber distribution

The sludge fiber distribution was characterized by Migneault *et al.* (2011a) where similarities between the TMP and CTMP sludge fibers size and distribution were observed while the Kraft sludge showed longer fibers with fewer fines (fibers shorter than 0.2 mm) (Migneault, 2011). Mechanical pulping tends to damage the fibers and produces high fines content, which could explain why the Kraft sludge ($l = 878 \mu\text{m}$, 5.6% fines) showed higher fiber length distribution and lower fines content compared to the CTMP ($l = 367 \mu\text{m}$, 19.6% fines) and TMP ($l = 317 \mu\text{m}$, 23.3% fines) sludge.

5.5.2 Chemical composition

The chemical composition of the sludges is presented in Table 5.2. PS and SS showed high ash content compared to pulps. Krigstin et Sain (2006) noticed 42-53% ash content in newsprint sludge depending on fiber size. Son *et al.* (2001) also observed 38-74% ash content in newsprint sludge with the highest concentration in the smallest fiber size class. Zerhouni *et al.* (2012) found a 30% ash in the TMP sludge. Inorganic material is heavier than water, and it is not recovered from any of the pulping processes. Some pulp and paper mills also use clay or bentonite in the water treatment step, thus increasing the ash concentration. The cellulose content of sludge was lower in the SS than in the PS for all three pulping processes. The Kraft pulp contained the highest cellulose content (88%), but its PS had slightly lower cellulose content (41%) than the CTMP PS (45%) and higher than the TMP PS (37%).

Tableau 5.2 Composition chimique des pâtes, des boues primaires (BP) et des boues secondaires (BS) provenant des trois procédés de mise en pâte différents^{a,b,c,d}.

Table 5.2 Chemical composition of pulp, primary sludge (PS), and secondary sludge (SS) produced by the three pulping processes^{a,b,c,d}.

Pulping process	SPF	TMP			CTMP			KRAFT		
		Wood	Pulp	PS	SS	Pulp	PS	SS	Pulp	PS
Ash test (%)	0.2-0.4	0.3 (0.0)	19.6 (0.2)	12.0 (0.1)	5.2 (0.1)	30.2 (0.1)	18.0 (0.2)	0.3 (0.0)	49.1 (0.4)	41.3 (1.4)
Cellulose (%)	43-46	49.7 (0.5)	36.5 (0.5)	19.7 (0.2)	52.7 (4.8)	44.6 (0.2)	26.6 (0.3)	87.9 (1.1)	41.4 (1.2)	18.9 (0.4)
Lignin (%)	27-30	25.3 (0.3)	23.6 (0.2)	50.2 (0.5)	29.9 (0.9)	22.6 (0.4)	50.0 (1.1)	0.0 (0.0)	20.3 (0.6)	36.4 (1.0)
Extractives (%)	5-8	7.3 (0.2)	15.5 (0.4)	21.5 (0.6)	4.6 (0.2)	2.9 (0.1)	1.7 (0.2)	3.4 (0.6)	0.4 (0.0)	7.9 (0.0)
Nitrogen (%)	-	0.1 (0.0)	0.5 (0.0)	7.7 (0.0)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	5.4 (0.0)	0.0 (0.0)	0.1 (0.0)	1.3 (0.0)

^a All measured values for pulp, primary sludge, and secondary sludge from Migneault *et al.* (2011a), ^b Standard deviations are in brackets, ^c SPF, maximum and minimum values for spruce, pine, and fir wood species, from Rowell (2005), ^d Tappi Standard Method T204 (extractives content) and T222 (Klason lignin content) were developed for wood and not for sludge. Results for secondary sludge may therefore be overestimated.

The lignin content was higher in the SS compared to the PS for all three pulping processes (Table 5.2). Zerhouni *et al.* (2012) observed lignin content in the range of 29-35% for the TMP, CTMP and Kraft sludge. With around 50% lignin content in the SS for the TMP and CTMP mill, results in this study are significantly higher. Nadji *et al.* (2010) suggested that high insoluble lignin content in the SS may be overestimated due to interference by protein material in the sludge. The lignin dissolved in the Kraft cooking is typically consumed in the chemical recovery processes. Thus, we expected low lignin content for the Kraft sludge. However, lignin was present in high proportions in the Kraft PS and SS. This result suggests that lignin in the sludge comes from pre-cooking operations, such as debarking and chipping or from pulp washing steps. Lignin and extractives are less digested by the microorganisms in the SS, so their higher content in the SS than in the PS could be due to cellulose and sludge digestion. The CTMP sludge showed higher extractives content in the PS compared to that of TMP and Kraft sludge samples. The extractives content in the TMP sludge (PS and SS) was higher compared to the sludge from the two other pulping processes, because TMP does not require the use of chemicals that lixiviate the constituents. Cellulose conversion by biological reduction was also observed, as indicated by the increasing nitrogen content due to protein synthesis in the SS compared to the PS for all three pulping processes. Zerhouni *et al.* (2012) also observed higher nitrate content and lower cellulose content in the SS compared to the PS from three pulping processes.

Because the aerated lagoons used by the Kraft mill have long retention periods, they allow endogenous growth, whereas in the aerobic treatment used by the TMP and CTMP mills, the SS retains its slimy content, which facilitates dewatering (Cheremisinoff, 1996). The slimy content refers to biofilm or extracellular polymeric substances. The biofilm contains mainly polysaccharides, but also proteins, nucleic acids, lipids, and humic substances. Their composition depends on the type of microorganisms, age of the sludge, and the environmental conditions (Vu *et al.*,

2009). Thus, the chemical composition of sludge produced according to paper manufacturing standards may be slightly affected by interference by the microorganisms found in the SS.

5.5.3 Composite properties

Table 5.3 presents the F values and level of significance for the physical and mechanical properties measured in this study. Pulp type, proportion of sludge in the WPC, and the SS ratio showed significant effects on all properties. The only exception was that the SS ratio had no significant effect on either water absorption or thickness swelling.

Tableau 5.3 Analyse de variance (valeur de F) pour les propriétés physiques et mécaniques des CBP faits de BP et de BS.

Table 5.3 Analysis of variance (F Values) for the physical and mechanical properties of WPC made with PS and SS.

Properties		Pulp	Sludge Proportion	Secondary Sludge Ratio
Tensile	Modulus of elasticity (E)	21.98 ^{**}	403.12 ^{**}	162.71 ^{**}
	Maximal resistance (Rm)	582.43 ^{**}	49.98 ^{**}	208.43 ^{**}
	Work at break (W _b)	83.75 ^{**}	276.76 ^{**}	85.13 ^{**}
	Elongation at break (ε _b)	50.8 ^{**}	383.18 ^{**}	43.54 ^{**}
Flexural	Modulus of elasticity (MOE)	70.33 ^{**}	919.95 ^{**}	545.46 ^{**}
	Modulus of rupture (MOR)	122.38 ^{**}	218.01 [*]	515.10 ^{**}
Impact	Izod Impact energy (IE)	141.34 ^{**}	138.05 ^{**}	44.7 ^{**}
Immersion	Water absorption (WA)	11.51 ^{**}	152.37 ^{**}	0.92 ^{NS}
	Thickness swelling (TS)	12.07 ^{**}	122.71 ^{**}	0 ^{NS}

^{**} Statistically significant at 0.01 probability level, ^{NS} not statistically significant at 0.05 probability level.

5.5.3.1 Tensile properties

Adding sludge at different proportions improved the tensile modulus of elasticity and strength for all three pulping processes (Table 5.4). However, the maximum strain and rupture energy decreased with increasing sludge proportion. These results were expected, and are in good agreement with previous reports (Ismail et Abu Bakar, 2005a; Ismail et Abu Bakar, 2005b; Ismail et Abu Bakar, 2006; Krigstin et Sain, 2006). Increasing the sludge proportion improved the mechanical properties of the material, whereas reducing the volumetric ratio of HDPE decreased the plasticity. The modulus of elasticity improved by 55 to 150% for the Kraft sludge composites compared to 55 to 135% for the CTMP and 35 to 125% for the TMP. Soucy (2007) also found that Kraft pulp fibers provided better tensile properties than CTMP and TMP fibers in WPC (Table 5.4). These results could also be explained by the chemical treatment of cellulose fibers (pulp), which increases the numbers of hydroxyl groups at the fiber surface and reduces lignin and extractives contents. Figure 5.1 illustrates SEM images of the rupture zones in tensile specimen of WPC composites made from TMP, CTMP and Kraft sludge. In the rupture zones, the TMP sludge fibers (Figure 5.1a) and CTMP (Figure 5.1b) seem to be totally separated of the polymer matrix and there is no evidence of fiber breakage due to tensile rupture. The Kraft sludge fibers do not show either evidence of fiber breakage due to tensile rupture but present a highly fibrillated surface and show some interlocking with the polymeric matrix (Figure 5.1c)

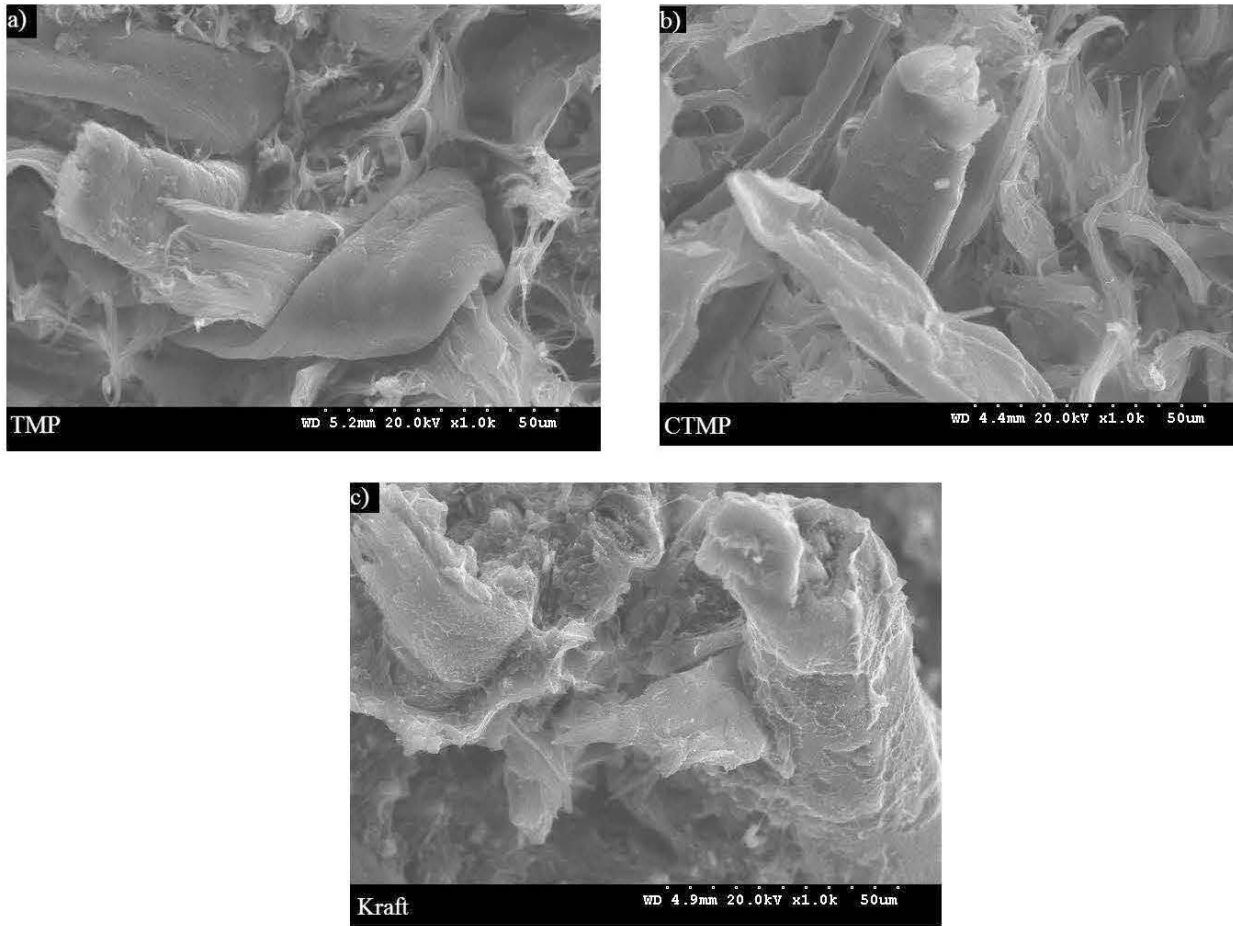


Figure 5.1 Images obtenues au MEB à 1000x pour les PTM (a), PCTM (b) et kraft (c).

Figure 5.1 SEM micrograph of TMP (a), CTMP (b) and Kraft (c) WPC at 1000x.

Tableau 5.4 Propriétés mécaniques des CBP faits de boues pour chacune des formulations étudiées^{a,b}.

Table 5.4 Mechanical properties of the sludge-filled WPC^{a,b}.

Formulations		Tensile properties				Flexural properties		Impact Energy (J/m)
		E (GPa)	Rm (MPa)	ϵ_b (%)	W_b (kJ/m ²)	MOE (GPa)	MOR (MPa)	
SS:PS ratio 1:9								
TMP	20	1.00 ^{J,K,L} (0.02)	28.12 ^F (0.51)	8.96 ^A (1.21)	2005 ^A (278)	1.29 ^G (0.04)	33.50 ^J (0.58)	257.0 ^{E,F} (41.2)
	30	1.19 ^F (0.02)	31.22 ^D (0.98)	3.90 ^{D,E} (0.24)	817 ^{E,F} (69)	1.61 ^F (0.07)	38.51 ^G (0.91)	177.9 ^{H,I} (13.6)
	40	1.41 ^C (0.01)	33.46 ^C (0.82)	2.94 ^F (0.11)	595 ^{G,H,I} (39)	2.12 ^C (0.02)	42.33 ^E (0.51)	134.8 ^{I,K} (13.7)
CTMP	20	1.04 ^{I,J} (0.02)	29.89 ^E (0.49)	8.34 ^A (0.91)	1960 ^A (224)	1.27 ^G (0.04)	35.12 ^H (0.73)	315.5 ^C (31.3)
	30	1.18 ^F (0.02)	35.73 ^B (1.30)	4.41 ^D (0.26)	1030 ^{C,D} (90)	1.73 ^E (0.07)	41.21 ^F (0.94)	240.6 ^{F,G} (24.9)
	40	1.46 ^B (0.01)	38.47 ^A (0.92)	3.21 ^{E,F} (0.17)	731 ^{F,G} (70)	2.34 ^B (0.04)	47.27 ^C (0.72)	182.8 ^{H,I} (15.7)
Kraft	20	0.99 ^{K,L} (0.02)	30.26 ^E (0.59)	8.58 ^A (3.07)	2030 ^A (869)	1.71 ^E (0.08)	45.07 ^D (0.51)	410.2 ^A (50.8)
	30	1.36 ^D (0.06)	35.44 ^B (0.66)	7.19 ^B (0.68)	1961 ^A (231)	2.36 ^B (0.04)	52.03 ^B (0.40)	307.6 ^C (30.3)
	40	1.57 ^A (0.06)	37.69 ^A (0.88)	5.35 ^C (0.76)	1465 ^B (251)	2.62 ^A (0.20)	57.33 ^A (2.56)	288.5 ^{C,D,E} (51.5)
SS:PS ratio 3:7								
TMP	20	0.86 ^M (0.03)	27.95 ^F (0.23)	5.98 ^C (0.59)	1202 ^C (156)	1.05 ^I (0.02)	30.65 ^{M,N} (0.21)	208.9 ^{G,H} (35.0)
	30	1.03 ^{K,J} (0.01)	27.44 ^F (0.26)	4.10 ^D (0.22)	754 ^{F,G} (65)	1.29 ^G (0.04)	32.74 ^K (0.39)	144.5 ^{I,J} (19.7)
	40	1.28 ^E (0.04)	26.41 ^G (1.42)	2.79 ^F (0.40)	494 ^{H,I} (101)	1.60 ^F (0.07)	34.06 ^{L,J} (0.74)	114.1 ^{J,K} (12.5)
CTMP	20	0.97 ^L (0.03)	26.34 ^G (0.59)	5.57 ^C (0.53)	1100 ^{C,D} (120)	1.01 ^I (0.03)	30.14 ^N (0.23)	199.1 ^H (33.5)
	30	0.96 ^L (0.09)	24.30 ^H (1.32)	3.85 ^{D,E} (0.13)	639 ^{F,G,H} (44)	1.30 ^G (0.04)	30.99 ^M (0.37)	144.3 ^{L,J} (18.2)
	40	1.12 ^{G,H} (0.02)	23.95 ^H (0.87)	2.55 ^F (0.21)	392 ^I (48)	1.64 ^F (0.03)	31.60 ^L (0.37)	103.0 ^K (8.7)
Kraft	20	1.08 ^{I,H} (0.19)	29.91 ^E (0.98)	7.46 ^B (1.99)	1709 ^B (526)	1.15 ^H (0.02)	32.88 ^K (0.37)	358.0 ^B (64.4)
	30	1.15 ^{F,G} (0.03)	31.64 ^D (1.05)	6.24 ^C (1.12)	1514 ^B (320)	1.31 ^G (0.03)	34.24 ^I (0.50)	299.4 ^{C,D} (63.4)
	40	1.24 ^E (0.07)	33.31 ^C (1.67)	4.17 ^D (0.68)	961 ^{D,E} (210)	1.95 ^D (0.05)	42.78 ^E (0.69)	260.7 ^{D,E,F} (30.4)

^a Standard deviations are in brackets, ^b Results based on LSD procedure at $\alpha = 0.05$, means with the same letters in this table are not significantly different.

Increasing the SS:PS ratio from 1:9 to 3:7 produced a significant decrease in tensile strength for all three sludge composites (Table 5.4), with a stronger decrease for CTMP sludge composite. A decrease in the Young modulus with higher SS ratio was observed for all tested formulations. For example, at 20% CTMP sludge proportion, the strain at break was reduced from 8.3% to 5.6%, and when the SS ratio was increased from 1:9 to 3:7, the mechanical energy was reduced from 1960 to 1100 kJ/m². Hence, the binding effect of SS on the CTMP and TMP composites cannot be confirmed. For the Kraft sludge, the higher SS ratio produced less variation in tensile properties compared to the CTMP and TMP WPC. The activated sludge process generates more biofilm containing short sugar chains, which may explain the lower strength produced by the inclusion of CTMP and TMP SS compared to the Kraft SS, which has a longer residence time (i.e., sludge age) because it is treated in an aerated lagoon.

The tenacity of the WPC decreased with increasing sludge proportion for all formulations (Table 5.4). For example, for the TMP sludge, when the sludge proportion was increased from 20 to 40% for the 1:9 SS ratio, the strain at break (ϵ_b) was reduced from 9 to 3% and the rupture energy (W_b) from 2000 to 600 kJ/m². At 20% sludge proportion, the WPC formulation showed similar behavior, but at 40% proportion, the Kraft WPC had significantly higher W_b and ϵ_b .

5.5.3.2 Flexural properties

The composites flexural modulus of elasticity and modulus of rupture increased with increasing sludge proportion for all formulations. When the sludge proportion was increased (from 20 to 40%), the flexural MOE and strength increased regardless of sludge type or SS ratio (Table 5.4). The addition of Kraft fibers to the WPC produced higher MOE and MOR values, thus making them a better candidate for WPC application compared to the TMP and the CTMP sludges. The TMP and CTMP WPC bending properties were similar for several formulations, but the CTMP WPC tended

to have slightly better flexural properties (Table 5.4). The better flexural performance of the Kraft sludge composites compared to that of CTMP and TMP composites can be explained by the interlocking between the fibrillated fiber surface and the polymer as shown in Fig. 5.1c.

The SS content reduced the flexural properties for all tested formulations. When the SS:PS ratio was increased from 1:9 to 3:7, the MOE decreased by 19 to 44% and the flexural strength by 9 to 34%, regardless of sludge type or proportion. For example, for the 40% Kraft sludge composite, when the SS ratio was increased from 1:9 to 3:7 the flexural MOE decreased from 2.62 GPa to 1.95 GPa. For the WPC with 30% CTMP, when the SS ratio was increased from 1:9 to 3:7, the flexural strength dropped from 41 to 31 MPa. Thus, the adhesive properties of the SS did not appear to contribute to the WPC mechanical strength. Further surface chemistry analysis are needed to identify the adhesion mechanisms of the PS and SS in the WPC.

For the TMP and CTMP WPC, the negative impact of increasing SS content on the flexural properties was amplified with increasing fiber proportion. For the TMP composites, when the sludge proportion was increased from 20% to 30 and 40%, the flexural MOE decreased by 19, 20 and 25%, respectively. When the SS ratio was increased for the 20, 30 and 40% proportions, flexural strength was reduced by 14, 25, and 33%, respectively. For the Kraft WPC, increased SS content had a greater effect on the bending strength and stiffness compared to the CTMP and TMP WPC.

Maine (2007) found that the flexural modulus and strength in a first-generation of commercial WPC was in the range of 2 to 4 GPa and 20 to 25 MPa, respectively. Our results show that all formulations met the minimum requirements for strength, but only four formulations met the minimum requirements for rigidity. Increasing the sludge proportion from 40% to 60% in an extrusion process could help meet the minimum requirement for the flexural MOE, but the loss of tenacity should be monitored. Under these conditions, WPC made with HDPE and 40% paper mill

sludge from any process would provide a competitive fiber source as long as the SS content is less than 10%. The Kraft sludge therefore appears to have higher potential for commercial applications.

5.5.3.3 Izod resilience

The impact energy (Table 5.4) is strongly dependent on the sludge type and proportion and the SS ratio. The WPC with Kraft sludge showed the highest impact resistance, followed by WPC made with CTMP and TMP sludge. For example, the 20% sludge-filled composite with an SS ratio of 1:9 achieved 410 J/m for the Kraft WPC compared to 316 J/m and 257 J/m for the CTMP and TMP WPC, respectively. However, the Kraft sludge WPC showed higher standard deviations at up to 35% of the average value. Some plausible explanations for the better performance of the Kraft sludge include longer fibers and higher apparent density which increases fiber-matrix contact and reduces voids where crack initiation occurs. Some Kraft fibers collapsed in the injection molding process (Figure 5.1c). Collapsed fibers take fewer space and may explain the higher density and lower volume of the Kraft WPC compared to the TMP and the CTMP.

Increasing the sludge content from 20 to 40% reduced the rupture energy for all formulations. For the 1:9 ratio, this reduction reduced the rupture energy by 42, 72, and 90% for the TMP, CTMP, and Kraft WPC, respectively. The greater energy drop in the case of the Kraft sludge is not understood, but the 20% Kraft WPC formulation had a much higher toughness compared to the TMP and the CTMP formulations. Increasing the SS ratio further reduced the rupture energy. For the CTMP formulations, when the SS ratio was increased from 1:9 to 3:7, the reduction in the impact energy ranged from 60 to 80%. The TMP and Kraft WPC were less affected by the SS content, with 20 and 10% decrease in rupture energy, respectively.

5.5.3.4 Thickness swelling (TS) and water absorption (WA)

Figure 5.2 shows the change in thickness swell (TS) and water absorption (WA) with immersion time for the WPC with 40% sludge content and SS:PS ratio of 3:7. The TMP and CTMP WPC swelled more and absorbed more water compared to the Kraft WPC. For all tested formulations, both TS and WA tended to increase steadily from zero up to 30 days, followed by a plateau or a slow increase up to 90 days. Nevertheless, the total increase in thickness swell and water uptake for all formulations was well below 5% and 3%, respectively (Table 5.5).

Tableau 5.5 Résultat d'immersion après 90 jours pour les formulations étudiées^a.

Table 5.5 Water immersion test results after 90 days for all tested conditions^a.

Process	Proportion	<u>WA_{90days}</u>		<u>TS_{90days}</u>	
		Ratio 1:9	Ratio 3:7	Ratio 1:9	Ratio 3:7
TMP	20	0.68% ^{F,G}	0.60% ^{F,G}	0.86% ^{C,E,F,D}	1.00% ^{E,B,C,D}
	30	1.29% ^{D,E,F}	1.69% ^{D,E}	1.11% ^B	1.36% ^B
	40	3.28% ^B	3.97% ^A	2.29% ^A	2.35% ^A
CTMP	20	0.88% ^{E,F,G}	0.88% ^{D,E}	0.75% ^{D,E,F,G}	0.54% ^{F,G}
	30	1.42% ^{C,D}	1.69% ^C	1.18% ^{B,C}	1.00% ^{B,C,D,E}
	40	3.94% ^A	3.57% ^A	2.43% ^A	2.40% ^A
Kraft	20	N/A	0.66% ^G	N/A	0.47% ^G
	30	N/A	1.00% ^{E,F,G}	N/A	0.72% ^{E,F,G}
	40	N/A	1.44% ^{C,D,E}	N/A	1.11% ^{B,C,D}

^a Results based on LSD procedure at $\alpha = 0.05$, means with the same letters in this table are not significantly different.

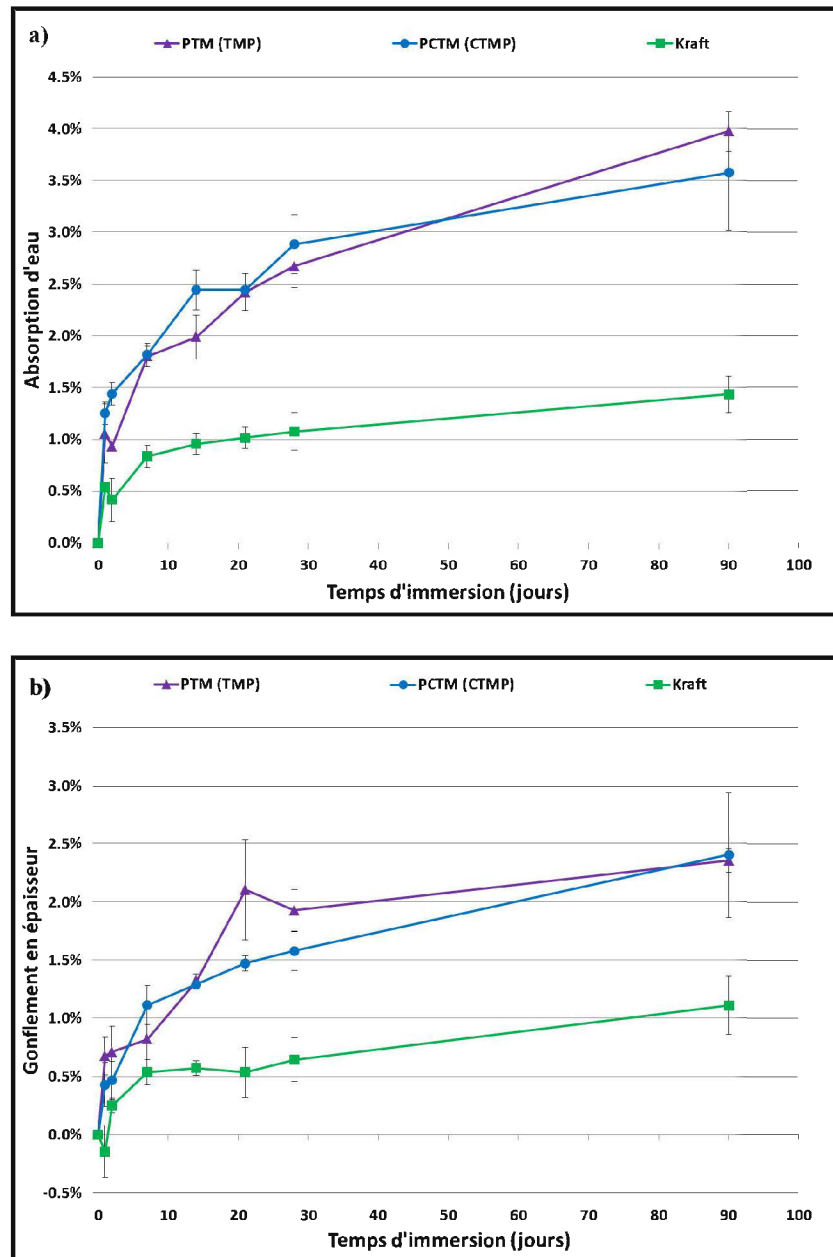


Figure 5.2 Absorption d'eau (a) et gonflement en épaisseur (b) pour les CBP contenant 40 % de boues au ratio BS:BP de 3:7.

Figure 5.2 Water absorption (a) and thickness swelling (b) as a function of the time in days for the WPC with an SS:PS ratio of 3:7.

Table 5.4 presents the TS and WA after three months (90 days) of immersion for the TMP, CTMP, and Kraft WPC. As the sludge proportion increased, the weight and thickness gain increased for all formulations. These results were expected, due to the hydrophilic character of the fibers in the sludge. The difference in the TS and WA between the WPC made with 1:9 and 3:7 SS:PS ratios was not statistically significant (Tables 5.3 and 5.5). A comparison of the three sludge types shows that the TMP and CTMP WPC had similar TS and WA for both conditions (Table 5.5). The Kraft WPC has significantly lower TS and WS. Soucy (2007) also observed lower WS and TS for Kraft pulp fibers compared to CTMP and TMP fibers, even though the particle size distribution for the Kraft pulp was larger compared to the two other fiber sources. The higher compatibility of the MAPE coupling agent and the Kraft pulp due to its higher oxygen content at the surface, described by Bouafif *et al.* (2008), could explain the lower water absorption of the Kraft WPC.

5.5.4 Effect of chemical composition on physical and mechanical properties

Table 5.6 presents the correlation coefficients between the WPC physical and mechanical properties and the chemical composition of the sludge fibers. Most of the correlations were highly significant. Significant correlations were found between the cellulose content and all physical and mechanical properties, except for impact energy. This result is due to the variation in total cellulose content across WPC due to variations in sludge proportion and to differences in chemical composition between the different sludge types used in this study. Cellulose content is known to have a positive impact on the mechanical and physical properties of WPC. At constant fiber content, all mechanical properties improved significantly with increasing cellulose content in the WPC, with the exception of a few conditions where the effect of cellulose content did not appear to be significant. However, the cellulose content showed mainly positive correlations with tensile strength and flexural strength and

elasticity, thus supporting the potential role of PS as reinforcing fibers in WPC application.

Tableau 5.6 Coefficients de corrélation entre les propriétés des CBP et la composition chimique des boues.

Table 5.6 Correlation coefficients between WPC and sludge chemical composition.

	Extractives	Lignin	Cellulose	Nitrate	Ash
E	0.09 ^{NS}	0.48 ^{**}	0.62 ^{**}	0.14 ^{NS}	0.52 ^{**}
Rm	-0.20 ^{**}	-0.10 ^{NS}	0.44 ^{**}	0.15 [*]	0.48 ^{**}
ϵ_b	-0.36 ^{**}	-0.70 ^{**}	-0.50 ^{**}	-0.14 ^{NS}	-0.20 [*]
W _b	-0.41 ^{**}	-0.63 ^{**}	-0.38 ^{**}	-0.10 ^{NS}	-0.10 ^{NS}
MOE	0.02 ^{NS}	0.47 ^{**}	0.80 ^{**}	-0.11 ^{NS}	0.62 ^{**}
MOR	-0.14 ^{NS}	0.12 ^{NS}	0.55 ^{**}	-0.38 ^{**}	0.59 ^{**}
IE	-0.54 ^{**}	-0.56 ^{**}	-0.32 ^{**}	-0.73 ^{**}	0.29 ^{**}
WA _{90days}	0.38 ^{**}	0.84 ^{**}	-0.60 ^{**}	0.59 ^{**}	0.09 ^{NS}
TS _{90days}	0.21 ^{NS}	-0.62 ^{**}	-0.59 ^{**}	0.25 ^{NS}	-0.28 [*]

^{**} Statistically significant at 0.01 probability level, ^{*} Statistically significant at 0.05 probability level, ^{NS} not statistically significant at 0.05 probability level.

The correlation between lignin content and WPC mechanical properties was moderate, negative, or non-significant (Table 5.6). The non-significant and negative correlations could be explained by the fact that lignin at the fiber surface inhibits the esterification reaction, as reported by Bouafif *et al.* (2008). The moderate positive correlations found between lignin content and some mechanical properties were not due to a beneficial impact of lignin on the mechanical properties of the WPC, but instead to the reinforcing effect of increasing fiber content. At constant fiber proportion, the lignin content appeared to have significant negative impact on all the mechanical properties. The only two exceptions, where the amount of lignin in the WPC did not appear to be significant, were for the W_b and ϵ_b at the 40% proportion. One possible explanation for these exceptions is the interference between the lignin

and nitrate contents in the analysis, as reported by Nadji *et al.* (2010). In the present study, the nitrate content in the SS has a clear negative effect on all investigated WPC properties (Tables 5.2, 5.3, and 5.4).

Surprisingly, the ash content was positively correlated with tensile and flexural strength and elasticity (Table 5.6). This result is contradictory to what has been reported for MDF panels, where ash content showed a negative impact on strength properties (Migneault *et al.*, 2011a). Thus, the sludge proportion in WPC was not limited by the ash content. At constant fiber proportion, the ash content had a significant positive impact on all mechanical properties. The ash found in sludge generally contains inorganic matter, which may play a similar role to that of mineral fillers used in the plastic industry.

The correlation between nitrogen content and physical properties was negative and highly significant (Table 5.6). The highest significant correlation (-0.73) was found for impact energy. Because nitrogen is present in the SS, this result confirms that SS did not act as a binder, contrary to expectation. The extractives content correlation coefficient was moderate to high, with a positive effect on the water absorption test. The fiber proportion in the WPC might explain this correlation, because extractives may be volatile, soluble, leachable, and present in low concentration in chemical pulp and sludge (Table 5.2). However, we observed a negative correlation coefficient of 0.36 and 0.41 for ϵ_b and W_b , respectively. This concurs with Bouafif *et al.* (2009), who obtained lower elongation and energy at break in WPC made with bark and white cedar fibers due to high concentrations of extractives at the surface compared to black spruce and jack pine fibers. At constant fiber proportion, the extractives content appeared to either negatively affect all mechanical properties or to be statistically non-significant.

The chemical pulping process results in cellulose fibers with better integrity and thus a higher reinforcement. In addition, the high cellulose content on the surface of

chemical pulp resulted in a better affinity with MAPE. Those two explanations also applied in the present study, because sludge is composed of fibers rejected in the papermaking process.

The reinforcing effect of adding MAPE to increase the affinity in WPC is well described by Bouafif *et al.* (2008). Because PS has higher fiber content compared to SS, better mechanical properties is expected in WPC having higher PS content.

The negative impact of SS content on WPC properties has been observed for all experiments. A reduction of surface reaction between sludge and HDPE with increasing SS content is suspected. The hydrophilic nature of microorganisms may interfere between sludge fibers and MAPE, and 2) some by-products such as low molecular weight sugars found in the SS may inhibit the adhesion between the fibers and the polymeric matrix.

5.5.5 Practical implications

We observed increased stiffness, water swelling, and water absorption with increasing sludge content, but reduced impact energy and elongation at break, similar to the behavior of traditional wood flour filled HDPE WPC in the same range of loading (20 to 40% fiber proportion). Paper mill sludge WPC allows retaining much higher ash content compared to other traditional wood products such as MDF panels, which appear to have an ash content threshold at from 5 to 8% before the mechanical properties begin decreasing considerably. Therefore, it may be possible to use not only dewatered sludge but also deinking sludge and incinerated sludge as fiber sources or fillers for WPC. Incinerated sludge may redress the problem of the high energy consumption required to dry the sludge.

Recycling WPC made from paper mill sludge may become difficult, because the HDPE cannot be well separated after processing. Sludge is compostable, and an emerging generation of new compostable polymers on the market, such as polylactic

acid polymer, polyhydroxybutyrate-valerate, and some aliphatic/aromatic copolyesters, could potentially replace HDPE. Adding sludge could be a way to address market entry problems due to the high cost of these new polymers compared to cheaper polyolefins such as HDPE. The compatibility between the new polymers and paper mill sludge needs to be determined, along with their processing ability.

5.6 Conclusion

Paper mill sludge has been proposed as a raw material alternative to wood flour in WPC manufacturing. Our results revealed that Kraft sludge contained higher cellulosic content and longer fibers, and would be the most suitable candidate for producing better composite properties compared to sludge produced by chemithermomechanical pulping and thermomechanical pulping. Increasing the sludge proportion improved the composite strength, but also increased the water sorption and thickness swelling for the three tested processes. The results confirmed the role of primary sludge as reinforcing fibers for WPC application. The secondary sludge content had a negative impact on the physical and mechanical properties of the composites.

5.7 Acknowledgements

The authors are grateful for financial support by the Canada Research Chairs Program, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Le Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec (FQRNT), and FPInnovations. The authors would also like to thank the three pulp mills for providing the materials (White Birch Division of Stradacona in Quebec City, Lac-Saint-Jean Abitibi-Bowater in Dolbeau-Mistassini, and SFK Pulp in St-Félicien).

CHAPITRE VI

EFFETS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE DES RÉSIDUS PAPETIERS SUR LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES FAITS DE POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ (PEHD) – CHEMICAL COMPOSITION AND SURFACE PROPERTIES OF PAPER MILL SLUDGE AND THEIR IMPACTS ON HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) COMPOSITES³

6.1 Résumé

Une étude comparative a été faite à partir de résidus papetiers dans le but de mieux comprendre le rôle des boues primaires (BP) et des boues secondaires (BS) dans le développement des propriétés des composites bois-polymère (CBP) faits d'une matrice de polyéthylène haute densité (PEHD). Les boues choisies proviennent de trois procédés de mise en pâte différents, soit une usine de pâte thermomécanique (PTM), une usine de pâte chimico-thermomécanique (PCTM) et une usine de pâte kraft. Les CBP ont été fabriqués selon deux ratios BP:BS (9:1 et 7:3) à des proportions de 20, 30 et 40 % dans le PEHD. Les boues ont été caractérisées selon les méthodes conventionnelles et par spectroscopie infrarouge. Les spectres FTIR ont permis de caractériser la source des matières inorganiques présentes dans les boues. Les résultats montrent que les propriétés des CBP s'expliquent par la composition

³ Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). Chemical composition and surface properties of paper mill sludge and their impacts on High Density Polyethylene (HDPE) composites. Article soumis à *Journal of Wood Chemistry and Technology*.

chimique des boues, peu importe la provenance et les ratios de boues primaires et secondaires. La présence de cellulose et de matières inorganiques améliore la résistance et la rigidité des CBP, autant en flexion qu'en traction. La concentration en azote, même si elle est présente en faible quantité, fut le facteur dominant pour expliquer la diminution de ténacité.

6.2 Abstract

A comparative study was conducted using paper mill sludge from three different pulping processes at two primary sludge (PS) to secondary sludge (SS) ratios to better understand the role of PS and SS in the development of wood/high density polyethylene (HDPE) composite properties. Sludge samples from a thermomechanical (TMP), chemico-thermomechanical (CTMP), and Kraft pulping process were used at three proportions (20, 30, and 40%) to produce different composites. Pulp and combined sludge samples were characterized by conventional chemical analysis and FTIR spectroscopy. FTIR spectroscopy allowed characterizing the inorganic content in the sludge. Results showed that the variation in composite properties according to sludge type could be explained by the chemical composition, regardless of pulping process or SS ratio. Ash and cellulose content were the dominant factors in explaining the composite mechanical properties, and nitrogen content, although low, was the dominant factor in explaining composite toughness.

6.3 Introduction

Paper mill wastewater must be treated before being released into the environment. Sludge is the residual solid generated by wastewater treatment. It is usually disposed of by burning or landfill (Beauchamp *et al.*, 2002). An initial physical treatment is generally applied to settle part of the suspended solid in a decantation basin, producing a solid residue called primary sludge (PS). The remaining wastewater often needs biological or secondary treatment to meet the regulations for oxygen demand

(OD) and maximum suspended solid concentration. The biosolids obtained from the secondary treatment are referred to as secondary sludge (SS). SS and PS typically have over 95% moisture content (Chen *et al.*, 2002). SS is difficult to dewater and dry because a large proportion of the water content is trapped within the living cells, such that the bulk volume tends to jellify (Mabee, 2001; Mahmood et Elliott, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2003). SS dewatering depends mainly on the distribution pattern of the proteins in the sludge flocs as well as the amount of polymeric materials on the biofilm surface (Yu *et al.*, 2008). In Quebec, landfilling requires a minimum solids content of 25% (MDDEP, 2008). Accordingly, PS and SS are usually mixed together for dewatering. Dewatering should achieve maximum dryness in order to minimize the operating costs of sludge incineration. Recent technologies such as the KDS MicronexTM (Alternative Green Energy Systems, Inc.) can reduce the sludge moisture content to 20%, with lower energy cost compared to conventional drying processes, enabling the production of wood-plastic composite (WPC) pellets (Krigstin et Sain, 2005).

The main components of wood are cellulose (45-50%), hemicelluloses (20-25%), and lignin (20-30%) (Stokke et Gardner, 2003). Cellulose is a linear polymer of anhydro-D-glucose connected by β -(1 \rightarrow 4) bonds with polymerization degree greater than 10,000 in wood, but generally lower at 600-1500 in most pulps (Smook, 2002). The term β -(1 \rightarrow 4) refers to the glycosidic bond: the β indicates that the O-H group is attached at the upper position of the first carbon atom of the anhydro-D-glucose chain, and the term (1 \rightarrow 4) refers to the anomeric position of the carbon atom in the glycan chain where the units are linked (Biermann, 1996). The structure of wood cellulose is about 50 to 70% crystalline, which forms the backbone structure of the wood fibers. At the nanometric scale, the maximum resistance of cellulose is 1700 GPa (Biermann, 1996). Hemicelluloses, which make up the remaining carbohydrate fraction in wood, are amorphous polymers with lower polymerization degree compared to cellulose.

Lignin is a complex hydrophobic polymer consisting of phenylpropane units. It has an amorphous three-dimensional structure with high molecular weight (Biermann, 1996). Lignin is considered a wood binder that holds the fibers together (Smook, 2002). Lignin obtained from pulp and paper effluent is used mainly as surfactant or binder (Davenport, 2007). Although lignin content improves WPC dimensional stability in water (Fabiya et McDonald, 2013), it reduces the stiffness (Fabiya et McDonald, 2013; Chang *et al.*, 2009; Shebani *et al.*, 2009).

In addition to the main components, wood contains extractives such as other short-chain sugars, terpene compounds, resinic fatty acids, and inorganic matter (termed ash content). Even in low concentrations, these substances may affect WPC properties. For example, Bouafif *et al.* (2009) investigated the effect of fiber type on the tensile properties of HDPE-filled WPCs. They obtained lower elongation and energy at break with bark fibers and white cedar wood particles due to high extractive concentrations at the surface compared to black spruce and jack pine fibers. Stokke and Gardner (2003) also explained the strong contribution of extractives to surface chemistry by their tendency to concentrate at the wood surface when the wood is dried. Prior to pulping, the bark is removed along with a portion of the volatile organic compounds in the extractives when the wood chips are air-dried (Smook, 2002). The non-volatile compounds remain on the surface and react with environmental factors such as heat, light, and oxygen. These reactions may contribute to better adhesion to the thermoplastic matrix by decreasing the surface tension as well as the wood's polarity (Stokke et Gardner, 2003). The ash in wood contains inorganic matter, with properties similar to those of fillers used in the plastic and pulp and paper industries. WPCs can tolerate higher ash concentrations compared to other wood products such as paperboard and medium-density fiberboard (MDF) (Migneault *et al.*, 2011a, 2014).

The mechanical and chemical treatments of wood chips in pulping processes modify fiber properties. The thermomechanical process (TMP) combines steam and low refining pressure to better preserve fiber integrity compared to ground wood flour. At 120 to 130°C, lignin is sufficiently softened to facilitate fiber separation (Smook, 2002). In addition to TMP, certain chemicals can be added to further decrease the mechanical strength in order to separate the wood fibers. For example, in the chemico-thermomechanical process (CTMP), the lignin at the surface of wood chips is attacked by sulfite for 15 to 120 minutes prior to refining. Consequently, the pulp requires less refining energy and has higher cellulose and hemicellulose contents compared to TMP pulp (Biermann, 1996; Garceau, 1989). Kraft pulp is produced by a chemical process in which approximately 80% of the lignin, 50% of the hemicellulose, and 10% of the cellulose are leached out by treating with caustic soda at 170°C for about two hours (Smook, 2002). The resins, fatty acids, and inorganic matter are also removed as the wood chips are cooked (Biermann, 1996). Kraft pulp therefore has low process yield and is rich in cellulose, with low residual lignin and hemicellulose contents. By definition, PS consists of the particles that are too small to be recovered from the pulping process in papermaking. Hence, PS and pulp have similar chemical composition. In addition to the woody material, several chemicals are added during pulping and papermaking, and these chemicals are liable to end up in the treatment water and sludge (Chen *et al.*, 2002).

PS has been demonstrated a good source of reinforcing fibers for MDF panels due to its high fiber content, including bark and lignin, whereas SS is more useful as an adhesive or a co-adhesive due to its high carbohydrate and protein contents (Migneault *et al.*, 2014; Zerhouni *et al.*, 2012). Other paper mill additives found in PS and SS, such as clay and calcium carbonate, are currently used as filler in the plastics industry, and would be suitable for traditional plastics processing. More recently, natural fibers such as wood, cellulose, jute, and bamboo have been investigated for their low price, low density, high stiffness, and low abrasion during processing

compared to traditional mineral fillers (Qiao *et al.*, 2004). Other studies have investigated the potential of PS as a fiber source for MDF (Migneault *et al.*, 2010b, 2011a; Davis *et al.*, 2003; Geng *et al.*, 2006, 2007a, 2007b), particleboard (Taramian *et al.*, 2007), and paperboard (Krigstin et Sain, 2005; Ochoa de Alda, 2008; Zerhouni, 2010). Results showed that PS and combined PS and SS were more suitable for wood composites compared to deinking sludge due to their lower ash contamination. Our previous study (Soucy *et al.*, 2014) demonstrated that ash content has greater benefits for WPC panels than traditional wood panels.

Several studies have highlighted the potential of SS, bacteria, and biofilm as binder and co-binder in material fabrication (Migneault *et al.*, 2011a; Zerhouni *et al.*, 2012; Vu *et al.*, 2009; Haag *et al.*, 2006; Xing *et al.*, 2012). Vu *et al.* (2009) described the molecular structure of a few extracellular polysaccharides (EPS) found in the biofilm of some microorganism structures, showing that alphaproteobacteria produce polymeric celluloses with β -(1 \rightarrow 4) bonds such as those found in woody cellulose. Haag *et al.* (2006) showed that EPS-derived adhesives, which do not contain volatile compounds, form sufficiently strong bonds at low and moderate relative humidity (RH) to achieve shear strengths comparable to those for commercial PVA-based adhesives. The volatile compounds in the sludge responsible for the disagreeable odors are mostly nitrogen-based, such as amines, ammonia, indole, and skatole, or sulfur-based, such as hydrogen sulfide, mercaptan, and several organic sulfides (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Zerhouni *et al.* (2012) obtained higher internal bond strength from handsheets made with higher SS/PS ratio and dried at 180°C. The higher bond strength was attributed to more hydrogen bonds within the handsheets under these conditions. Recently, Xing *et al.* (2012) and Migneault *et al.* (2011a) produced particleboard and MDF panels with secondary sludge and urea-formaldehyde resins. All their tested formulations met most ANSI standards, and formaldehyde emissions were significantly reduced.

A major difference between SS and PS is that SS contains proteins produced by microorganisms. Migneault (2011) applied the Kjeldahl method to quantify SS protein content by multiplying the nitrogen content by 6.25%. The lignin content was overestimated in the sludge characterization because the standard method for measuring lignin is designed for paper products.

Our previous study (Soucy *et al.*, 2014) showed correlations between WPC properties and the chemical composition of sludge, regardless of origin. Sludge differs from wood in terms of both its nature and chemical composition. Examining sludge surface properties would therefore advance the understanding of their impact on WPC physical and mechanical properties. The objectives of this study were therefore to characterize the sludge and composite surface properties using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and to assess the effect of sludge surface chemistry on selected mechanical and physical properties of HDPE-filled composites.

6.4 Materials and Methods

Raw material was obtained from three paper mills in Quebec (Canada) that use three different pulping processes. TMP sludge was sampled from the White Birch Stadacona mill in Quebec City, CTMP sludge from the Lac-Saint-Jean Abitibi-Bowater mill in Dolbeau-Mistassini, and Kraft sludge from the SKF Pulp Fund mill in St-Félicien. Pulps samples were collected from each mill finishing stage. The experimental design included a total of 18 WPC formulations. Two SS:PS ratios (1:9 and 3:7) and three sludge proportions (20, 30, and 40%) were used to produce WPCs with sludge from each pulp mill. The three mills process mainly North American black spruce (*Picea Mariana*) chips.

SS and PS sludges were mixed at two ratios (1:9, 3:7) and preheated at 750 kPa for 90 seconds and then ground using an Andritz single disk refiner at 2000 rpm in the FPInnovations pilot plant in Quebec City (Canada). The remaining moisture content

was reduced to 5 to 15% moisture content using a flash tube dryer and then dried to 1 to 3% moisture content in a rotary dryer.

Cellulose content was determined by Kürschner and Hoffer's nitric acid method (Browning, 1967). Solvent extractives content and total Klason lignin content were measured according to Tappi Standard T204 and T222, respectively. Nitrogen content was determined using a Perkin Elmer Series II CHNS/O 2400 analyzer according to Standard Methods (1985). Ash content was determined after combustion at 525°C according to Tappi Standard T211.

The WPC formulations (Table 6.1) were produced according to a factorial experimental plan with the following factors: mill pulping process (TMP, CTMP, Kraft), sludge proportion (20%, 30%, 40%), and SS:PS ratio (1:9, 3:7), for a total of 18 different formulations. The composites were prepared in two stages: compounding for pelletizing followed by injection molding. A counter-rotating conical twin-screw extruder (Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7 with Rheomex OS extruding module) was used to compound the fibers for HDPE composites (SCLAIR®2907, Nova Chemicals). The screws were 30 mm in diameter at the large end and 340 mm long, and the die were 3-mm diameter in diameter. Screw speed was 30 rpm and barrel and die temperature was 155°C. These processing parameters were optimized experimentally for good fiber dispersion without fiber thermal degradation. The extrudate was cooled in a water bath and ground into 3-mm-long pellets. Pellets were mixed with 3% of maleated polyethylene (MAPE, Fusabond 226DE, DuPont). Samples were molded into specimens for tensile, bending, and impact testing with an Arburg 370A (600 kN) injection unit. Injection molding parameters were 30°C mold temperature, 160 MPa injection pressure, 1.6 s injection time, 70 MPa holding pressure, 9 s holding time, 180°C barrel and nozzle temperature, and 17 s cooling time. These processing parameters were selected to fill the molds with minimal thermal degradation. All specimens were 3.18 mm thick. Bending and impact

specimens were 12.7 mm wide. Bending and impact specimens were 127 mm and 63.5 mm long, respectively.

All samples were conditioned for at least 48 hours at 20°C and 65% relative humidity prior to testing. Three-point bending properties were measured according to ASTM D 790 standard with a span-to-depth ratio of 16:1 and at a speed of 1.4 mm/min. Tensile properties were measured according to ASTM D638 standard for Type I specimens and at a speed of 5 mm/min. Un-notched impact resistance was measured according to ASTM D4812. Bending, tensile, and impact tests were repeated ten times. Water uptake and thickness swell (TS) of water-soaked samples were measured according to ASTM D1037. Composite tensile ruptured surfaces were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) using an S-3500N variable pressure vacuum scanning electron microscope (Hitachi) combined with a Link ISIS Series 300EDS analytical system (Oxford Instruments).

Pulp, PS and SS surfaces were analyzed with diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT-FTIR) using a Tensor 27 FT-IR system (BrukerOptics, Germany) equipped with a deuterated triglycine sulfate detector. The spectral curve for each sample was collected from 128 scans in the 400-4000 cm^{-1} region using KBr as reference material at 1% by weight. WPC surfaces were analyzed with universal attenuated total reflectance (UATR) using a Spectrum 400 spectrometer (Perkin Elmer) equipped with a triglycine sulfate detector (MIR-TGS). The spectral curve for each sample was collected from 32 scans in the 525-4000 cm^{-1} region using 1% KBr as reference material. Spectral data were analyzed with OMNIC software (version 8.2.0.387, Thermo Fisher Scientific Inc. ©).

Tableau 6.1 Formulation des CBP du dispositif expérimental.**Table 6.1** WPC formulation used in the experimental design.

Sludge source	Sludge ratio (SS:PS)	Sludge content (%)	HDPE content (%)	MAPE content (%)
TMP	1:9	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3
	3:7	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3
CTMP	1:9	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3
	3:7	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3
Kraft	1:9	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3
	3:7	20	77	3
		30	67	3
		40	57	3

6.5 Results and discussion

6.5.1 Chemical composition

The TMP pulp shows similar composition to that of softwood, whereas the CTMP pulp shows higher cellulose and lignin contents due to the chemical reactions that attack the hemicellulose (Table 6.2). The chemical reactions in the Kraft process remove most of the lignin from the pulp. The cellulose content is lower in PS and even lower in SS for all three pulping processes, because sludge consists of pulp rejects, and secondary treatment is required to digest the remaining cellulose in the

water. Because bark contains higher lignin and extractives contents, sludge from all three pulping processes would have lower cellulose content. SS from all three pulping processes contains higher lignin content compared to PS and pulp. As previously reported (Soucy *et al.*, 2014), lignin content may be overestimated due to the presence of nitrogen and protein in SS. Biological activity may also produce substrates such as fat and short-chain sugars, which may lixiviate in water, thereby complicating the interpretation of the SS chemical composition. For all pulping processes, the ash content is higher in PS than in SS and pulp. Ash consists mainly of small inorganic particles that are not recovered in the pulping process, and their high density allows them to settle easily in a primary clarifier.

Table 6.3 presents an overview of the dominant FTIR peaks observed in the lignocellulosic material in reference to the components presented in Table 6.2. The peak observed around 1730 cm^{-1} caused by the stretching vibration of the carboxyl group (C=O) may represent wood pitch, resin fatty acid, or other fatty acids present in the wood. Thus, the absorption in this region may indicate the extractives content within the pulp and sludge. Long-chain molecules such as cellulose and lignin present several peaks. The aromatic ring in the phenolic group of the lignin providing C=C stretching around 1510 and 1610 cm^{-1} allows distinguishing between lignin and cellulose. Nitrogen is insufficient to feature in the characteristic peaks of woody material. However, nitrogen can be identified from the presence of other characteristic peaks in the sludge. Ash is a combination of several inorganic materials producing metal-oxide characteristic peaks that differs from organic materials.

Tableau 6.2 Composition chimique des boues provenant des procédés PTM, PCTM et kraft^a.

Table 6.2 Chemical composition of sludge samples from three pulping processes (TMP, CTM and Kraft)^a.

Pulping process	TMP			CTMP			KRAFT		
	Pulp	PS:SS Ratio 1:9	PS:SS Ratio 3:7	Pulp	PS:SS Ratio 1:9	PS:SS Ratio 3:7	Pulp	PS:SS Ratio 1:9	PS:SS Ratio 3:7
Ash test (%)	0.3	18.84	17.32	5.2	28.98	26.54	0.3	48.32	46.76
Cellulose (%)	49.7	34.82	31.46	52.7	42.8	39.2	87.9	39.15	34.65
Lignin (%)	25.3	26.26	31.58	29.9	25.34	30.82	0	21.91	25.13
Extractives (%)	7.3	16.1	17.3	4.6	2.78	2.54	3.4	1.15	2.65
Nitrogen (%)	0.1	1.22	2.66	0.1	0.72	1.76	0	0.22	0.46

^a Pulp from Migneault *et al.* (2011a), Value on PS:SS ratio calculated from proportion.

Tableau 6.3 Pics fréquemment observés dans la matière lignocellulosique.**Table 6.3** Commonly observed peak in lingo-cellulosic material.

Region (cm ⁻¹)	Description	Composition (Table 6.1)
3350	O-H stretching	Cellulose, lignin, extractives ^{a,b,c,d,e,f}
2900	C-H stretching	Cellulose, lignin, extractives ^{a,b,c,d,f}
1730	C=O stretching	Extractives, cellulose ^{a,c,d,f}
1650	C=C stretching, O-H absorption, C-O conjugated	Cellulose, lignin ^{d,f}
1610	C=C aromatic stretching band	Lignin ^{a,b,d,f,g}
1510	C=C aromatic ring	Lignin ^{a,b,c,d,f,g}
1455	C-H asymmetric deformation	Lignin, cellulose, extractives ^{a,b,c,d,e,f}
1430	C-O-H in plane bending	Cellulose, lignin, extractives ^{a,d,e}
1370	C-H symmetrical bending	Cellulose, lignin ^{a,c,d,e,g}
1100-1300	C-O stretching	Cellulose, lignin ^{a,b,c,e,f,g}
1000-1275	C-H in plane bending	Cellulose, lignin ^{a,d,g,h}
600-1000	C-H out of plane bending	Cellulose, lignin ^{a,b,c,d,e}

^a Bouafif *et al.* (2008); ^b Lisperguer *et al.* (2009); ^c Mohebbi (2005); ^d Pandey et Pitman (2003); ^e Darwish *et al.* (2013); ^f Stuart (2004); ^g Szymanska-Chargot et Zdunek (2013); ^h Rutherford *et al.* (2013).

6.5.2 Pulp surface characterization

Figures 6.1-6.3 present the FTIR spectral curves for pulp and sludge for the two primary to secondary ratios studied (SS:PS = 1:9 and 3:7) for the three pulping processes (TMP, CTMP, and Kraft). In the fingerprint region from 600 cm⁻¹ to 1600 cm⁻¹, TMP pulp shows characteristic peaks at 616, 809, 898, 1060, 1111, 1159, 1268, 1318, 1371, 1427, 1454, and 1510 cm⁻¹. This spectral curve shows a good fit with the absorbance peaks presented in Table 3. The 1510 cm⁻¹ absorbance peak is due to the phenolic aromatic ring (C=C vibration) in the lignin (Bouafif *et al.*, 2008; Lisperguer *et al.*, 2009). The absorbance peaks around 1454 cm⁻¹, 1427 cm⁻¹, 1371 cm⁻¹, and 1318 cm⁻¹ are associated with methylene deformation as well as methyl asymmetric and symmetric vibrations within the cellulose (Bouafif *et al.* 2008; Szymanska-Chargot et Zdunek, 2013). The peak at 1371 cm⁻¹ could also be due to the bending vibration of O-H bonds within the lignin (Lisperguer *et al.*, 2009). The

peak at 1268 cm^{-1} reflects C-O stretching within the cellulose or hemicellulose. The glycosidic bonds (O-C-O) in cellulose are observed at 1159 cm^{-1} (Szymanska-Chargot et Zdunek, 2013). The absorbance peaks around 1111 and 1060 cm^{-1} are due to C-O or C-C stretching, possibly in cellulose, hemicellulose, or lignin (1111 cm^{-1} only) (Lisperguer *et al.*, 2009; Stuart, 2004; Szymanska-Chargot et Zdunek, 2013). The absorbance peak observed at 898 cm^{-1} may reflect C-H out-of-plane deformation in lignin or C1-H bending in cellulose (Bouafif *et al.*, 2008; Lisperguer *et al.*, 2009; Stuart, 2004; Szymanska-Chargot et Zdunek, 2013). C-O-C stretching and C=O deformation are observed in the TMP pulp at 809 and 616 cm^{-1} , respectively (Szymanska-Chargot et Zdunek, 2013).

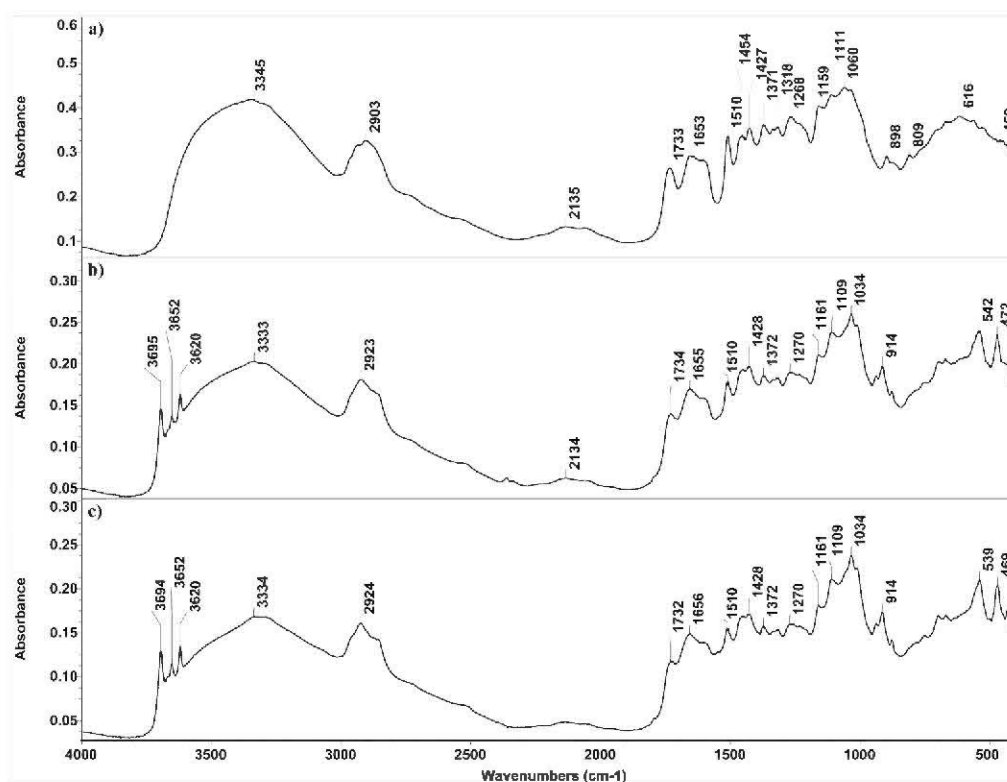


Figure 6.1 Spectre FTIR de la pâte et des boues PTM.

Figure 6.1 FTIR Spectra of TMP pulp and sludge.

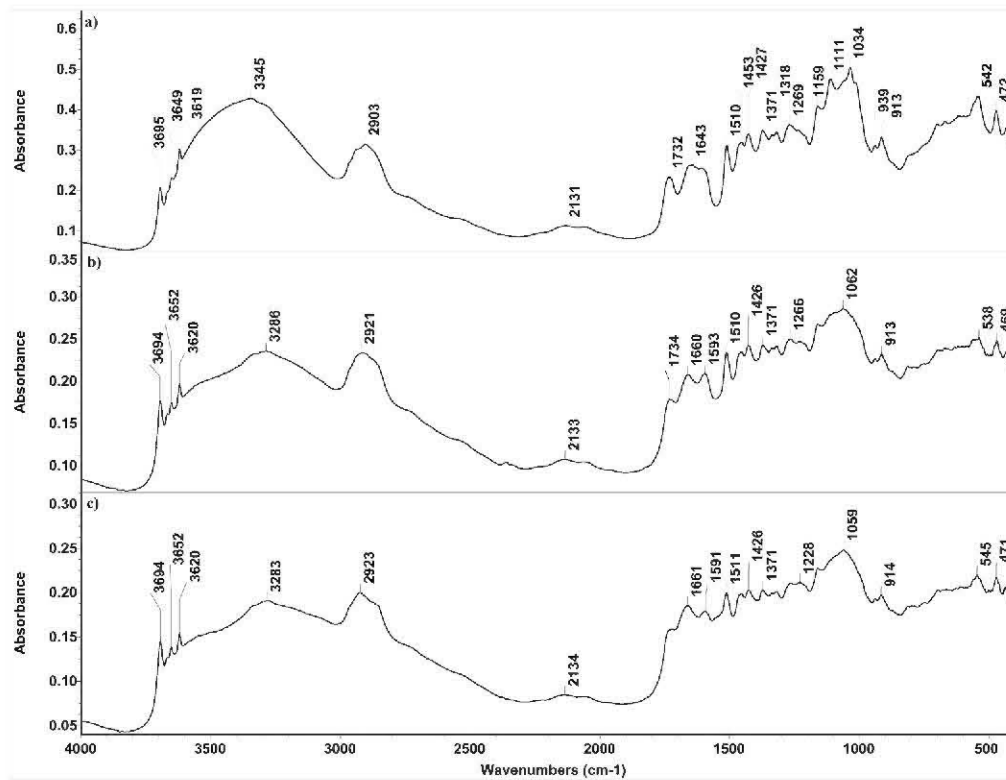


Figure 6.2 Spectre FTIR de la pâte et des boues PCTM.

Figure 6.2 FTIR Spectra of CTMP pulp and sludge.

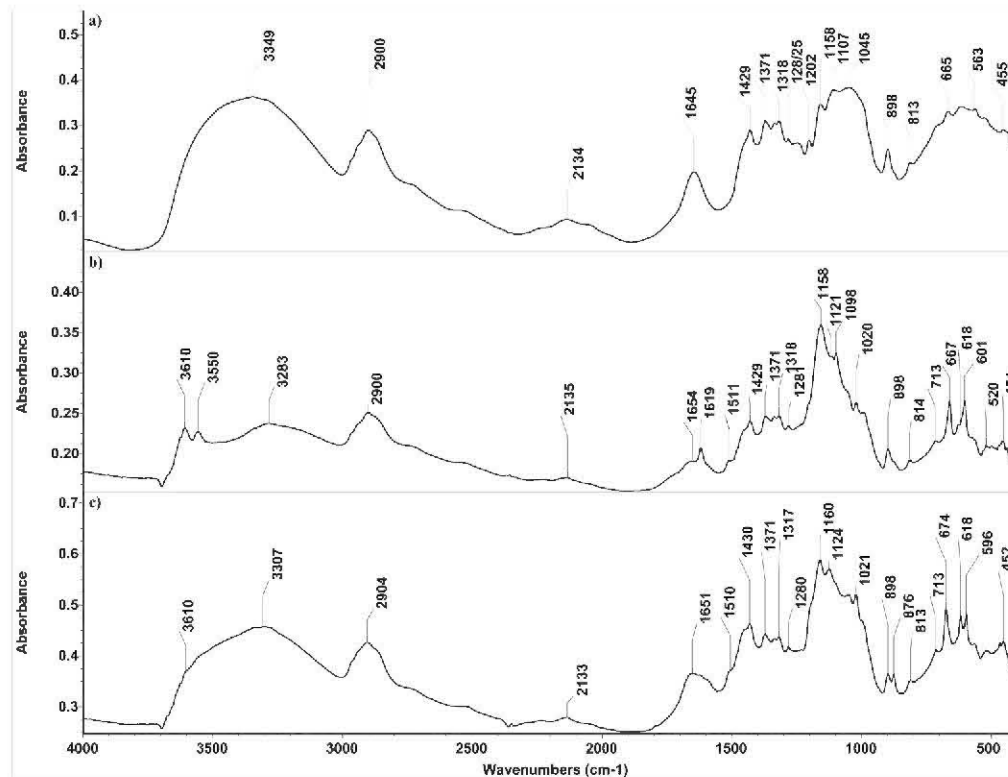


Figure 6.3 Spectre FTIR de la pâte et des boues kraft.

Figure 6.3 FTIR Spectra of Kraft pulp and sludge.

As mentioned above, because TMP uses only mechanical and thermal energy to produce paper, the fibers would be expected to retain similar chemical composition to that of wood. Some thermal degradation of wood fibers may occur during cooking, which can be observed in the broad peak around 2130-2135 cm^{-1} . All three pulps show a small, broad peak in this region because CTMP and Kraft processing also require heat to produce paper. The thermal degradation of woody compounds observed in the FTIR spectra is explained by C=C stretching (Stuart, 2004). TMP and CTMP pulps show broad medium-intensity carbonyl stretching around 1730-1735 cm^{-1} . This could also be assigned to ester and carbonyl aldehyde in lignin and extractives, or to the acetyl groups in xylans (hemicellulose).

Kraft pulp does not show the same characteristic peaks around 1510, 1610, and 1730 cm^{-1} because the chemical pulping process degrades and leaches out most of the lignin, hemicellulose, and extractives. Kraft pulp also shows a sharp peak at 1202 cm^{-1} in the C-O stretching region, unlike TMP and CTMP pulp. Szymanska-Chargot and Zdunek (2013) attributed the peak observed at 1204 cm^{-1} to cellulose and xyloglucan. Xyloglucans bind to the surface of cellulose microfibrils and are present in the primary cell walls. Because the lignin and hemicellulose covering the cell walls are leached out in Kraft pulping, FTIR detected only the absorbance peak around 1202 cm^{-1} in this pulp.

Surprisingly, CTMP pulp shows characteristic peaks around 3695, 3649, 3619, and 913 cm^{-1} . These peaks are not observed in TMP or Kraft pulp. These characteristic peaks in the metal oxide region are due to inorganic matter on the CTMP pulp surface. CTMP pulp shows the highest ash content (5.2%) of all the pulps, possibly due to the presence of kaolin clay, a paper additive commonly used in the paper industry for opacity and deposit control. Saikia and Parthasarathy (2010) reported a typical spectrum for kaolin clay, showing peaks at 3697, 3669, 3645, and 3620 cm^{-1} , mostly due to metal hydroxide stretching. The minor peak at 913 cm^{-1} may also reflect OH deformation in the presence of aluminum.

6.5.3 Sludge surface characterization

Compared to TMP pulp, TMP sludge shows peaks around 3695, 3652, 3620, 914, 540, and 472 cm^{-1} . These peaks probably represent a variety of kaolin clays (silicon-aluminum clay or bentonite) used at the mill to facilitate dewatering drainage. According to Saikia and Parthasarathy (2010), the peak at 540 cm^{-1} reflects Si-O-Al stretching, with peaks at 3652 and 470 cm^{-1} assigned to Si-O-Si bending. In a layered material such as clay, the inner hydroxyl group between the tetrahedral and octahedral sheet shows a characteristic sharp peak at 3620 cm^{-1} (Stuart, 2004). The peak at 914 cm^{-1} represents Si-O stretching and bending, and the peak at 3695 cm^{-1}

represents O-H stretching (Stuart, 2004). The presence of clay material is also confirmed by the fact that the inorganic content rises from less than 1% in the pulp to 17-18% in the sludge (Table 6.2). Compared to TMP pulp, the absorption intensity in the fingerprint region for TMP sludge is slightly lower, suggesting lower lignin and cellulose contents in the sludge. These results are in good accordance with the data in Table 6.2, which shows that the extractives, nitrogen, and ash contents approach 40% in the sludge compared to less than 10% in the pulp.

In TMP sludge, the peaks at 3345 and 2903 cm^{-1} shift slightly to 3333 and 2923 cm^{-1} , respectively, indicating some changes in the organic compounds in the sludge. The presence of nitrogen (Table 6.2) could explain the different shapes of these two broad absorbance peaks. N-H stretching is generally observed around 3250-3300 cm^{-1} , which is near the O-H stretching peak for woody compounds at 3350 cm^{-1} (Stuart, 2004). The two most dominant absorption peaks for phospholipids are located around 2920 and 2851 cm^{-1} , and are attributed to CH_2 stretching (Stuart, 2004). Phospholipids also contain nitrogen, possibly generated by microorganisms.

With increasing SS content, the IR absorbance in the region from 1500 to 1600 cm^{-1} increases for all three sludges. This increase cannot be explained by the amide II bands of the protein spectra at 1550 cm^{-1} . Szymanska-Chargot and Zdunek (2013) observed a broad peak around 1600 cm^{-1} , attributed to COO^- asymmetric stretching originating from a pectin ester group or cell wall material in food residues. These sugars may be similar to extracellular polymeric saccharides found in sludge, which could explain in part the absorbance variation in the 1500-1600 cm^{-1} region. A slight increase in absorbance is also observed around 1660 cm^{-1} , which could be assigned to C-N stretching (Amide I) due to proteins present in microorganisms (Stuart, 2004; Rutherford *et al.*, 2013). SS differs by the presence in the proteins of nitrogens that are digested by microorganisms.

The FTIR spectral curves for TMP and CTMP sludge show some similarities. Although the specimens are derived from the same wood species, the chemical treatment in CTMP pulping dissolves the extractives, which explains the lower extractives content in CTMP sludge compared to TMP sludge (Table 6.2). The extractives show characteristic peaks that interfere with the peaks for lignin and cellulose, as reported in Table 6.3, reinforcing the similarities observed in the IR spectral curves. The two main differences between CTMP and TMP sludge are the broad absorption peak at 1060 cm^{-1} and the presence of a new broad peak around 1590 cm^{-1} for CTMP sludge. This new peak represents the aromatic stretching band of the lignin (Lisperguer *et al.*, 2009), and is observed, albeit not dominant, in both TMP and CTMP pulp. Table 6.2 shows similar lignin content for both sludge and pulp. However, using Migneault *et al.* (2014)'s relationship (% Wood material = $100 - \text{Ash content}$), the lignin proportion in CTMP woody material increases from 32% in the pulp to 36% for the 1:9 SS:PS ratio and 42% for the 3:7 SS:PS ratio. The metal oxide absorbance peak associated with kaolin clay or bentonite clay does not interfere in this range. The sharp absorption peaks representing C-O and C-C stretching at 1111 cm^{-1} and 1034 cm^{-1} also disappear in the CTMP sludge spectra, unlike for pulp, and are replaced by a broad peak around 1060 cm^{-1} . This indicates cellulose degradation and the possible formation of short-sugar chains such as those found in extracellular polymeric substances (EPS). Szymanska-Chargot and Zdunek (2013) found that the FTIR region from $850\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ was the most efficient for analyzing carbohydrate content, there being practically no interference from water or protein in this region.

Both TMP and CTMP sludge show a broad peak around 2920 cm^{-1} due to the overlap of C-H and N-H stretching. They also show increased absorbance in the region around 1600 cm^{-1} with increasing secondary sludge ratio. This confirms the presence of microorganisms in the sludge, because these peaks were associated with phospholipids and proteins in TMP sludge. Overall, the TMP and CTMP sludge

spectra are quite similar in terms of absorption peaks for woody compounds, with FTIR spectral curves differing mainly according to the type of kaolin clay used at each pulp mills.

The broad absorption peak observed in the pulp around 3350 cm^{-1} shifts slightly to 3283 and 3307 cm^{-1} for the two Kraft sludge ratios studied, indicating some changes in the chemical composition of the organic compounds. The nitrogen content is lower compared to TMP and CTMP sludge, and the absorbance peak around 2900 cm^{-1} shifts down to 2902 and 2904 cm^{-1} as the SS:PS ratio increases from 1:9 to 3:7. The lower nitrogen content in Kraft sludge ($< 0.5\%$) probably explains the low variation in the 2500 to 4000 cm^{-1} region. The endogenous growth in the Kraft mill secondary treatment lagoon and the fact that pulp effluent is deficient in nitrogen and phosphate, both of which promote microorganisms, may explain these variations in the higher frequency region of the IR spectrum.

Kraft sludge shows slightly higher absorbance in the 1510 cm^{-1} and $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ regions, which is assigned to lignin. This concurs with the results in Table 6.2, showing the presence of lignin in the sludge. The lignin in Kraft sludge could originate from bark or uncooked wood chips. Moreover, Kraft sludge has lower extractives content compared to CTMP and TMP sludge, and shows no absorbance peak attributable to lignin or extractives in the 1730 cm^{-1} region. With its high cellulose content, only the Kraft pulp spectrum shows a distinct absorption peak at 1645 cm^{-1} . These peaks shift slightly to 1651 and 1654 cm^{-1} in the sludge, which could be attributed to the hygroscopic properties due to O-H absorption, or else a slight difference in the chemical composition of the organic fraction. The lignin and nitrogen compounds found in the sludge interfere with each other in this region. Consequently, as for the method used in Table 6.3, the FTIR spectrum does not allow distinguishing the lignin and nitrogen compounds, including the proteins found in the sludge.

The 40-50% ash content in Kraft sludge reported in Table 6.2 indicates that the ash content source would not be kaolin clay or bentonite, unlike TMP and CTMP sludge. Kraft sludge shows a slight disturbance in the metal oxide stretching region around 3550 cm^{-1} and 3610 cm^{-1} , as well as a few peaks below 900 cm^{-1} , which could be assigned to ash content. The two highest absorption peaks for talc are due to symmetric (670 cm^{-1}) and asymmetric Si-O-Si stretching (1018 cm^{-1}) (Vahur, 2009). Both types of stretching appear stronger in sludge compared to pulp. Because talc is commonly used in Kraft pulp as deposit control agent or as filler for improving opacity, these peaks should be assigned to talc. The fine particles of talc tend to exit with the waste water, explaining their presence in the sludge. Calcium carbonate also precipitates during the white liquor recovery process, and is liable to be present in the sludge (Biermann, 1996). The characteristic calcium carbonate peaks are at 1475 , 876 , and 713 cm^{-1} , respectively (Vahur, 2009). Kraft sludge with the 3:7 ratio showed absorption peaks at 876 and 713 cm^{-1} , confirming the presence of calcium carbonate. Kraft pulping requires minimal sulfidity to achieve good pulp strength. Excessively high sulfidity may result in sulfur compound precipitation (Biermann, 1996). The characteristic peaks appearing in the sludge around 1120 (SO_2 symmetric stretching), 1020 (S=O stretching), 640 (SO_4^{2-} anion), and 615 cm^{-1} (SO_4^{2-} anion) may be assigned to sodium sulfate precipitation due to cooking (Stuart, 2004). The characteristic peaks for calcium sulfate, another likely cooking by-product, are 600 , 660 , and 1618 cm^{-1} , and have been previously found in Kraft sludge (Migneault *et al.*, 2010b). Calcium sulfate is easier to detect in Kraft sludge at 1:9 ratio, because the 1619 cm^{-1} absorbance peak is less obscured by the broad peak around 1650 - 1655 cm^{-1} , and because the two sharp peaks indicating the presence of sulfate anion around 601 and 667 cm^{-1} can be clearly observed (Figure 6.3b).

6.5.4 WPC surface characterization

The FTIR spectra of the WPCs made with paper mill sludge are presented in Figure 4. The most dominant peaks are found for HDPE (Table 4). All WPCs show dominant absorbance peaks due to methylene symmetric and asymmetric stretching at 2849 and 2916 cm^{-1} . These peaks have also been reported to be sharp and of high intensity (Stuart, 2004). Most of the MAPE spectra overlap with all the HDPE absorbance peaks presented in Table 6.4, aside from the carbonyl absorbance peaks at 1700-1775 cm^{-1} described by Bouafif *et al.* (2008). We observed no absorbance peaks in this specific region, indicating that MAPE may not be present on the WPC surface, possibly due to reactions with other compounds present in the sludge, such as cellulose fibers. As expected, TMP and CTMP WPCs still show ash peaks around 3690, 3650, 3620, 910, and 540 cm^{-1} , because plastics processing does not change the ash content. Surprisingly, a peak around 876 cm^{-1} appears in TMP WPCs. This peak has been attributed to calcium carbonate in Kraft pulp, but it could also originate from SiO_4 stretching in TMP sludge WPC. Frost *et al.* (2007) described the complex FTIR absorbance of silicon oxide in layered materials such as kaolin or bentonite clay. Hence, the layered material in sludge ash was probably fractured in the defibrillation operation prior to pelletizing. The presence of wood compounds in WPC is confirmed by the broad peak around 3335 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} and from 1000 to 1200 cm^{-1} . The remaining absorbance peaks attributed to lignin are around 1650 cm^{-1} and 1030 cm^{-1} , and are observed only in TMP and CTMP WPCs. The absorption peaks around 1160, 1100, and 1010 cm^{-1} indicate the presence of cellulose at the WPC surface. The WPC FTIR spectra show no evidence of nitrogen or extractives, probably due to low concentrations in sludge and WPCs.

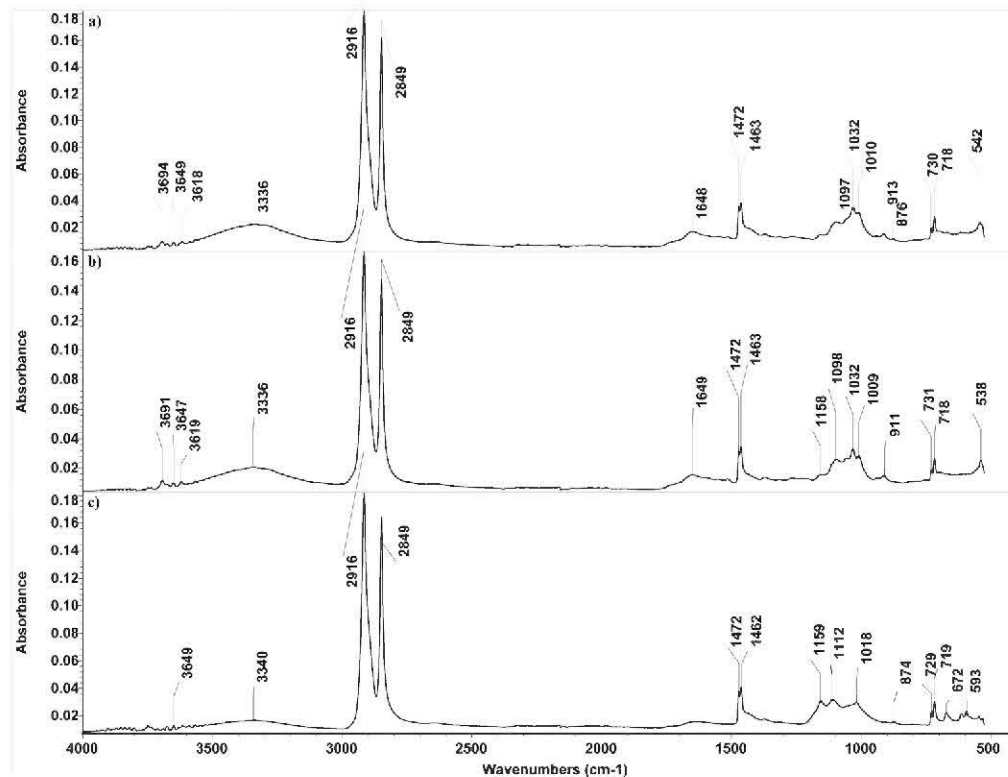


Figure 6.4 Spectre des CBP faits avec les boues.

Figure 6.4 Spectral curve of WPC made with sludge.

Figure 6.5 presents SEM images of the rupture surface of WPCs after tensile testing. Very slight fiber collapse was observed in TMP and CTMP WPCs, whereas most of the Kraft fibers collapsed during injection molding. FTIR analysis of WPCs revealed no evidence of chemical reactions, because no other peaks aside from one due to silicon oxide fracture appeared when sludge was mixed into HDPE. Small white particles were observed on the rupture surface of Kraft composites (Figure 6.5c), unlike TMP and CTMP WPCs. These spots probably represent inorganic particles (ash). FTIR analysis revealed that the ash source for Kraft sludge differed from that for CTMP and TMP sludge.

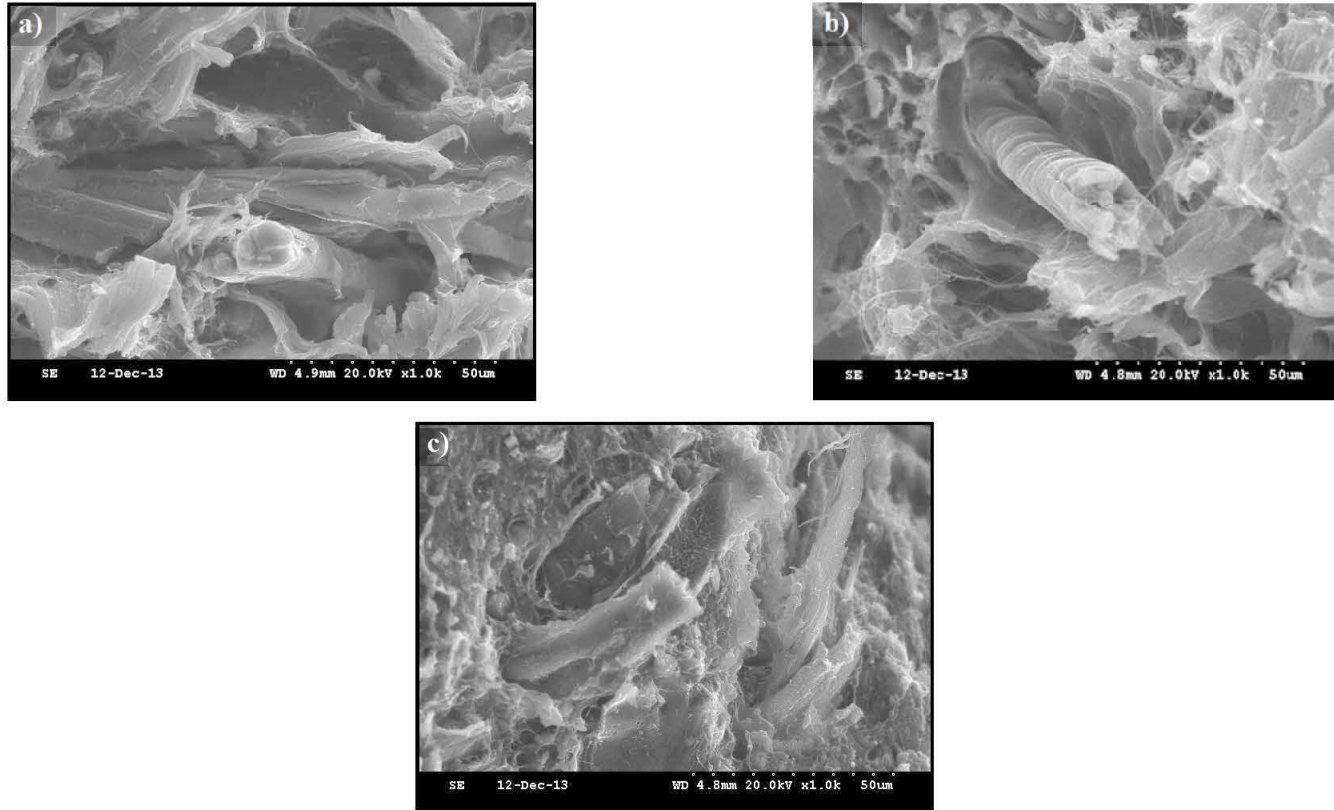


Figure 6.5 Images au MEB des CBP faits de boues à 1000x.

Figure 6.5 SEM pictures of sludge WPC at 1000x enlargement.

a) PTM (TMP), b) PCTM (CTMP), c) Kraft.

Tableau 6.4 Spectre d'absorption au FTIR du PEHD.**Table 6.4** FTIR absorption band of HDPE.

Wave number (cm ⁻¹)	Assignment
2916	Methylene asymmetric C-H stretching ^{a,b}
2849	Methylene symmetric C-H stretching ^{a,b}
1472	Methylene asymmetrical C-H bending ^{a,b}
1463	Methylene scissoring ^{a,b}
730	Methylene rocking (crystalline) ^{a,b}
720	Methylene rocking (amorphous) ^{a,b}

^a Bouafif *et al.* (2008); ^b Matuana *et al.* (2011).

6.5.5 Effect of chemical composition on WPC tensile properties

Good correlation ($R^2=0.64$) was obtained between cellulose content and Young's modulus (E), regardless of sludge type used in the WPC (Figure 6.6). This concurs with several studies showing increased tensile stiffness with increasing fiber content (Bouafif *et al.*, 2009; Son *et al.*, 2004; Ismail et Abu Bakar, 2005b). However, compared to SS, PS improves WPC stiffness more, with most of the 1:9 ratios above the trendline (Figure 6.6). The reinforcing effect of PS can be explained by higher fiber content and fewer fines particles compared to SS. Considering maximum tensile stress as a function of cellulose content, two different trends are identified (Figure S1). For all composites at 1:9 ratio and for Kraft composites at 3:7 ratio, tensile resistance increases with increasing cellulose proportion ($R^2=0.89$). The reverse effect is observed for CTMP and TMP composites at 3:7 SS:PS ratio, showing decreased resistance with increasing sludge proportion in the WPC ($R^2=0.66$). These results can be explained by the fact that the aerobic process used at the CTMP and TMP mills convert more cellulose into short-sugar chains (such as EPS), which lower the mechanical properties of composites. The changes in the 1000-1200 cm⁻¹ region of the FTIR spectra could also explain this result. Another explanation for the lower change in the organic content for Kraft sludge is the low

variation in the broad absorbance peak around 2900-2905 cm^{-1} . This peak is present for all three pulps, but it shifts to 2920-2925 cm^{-1} in both TMP and CTMP sludge due to interference between the C-H stretching (2900 cm^{-1}) due to cellulose and lignin and the N-H in the proteins (2950-3300 cm^{-1}) in the biological sludge. Further investigations are needed to explain the weakening mechanism of SS in WPCs.

High correlation between ash content and WPC tensile stiffness was observed for all sludge types. TMP WPCs show the highest correlation ($R^2=0.94$) with Young's modulus. R^2 drops to 0.79 for Kraft WPCs and 0.61 for CTMP WPCs. Stronger correlations were found between ash content and tensile resistance (Figure S2), with results falling into three categories: 1) all Kraft WPCs ($R^2=0.82$), 2) TMP and CTMP WPCs at 1:9 sludge ratio ($R^2=0.94$), and 3) TMP and CTMP WPCs at 3:7 ratio ($R^2=0.86$). FTIR spectral analysis results distinguished between the ash chemical composition for Kraft sludge compared to TMP and CTMP sludge. Kraft sludge WPC at 3:7 SS:PS ratio was the only WPC to show increased maximum resistance with increasing sludge proportion from 20 to 40%. The organic matter content in sludge could also explain this difference, as Kraft SS was obtained from a lagoon that generates more endogenous growth compared to the aerated processes used to convert TMP and CTMP sludge. This was confirmed by the broad absorption peak observed around 2900 cm^{-1} and the change in the fingerprint region around 1000-1200 cm^{-1} . Kraft sludge therefore has the lowest nitrogen content and the highest ash content of the three sludges (Table 6.2).

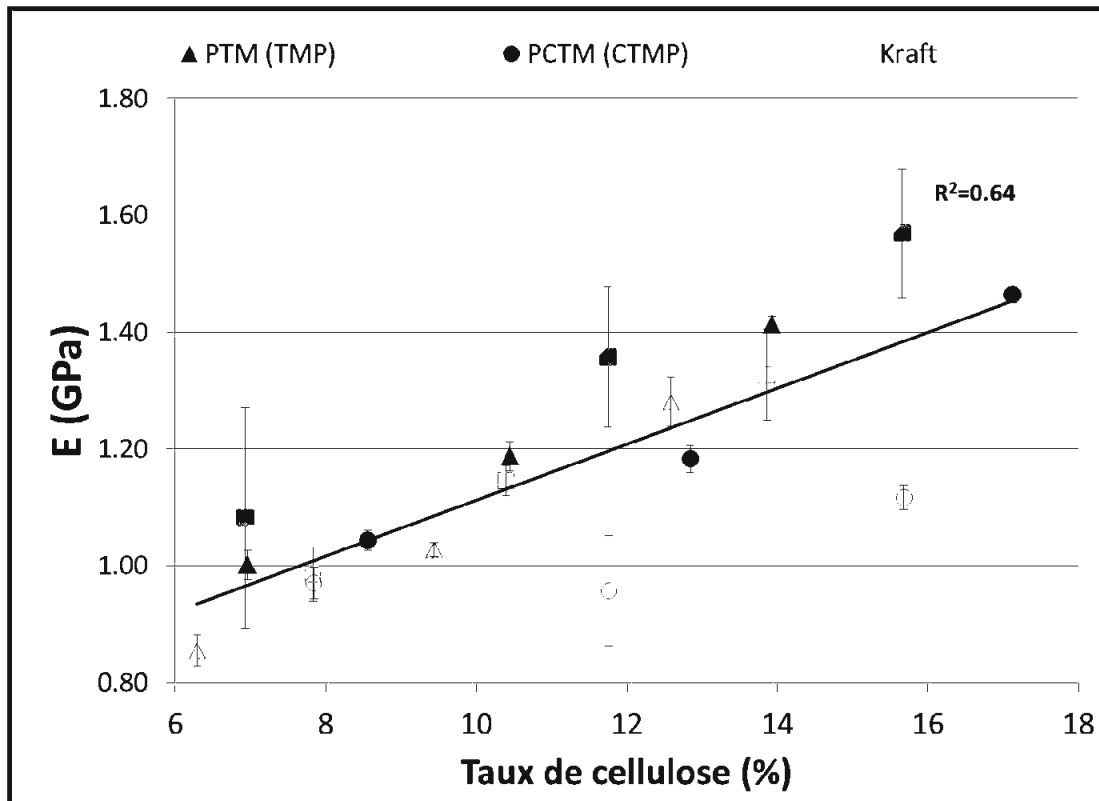


Figure 6.6 Module de Young (E) en fonction du taux de cellulose dans les CBP¹.

Figure 6.6 Young modulus as a function of the WPC cellulose content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sluge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

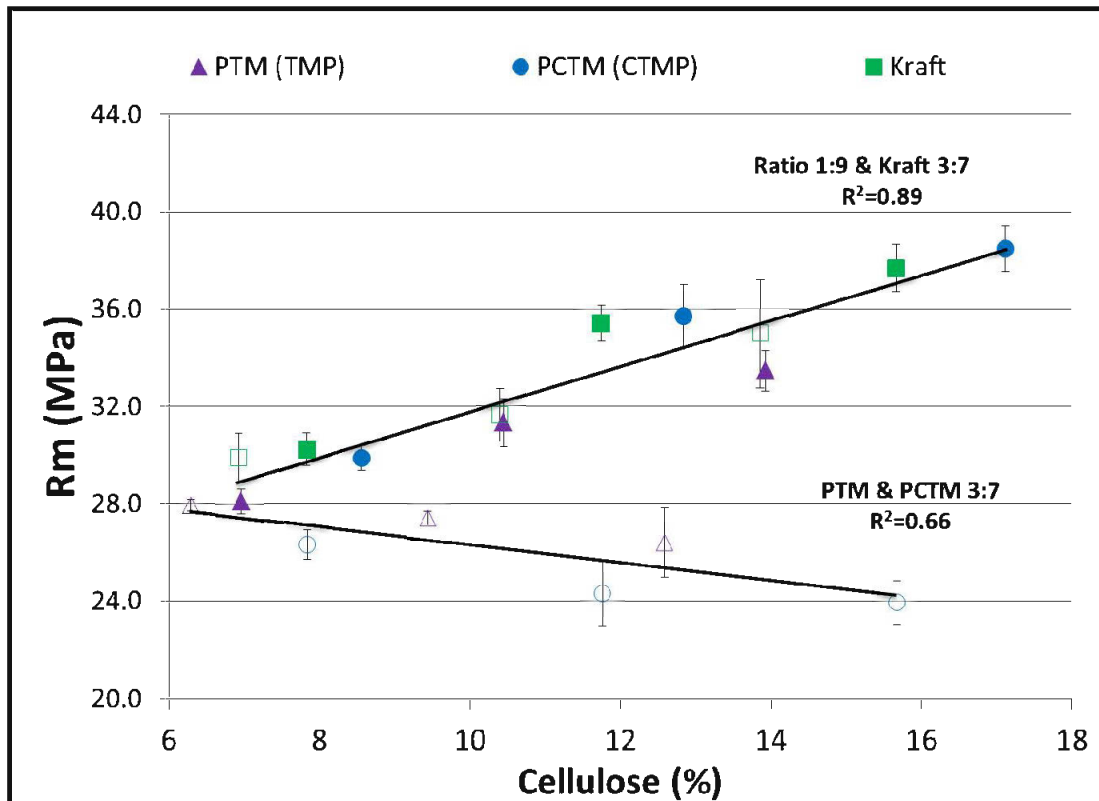


Figure 6.7 Résistance maximale en traction (R_m) en fonction du taux de cellulose dans les CBP¹.

Figure 6.7 Tensile resistance (R_m) as a function of the WPC cellulose content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sluge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

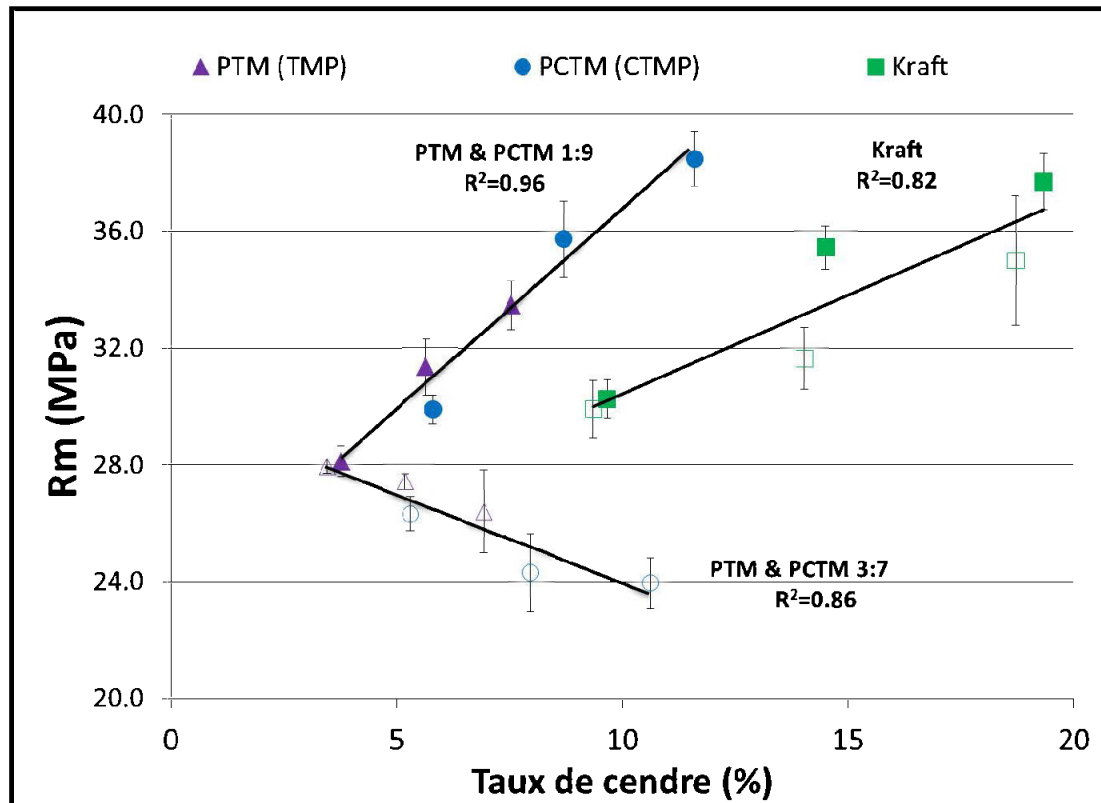


Figure 6.8 Résistance maximale en traction (R_m) en fonction du taux de cendres dans les CBP¹.

Figure 6.8 Tensile resistance (R_m) as a function of the WPC ash content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

6.5.6 Effect of chemical composition on WPC flexural properties

Flexural MOE is positively related to cellulose content (Figure S3). Similar results are found for the three sludges and three SS:PS ratios, with some scattering. This scattering could be explained by the fact that cellulose is not the only factor

influencing composite rigidity. Other factors, including sludge type and other constituents, may also affect this property. In good agreement with the findings of Migneault *et al.* (2014), the correlation ($R^2=0.63$) between cellulose content and modulus of elasticity indicates the reinforcing effect of cellulose on the WPC. Most of the bending MOE values for the 1:9 sludge ratio are above the trendline, indicating that SS reduces the bending stiffness. Similar to the WPC bending properties, a negative impact of SS is also observed on the MOR. For example, for Kraft WPC, MOR drops from 45-57 to 33-43 MPa as the SS:PS ratio increases from 1:9 to 3:7 (Soucy *et al.*, 2014).

Lignin content has a negative impact on the WPC flexural modulus of elasticity (MOE). At constant fiber proportion, the correlations between lignin content and MOE are -0.82, -0.72, and -0.90 for the 20, 30, and 40% sludge WPC, respectively (Figure S4). A similar trend is found for MOR, which increases with increasing sludge proportion for all tested formulations. The MOR of TMP and CTMP WPCs with the same SS:PS ratio follow the same trendline with increasing cellulose content ($R^2=0.94$ for 1:9 ratio and $R^2=0.42$ for 3:7 ratio) (Figure 7a). The correlations are stronger for WPC ash content ($R^2=0.96$ for 1:9 ratio and $R^2=0.69$ for 3:7 ratio), with a similar trendline for Kraft WPC (Figure 7b). This confirms the role of inorganic particles in the ash as WPC filler.

The highest bending resistance was found for Kraft sludge at 1:9 SS:PS ratio. Bouafif *et al.* (2008) reported that Kraft pulp had better affinity to MAPE compared to other fibers. FTIR analysis showed significant differences between sludge and Kraft pulp in terms of chemical composition. However, no evidence was found of chemical reactions associated with MAPE that would differentiate the chemical compositions of HPDE and Kraft sludge. The higher resistance of Kraft WPC may be caused by the greater compaction of Kraft sludge during injection molding. Another explanation for the better resistance associated with the 1:9 SS:PS ratio could be the particle size of

the ash content. Ash in PS is expected to contain larger particles due to the gravimetric process compared to the colloidal ash generally found in SS.

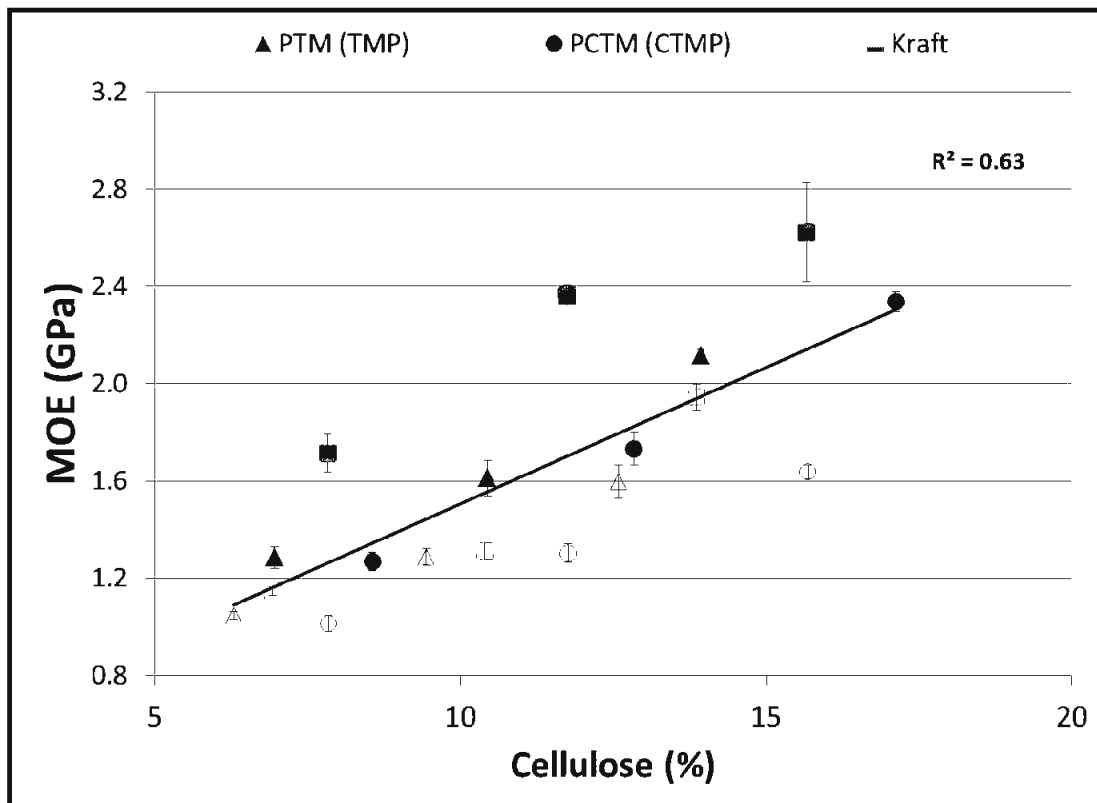


Figure 6.9 Module d'élasticité (MOE) en fonction du taux de cellulose dans les CBP¹.

Figure 6.9 Modulus of elasticity (MOE) as a function of the WPC cellulose content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sluge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

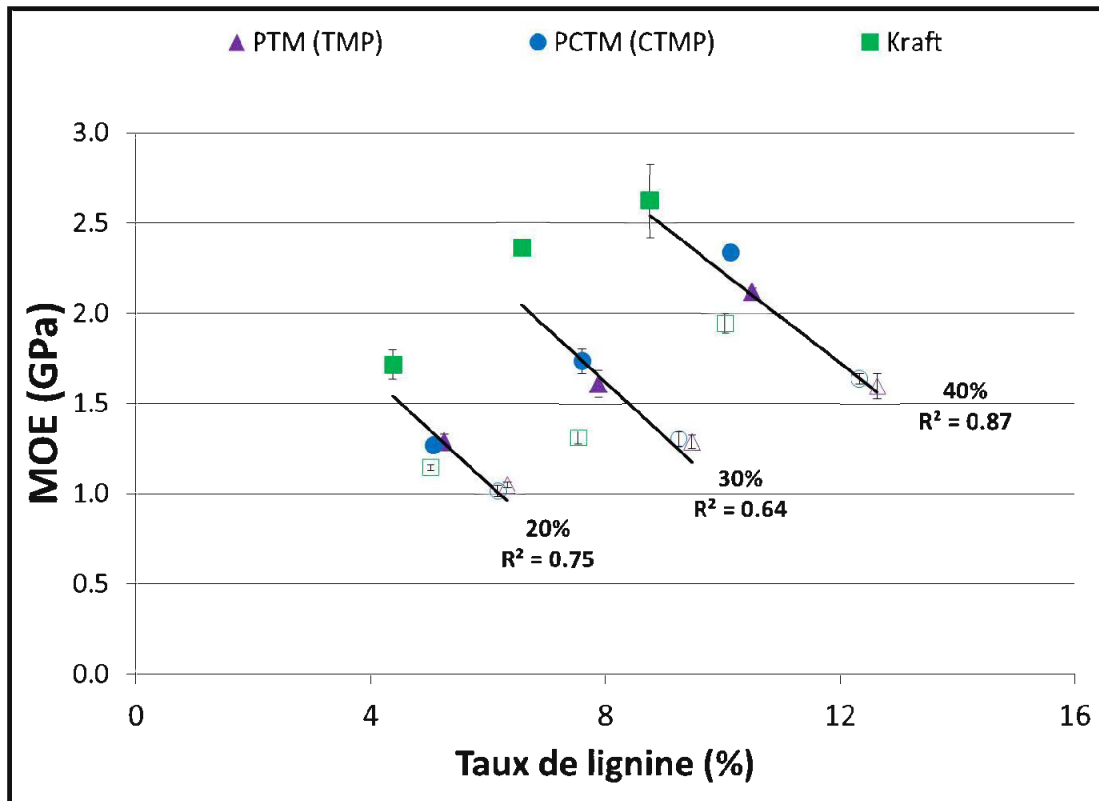


Figure 6.10 Module d'élasticité (MOE) en fonction du taux de lignine dans les CBP¹.

Figure 6.10 Modulus of elasticity (MOE) as a function of the WPC lignin content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

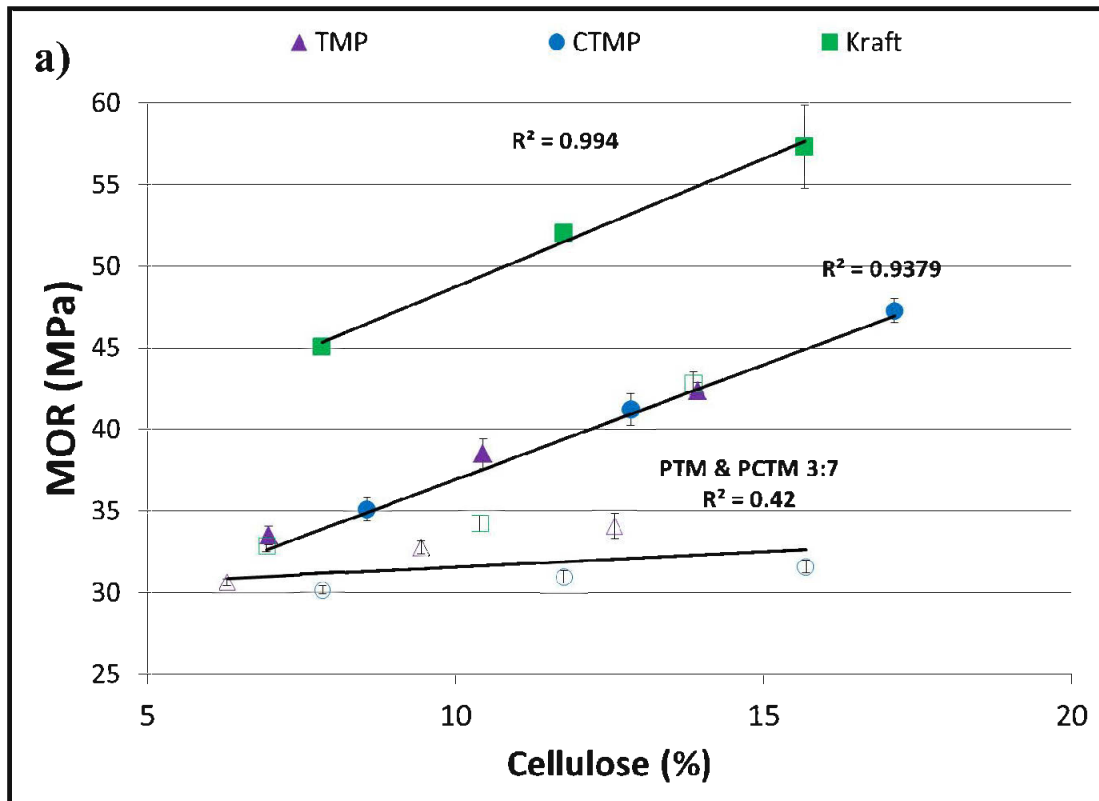


Figure 6.11 Module de rupture (MOR) en fonction du taux de cellulose (a) et du taux de cendres (b) dans les CBP¹.

Figure 6.11 Modulus of rupture (MOR) as a function of the WPC cellulose (a) and lignin (b) content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

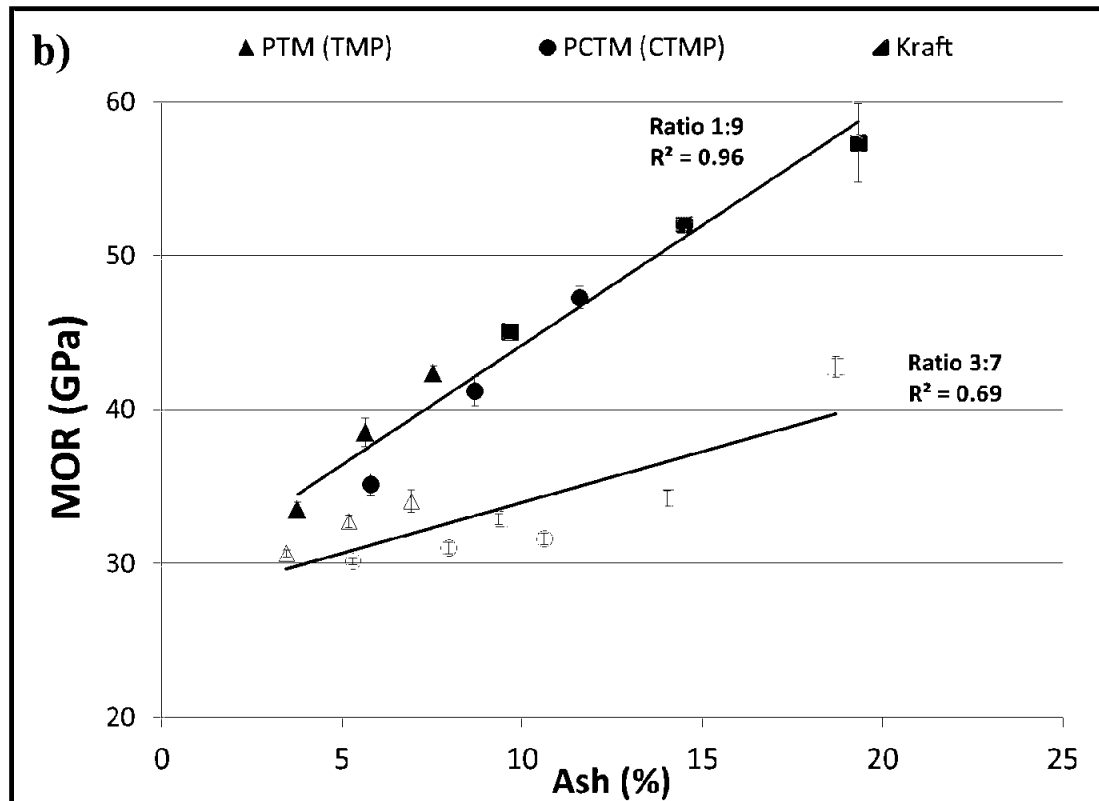


Figure 6.11 Module de rupture (MOR) en fonction du taux de cellulose (a) et du taux de cendres (b) dans les CBP¹ (suite).

Figure 6.11 Modulus of rupture (MOR) as a function of the WPC cellulose (a) and lignin (b) content¹ (continued).

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

6.5.7 Effect of chemical composition on WPC impact energy

As reported by Soucy *et al.* (2014), the impact energy, a measure of material toughness, decreases with increasing sludge content for all formulations. Kraft WPC showed the highest impact resistance, followed by CTMP and TMP WPCs. Impact energy decreases with increasing SS content. A strong logarithmic relationship

between impact energy and nitrogen content was found in all WPCs ($R^2=0.89$) (Figure S5). Because paper mill sludge is normally deficient in nitrogen and phosphorus, and because FTIR spectra analysis revealed the presence of some phospholipids and proteins, microbiological activity in the sludge could negatively affect WPC toughness. A plausible explanation is the presence of more short-chain chains and fatty acids resulting from biological activity, which act more as a lubricant or shear thinning fluid within the WPC. Thus, they could reduce the capacity to transfer impact energy throughout the sample. Further investigations are needed to conclusively explain this result.

Ash content appears to be a reinforcing factor for impact energy. For a constant sludge proportion, the impact energy increases with increasing ash proportion in the WPC, independently of sludge type or SS:PS ratio (Figure S6). The reinforcing mechanism is attributable to the void space occupied by the inorganic polymers in the ash. Inorganics such as glass and clay are commonly used in the industry as filler to reinforce thermoplastics (Trotignon *et al.*, 2006). The ash test (Table 6.2) revealed higher ash content in the Kraft sludge, and the FTIR analysis showed varying chemical compositions of the inorganic particles. The ash appears to be randomly dispersed in the HDPE for all WPC formulations (Figure 6.5), confirming the reinforcing action of ash by void filling. The impact energy of CTMP composites improved from the 3:7 SS:PS ratio to the 1:9 ratio, unlike the TMP and Kraft composites, which showed low variation. FTIR analysis revealed that only CTMP pulp showed an absorbance peak in the metal oxide region (3619, 3649, and 3695 cm^{-1}). A simple explanation for this is that the inorganic particles in the PS could be attached to the fiber cell walls.

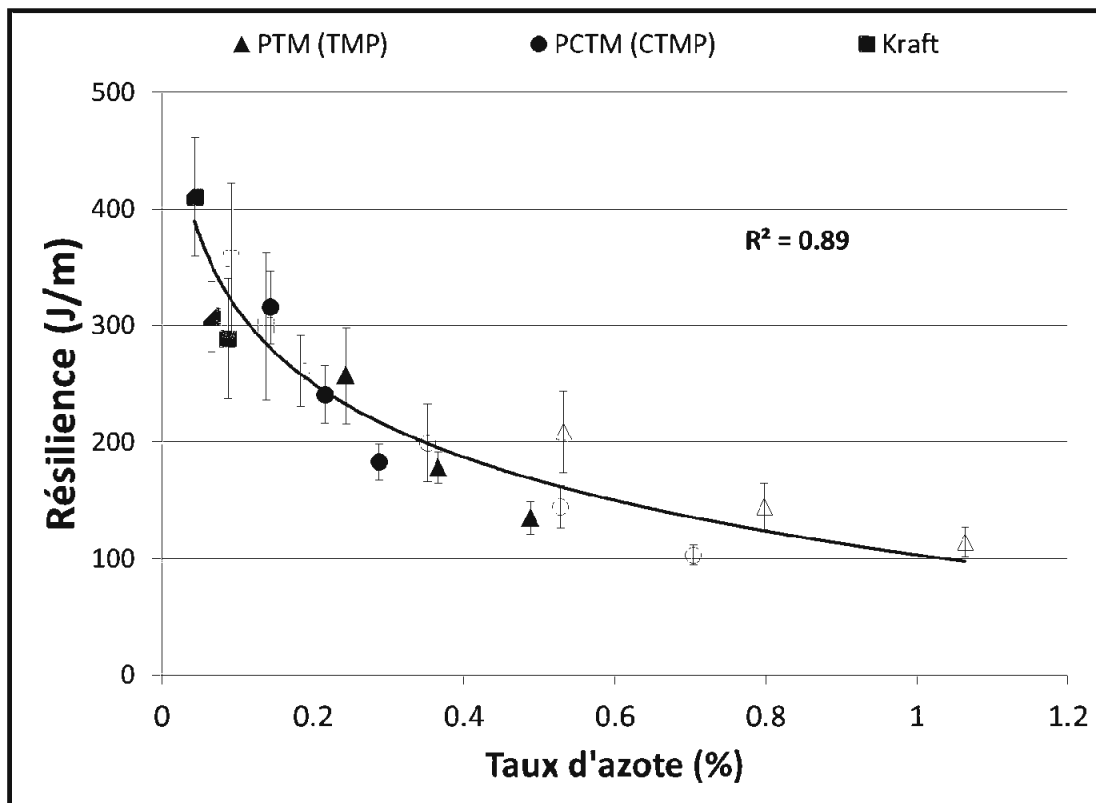


Figure 6.12 Énergie d'impact en fonction du taux d'azote dans les CBP¹.

Figure 6.12 Impact energy as a function of the WPC nitrogen content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sluge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

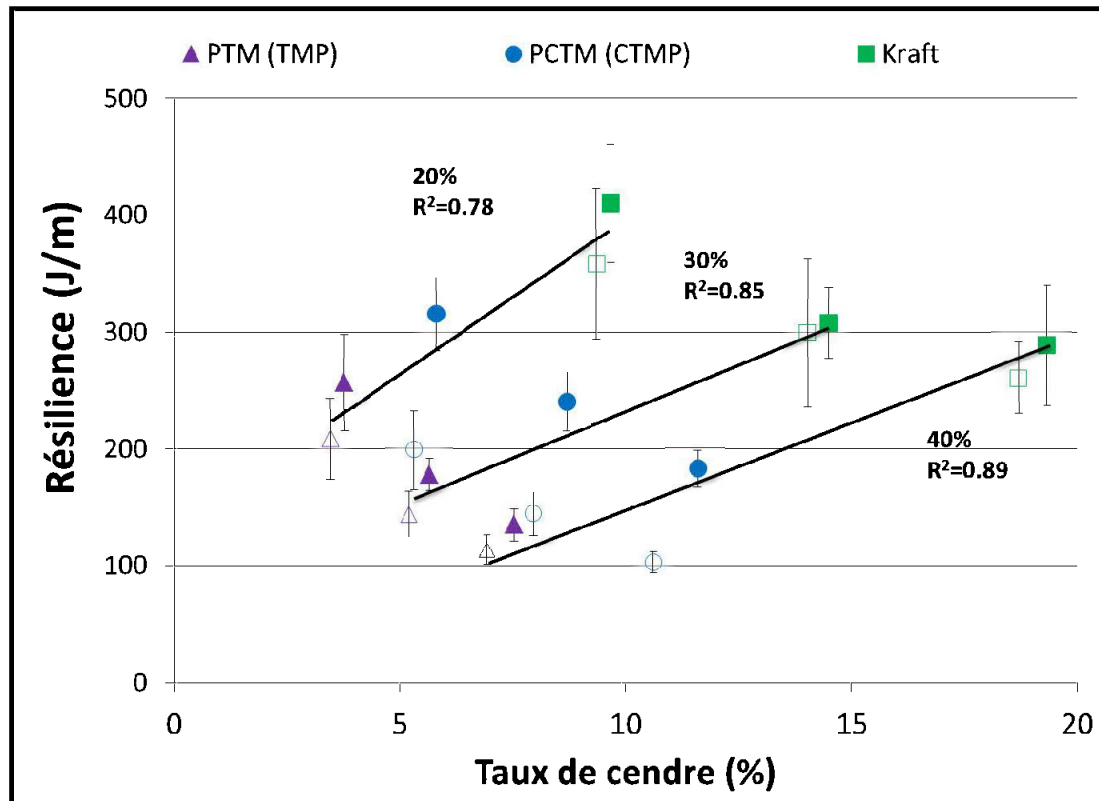


Figure 6.13 Énergie d'impact en fonction du taux de cendres dans les CBP¹.

Figure 6.13 Impact energy as a function of the WPC ash content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

6.5.8 Water absorption and thickness swelling in sludge-filled WPCs

For all WPC formulations, thickness swelling (TS) and water absorption (WA) increased with increasing sludge proportion. With only 0.5-4% swelling and 0.5-2.5% weight gain after 90 days of immersion, sludge WPCs showed good dimensional stability compared to WPCs made with other fiber sources, as reported by Migneault *et al.* (2014). The hydrophilic character of sludge with dominant cellulose content provides sites for water to penetrate the WPC. The correlation coefficients for TS and

WA with cellulose are 0.69 and 0.64, respectively (Figure S7). The biological compounds found in SS contain proteins, which also contribute to WPC hydrophilicity, and should be considered along with cellulose content to explain the dimensional stability of WPCs. The literature shows that sludge proteins contain about 16% nitrogen (Raszka *et al.*, 2006). The combination of protein and cellulose (referred to as hydrophilic content) improves the correlation coefficients to 0.84 and 0.87 for WA and TS, respectively (Figure S8).

At 40% sludge proportion, Kraft sludge WPCs have lower TS and WA compared to TMP and CTMP sludge composites. This result was explained in a previous study (Soucy *et al.*, 2014) by the higher compatibility of the coupling agent (MAPE) with Kraft sludge due to its higher oxygen content at the surface. This finding is in good agreement with Bouafif *et al.* (2008). In addition, the fiber collapse in Kraft sludge WPCs may limit the void space for water to infiltrate the material, as shown in Figure 6.5. The FTIR spectrum for Kraft sludge WPCs shows a lower broad absorption peak in the 1650 cm^{-1} and 3340 cm^{-1} regions compared to TMP and CTMP WPCs. These peaks were attributed to hydroxyl absorption or hydroxyl stretching in the sludge characterization. Their absorption intensity should be proportional to the hydrophilic content in the WPC.

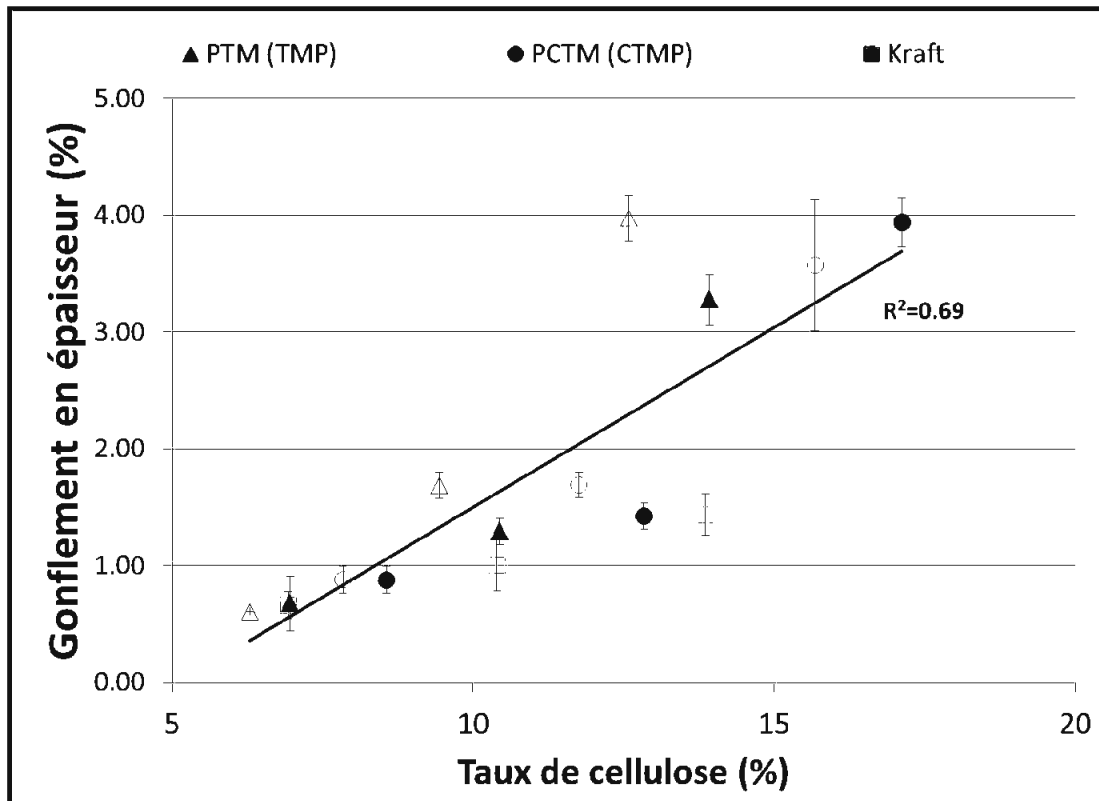


Figure 6.14 Gonflement en épaisseur après 90 jours d’immersion en fonction du taux de cellulose dans les CBP¹.

Figure 6.14 Thickness swelling after 90 days immersion as a function of the WPC cellulose content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sluge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

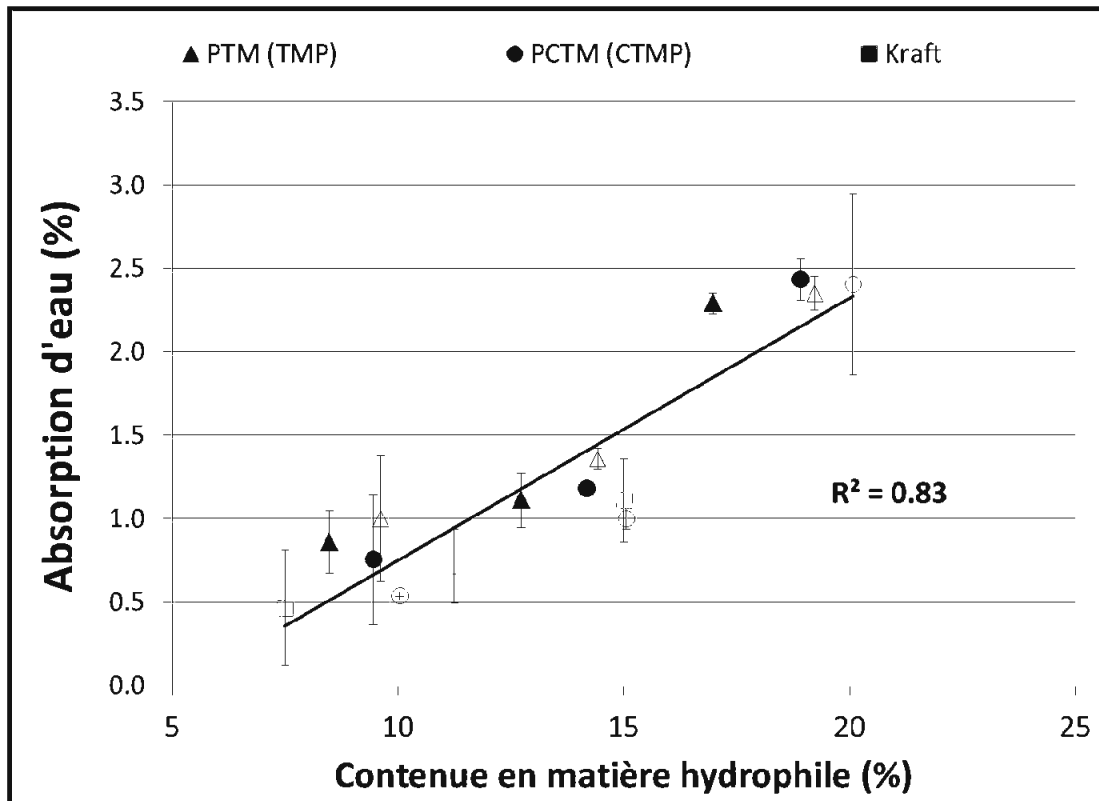


Figure 6.15 Gain de masse après 90 jours d'immersion en fonction du contenu en matière hydrophile dans les CBP¹.

Figure 6.15 Water absorption after 90 days immersion as a function of the WPC hydrophilic content¹.

¹ Les symboles pleins représentent les CBP au ratio BP:BS 1:9, alors que les symboles vides représentent le ratio 3:7. Filled symbols represent the 1:9 sludge ratio WPC while the unfilled symbol are used for 3:7 ratio.

6.6 Conclusions

The chemical composition of sludge and pulp from three different processes was characterized by conventional chemical analysis and FTIR spectroscopy. Lignin and cellulose and small quantities of nitrogen in the sludge were detected by FTIR spectra. FTIR spectra also allowed identifying a unique absorbance peak due to ash that did not overlap with organic compounds in the sludge. FTIR further detected all sources of inorganic matter in the sludge. However, extractives are difficult to detect in FTIR. The absorbance spectra for WPCs provided no information on possible chemical interactions between polymers and sludge in the studied composites. The results also indicate that the chemical composition of the sludge explains the variation in WPC mechanical properties. Cellulose and ash were the two sludge compounds that led to improved composite strength and stiffness. The presence of small quantities of nitrogen reduced composite toughness. The extractives wielded a low impact on the mechanical properties of sludge-filled WPCs.

CONCLUSION

Conclusions générales

Les travaux de cette thèse ont permis d'évaluer le potentiel des résidus papetiers provenant de trois procédés de mise en pâte différents pour la production de matériaux composites bois-polymère. Voici les conclusions se rattachant à chacun des objectifs spécifiques :

- 1- Caractériser les boues papetières issues de trois procédés de défibrage pour la conception de CBP.

Les boues primaires (PTM, PCTM et kraft) sont riches en fibres et contiennent davantage de particules fines et des contaminants comme les cendres, comparativement aux pâtes, ce qui restreint la précision de l'analyse quantitative par les méthodes standards utilisées pour analyser les pâtes. La caractérisation des boues secondaires se complexifie davantage en utilisant ces mêmes méthodes, puisque l'activité des microorganismes modifie la composition chimique par une digestion qui ajoute au mélange des sucres à courtes chaînes (SPE) la synthèse de protéines et la génération de biomasse. L'interférence entre la teneur en azote et la teneur en lignine est un exemple concret démontrant que ces méthodes ne sont pas adaptées pour analyser la composition chimique des boues. La spectroscopie infrarouge a permis en plus de détecter qualitativement la présence des matières organiques dans les boues, d'identifier les matières inorganiques pour chacun des types de boues. Les matières inorganiques des boues PTM et PCTM contiennent davantage des argiles comme le kaolin ou la bentonite, alors que celles des boues kraft contiennent davantage du carbonate de calcium, du sulfate de sodium et du talc.

Les boues PTM se caractérisent par un plus faible taux de matières inorganiques, une plus haute teneur en substances extractibles, un plus faible taux de cellulose et des fibres plus courtes. Les boues secondaires PTM avaient une plus grande concentration d'azote.

Les boues PCTM se distinguent des boues PTM par une augmentation importante du taux de cellulose, une diminution du taux de substances extractibles et des fibres un peu plus longues. L'addition de produits chimiques dans la cuisson des pâtes a pour effet de dissoudre les matières extractibles et certains sucres en composés solubles dans l'eau, qui ne se trouvent pas dans les boues primaires et secondaires.

Les boues kraft se distinguent par un plus haut taux de matières inorganiques, qui proviennent aussi d'une source différente des boues PTM et PCTM. Ces particules inorganiques sont à l'origine du plus haut taux de particules fines trouvées dans les boues kraft. Le ratio L/D de ces fibres est d'environ deux fois supérieur à celui des boues PTM et PCTM, ce qui confère certains avantages pour la conception de CBP. Les boues kraft se distinguent aussi par de plus faibles taux de lignine, de substances extractibles et d'azote.

Les boues primaires contiennent généralement plus de matières inorganiques, de cellulose et de fibres, qui sont des agents de renfort connus aux matières plastiques, comparativement aux boues secondaires. Les boues secondaires contiennent davantage de lignine, de substances extractibles, d'azote et de particules fines, ce qui les rend moins attrayantes pour la fabrication de matériaux CBP.

Ainsi, c'est par la combinaison des méthodes de laboratoire avec la spectroscopie infrarouge que la caractérisation des boues issues des procédés PTM, PCTM et kraft pour en faire des CBP a été faite.

- 2- Étudier l'effet des boues primaires comme agent de renfort et celui des boues secondaires comme agent liant dans le développement des propriétés des CBP.

Des images au MEB ont permis de confirmer l'uniformité dans la dispersion des boues dans la matrice de PEHD. Les résultats tirés des analyses physico-mécaniques des CBP sont très concluants. Les boues primaires ont un effet bénéfique, comparativement aux boues secondaires, qui provoquent l'effet contraire. L'énergie d'impact, les modules d'élasticité en traction et en flexion, les résistances maximales en flexion comme en traction ont tous été supérieurs pour les composites ayant un taux de boues primaires plus élevé. La seule exception fut pour les CBP contenant 20 % de boues kraft pour le module d'élasticité en traction. L'allongement à la rupture et les énergies de rupture diminuent lorsqu'on augmente le taux de boues secondaires pour toutes les conditions, sauf les CBP contenant 30 % de boues PTM. L'effet de l'augmentation de la proportion des boues sur les propriétés mécaniques se compare aux CBP traditionnels, c'est-à-dire qu'on observe une augmentation des modules d'élasticité et des contraintes maximales autant en traction qu'en flexion lorsque la proportion de boues augmente dans le PEHD. L'énergie d'impact, les allongements à la rupture et les énergies de rupture diminuent lorsque la proportion de boues augmente dans les CBP.

Pour les tests d'immersion dans l'eau, les boues primaires et secondaires étant toutes les deux hydrophiles, aucun effet significatif ne s'est dégagé des analyses statistiques, autant pour le gonflement en épaisseur que pour le gain de poids. Cependant, comme pour tous les CBP, l'absorption d'eau et le gonflement en épaisseur s'accroissent au fur et à mesure que la proportion de matières hydrophiles comme le bois ou les boues augmente dans le mélange polymère-fibres.

Ainsi, les boues primaires agissent bel et bien comme renfort alors que les propriétés liantes des boues secondaires ne peuvent être dégagées des résultats.

3- Étudier l'effet de la composition chimique des boues dans le développement des propriétés des CBP.

Les études statistiques ont permis de dégager la source des boues (ratios primaires, ratios secondaires, PTM, PCTM et kraft) pour arriver à expliquer les comportements physico-mécaniques des CBP. Même si certains des éléments de la composition chimique n'ont pas d'effets significatifs marqués sur certaines propriétés, ils y contribuent indirectement par leur présence ou leur absence en affectant la proportion des autres éléments. Le taux de cellulose et le taux de matières inorganiques dominent la composition des boues et sont d'ailleurs les plus significatifs d'après les études statistiques.

Comme attendu, la cellulose agit comme fibres de renfort similairement aux particules et aux farines de bois que l'on trouve dans les matériaux CBP traditionnels. De fortes corrélations ont été observées entre la proportion de cellulose et les propriétés physico-mécaniques des CBP, indépendamment du type de boues (primaires ou secondaires) et du procédé papetier d'où elles proviennent. C'est ce qui en fait la principale propriété caractéristique des boues pour en faire des matériaux CBP. La seule exception dans laquelle le taux de cellulose ne corrèle pas bien avec les données expérimentales est pour l'énergie d'impact. Il s'agit d'une propriété dont la proportion de PEHD domine nettement les résultats.

Le taux de particules inorganiques (ou cendres) agit comme renfort dans le PEHD de manière similaire aux agents de remplissage traditionnellement utilisés dans l'industrie. La composition chimique des particules inorganiques des boues kraft diffère des boues PTM et PCTM. Les images au MEB ont montré que les particules inorganiques des boues kraft sont plus fines et plus abondantes, comparativement aux boues PTM et PCTM. Cependant, ces particules inorganiques ont la même fonction dans les CBP, c'est-à-dire qu'elles s'infiltrent entre les chaînes de polymère et occupent l'espace vide pour créer un renforcement. Pour une proportion fixe de boues

dans les CBP, c'est le taux de cendres qui obtient les plus fortes corrélations avec les propriétés physico-mécaniques, parce qu'elles se composent de matières plus denses, moins hydrophiles et inertes. L'effet indirect des cendres est donc d'augmenter la proportion volumique de PEHD qui, par la loi des mélanges, régit par la suite l'ensemble des propriétés mécaniques.

Les substances extractibles réduisent considérablement la ténacité même si elles se trouvent en faible quantité dans les CBP. Les résultats montrent une diminution de l'énergie d'impact, de l'allongement à la rupture et de l'énergie de rupture lorsque la concentration des matières extractibles augmente dans les CBP. La cause la plus probable est qu'elles se trouvent en surface des fibres et en réduisent l'adhésion avec la matrice.

La teneur en azote est une caractéristique propre des boues secondaires, c'est pourquoi les résultats montrent de fortes corrélations négatives avec les propriétés des CBP. La concentration en azote est associée non seulement aux protéines contenues dans les boues, mais aussi à la présence de sucres de courtes chaînes comme les SPE, d'où l'affaiblissement observé pour les matériaux CBP. Bien qu'elle soit présente en faible quantité, nos résultats montrent que la concentration d'azote peut expliquer à elle seule au-delà de 85 % de la variabilité des résultats observés en résilience. Les analyses statistiques reliant la concentration en azote aux propriétés des CBP ont permis de confirmer que les boues secondaires n'agissent pas comme liant.

Même si la teneur en lignine a permis statistiquement de sortir quelques effets significatifs sur les propriétés des CBP, cette méthode d'analyse n'est pas souhaitable en raison de la complexité dans l'interprétation des résultats. D'une part, la méthode utilisée interfère avec le taux de cendres et le taux de protéines, ce qui ajoute de l'incertitude. D'autre part, parce que les autres éléments de la composition chimique étudiés expliquent déjà assez bien les propriétés des CBP, la teneur en lignine n'ajoute pas assez de pertinence aux résultats. Cependant, pour la caractérisation des

boues, le taux de lignine procure une information pertinente. La complexité du mélange se trouvant dans les boues permet seulement d'observer l'absorbance relative des spectres associés à la lignine en surface d'un échantillon par spectroscopie infrarouge. La méthode standard employée pour déterminer le taux de lignine est rapide, peu coûteuse et permet de quantifier le taux de cette constituante majeure du bois.

Ainsi, les résultats montrent que la majorité des propriétés physico-mécaniques des boues s'expliquent par ces constituantes majeures, soit la cellulose et la matière inorganique. Toutefois, les matières se trouvant en faible concentration, comme l'azote et les substances extractibles, peuvent aussi contribuer significativement aux propriétés des CBP.

4- Modéliser et comprendre le comportement rhéologique des résidus papetiers dans une matrice de polyéthylène haute densité.

La caractérisation des mélanges de polyéthylène et des boues à l'état fondu révèle des propriétés distinctes, comparativement aux autres sources de fibres comme les farines et les sciures de bois. Les caractéristiques morphologiques, comme le taux de particules fines et le ratio L/D nettement supérieur dans les résidus papetiers, expliquent en partie ce comportement différent. Similairement aux CBP traditionnels, les boues PTM, PCTM et kraft augmentent les températures de fusion et de cristallisation du PEHD, tout en réduisant l'énergie requise pour fondre les mélanges. Toutefois, le transfert thermique dans les pastilles est nettement inférieur (surtout pour les boues kraft), ce qui augmente significativement le temps requis pour fondre les pastilles avant de procéder aux mesures en rhéométrie.

Le principe de superposition temps-température par l'application d'une loi de type Arrhenius a été validé avec l'utilisation de résidus papetiers dans le PEHD entre 180 et 200 °C. Toutefois, des observations répétitives de glissements pour certaines

conditions expérimentales à 180 °C suggèrent que les CBP faits de boues requièrent de plus hautes températures de mise en forme, d'où le choix d'utiliser une température de 190 °C pour la fabrication des CBP. Les diagrammes de type Cole-Cole montrent un mécanisme de réticulation des mélanges fondus contenant des résidus papetiers lors des analyses en rhéométrie.

Les spectres mécaniques montrent un accroissement des modules de cisaillement (G' et G'') et une diminution de la viscosité complexe (η^*) lorsque la proportion de boues augmente dans le PEHD. Une augmentation du ratio de boues secondaires réduit G' , G'' et η^* . Les valeurs de ces paramètres rhéologiques sont dans le même ordre de grandeur, autant pour les boues PTM, PCTM et kraft, ce qui indique que les mêmes conditions de mise en forme peuvent être appliquées pour fabriquer des CBP. Une loi de comportement de type Carreau-Yasuda avec une contrainte seuil est requise pour modéliser les viscosités dynamiques complexes des boues dans le PEHD, puisqu'un changement dans la concavité est observé à basse fréquence. Ce changement de concavité observé se distingue des autres mélanges et fait en sorte que le modèle de rhéologie des suspensions par Krieger et Dougherty ne s'applique pas aux résidus papetiers. Toutefois, il est possible de faire une courbe maîtresse reliant la viscosité complexe à toutes les conditions expérimentales en appliquant un facteur de translation verticale aux courbes de type Carreau-Yasuda à contrainte seuil.

Ainsi, la caractérisation rhéologique des mélanges boues-PEHD a montré un comportement différent des résidus papetiers, comparativement aux fibres traditionnelles. Toutefois, ces mélanges s'apprêtent bien aux procédés de mise en forme traditionnels, comme l'extrusion et le moulage par injection, puisque les paramètres rhéologiques se trouvent dans un même ordre de grandeur.

En conclusion, les travaux de cette thèse montrent que les résidus papetiers PTM, PCTM et kraft sont une source d'approvisionnement en fibres appropriée pour la fabrication de matériaux composites qui ne requièrent pas de résistance structurale.

Le portrait général montre que les boues kraft offriraient un léger avantage par rapport aux boues PTM et PCTM. Les boues primaires développent de la force, alors que les boues secondaires affaiblissent les matériaux. Ces résultats s'expliquent par la nature et la composition chimique des résidus utilisés dans cette étude.

Recommandations

Les résultats obtenus suggèrent aux usines de pâtes et papiers voulant disposer de leurs résidus en les valorisant pour faire des CBP de considérer les recommandations suivantes :

1. Entreprendre une étude de caractérisation complète des boues sur l'ensemble d'une année de manière à s'assurer d'une certaine forme de stabilité dans l'approvisionnement pour les CBP. Les propriétés des boues primaires sont souvent stables, mais les boues secondaires peuvent varier, puisque les paramètres qui contrôlent l'activité des microorganismes varient selon les saisons. De plus, les usines utilisent parfois plusieurs sources de copeaux différentes, alors les propriétés des boues pourraient varier en fonction du type de production.
2. Sachant que les boues secondaires affaiblissent de manière significative les CBP, les usines devront bien évaluer leur besoin de disposition des boues primaires par rapport aux boues secondaires afin d'éviter des pertes de production de CBP en raison des mauvaises propriétés.
3. Utiliser l'énergie résiduelle des bouilloires et des effluents pour sécher les boues. La demande énergétique pour sécher et raffiner les boues s'avère un obstacle important à la valorisation des résidus papetiers, autant pour les CBP que pour les autres produits du bois.

Pour les entreprises en transformation des matières plastiques qui désiraient s'approvisionner en résidus papetiers, les recommandations sont les suivantes :

1. Privilégier une source d'approvisionnement économique. Évaluer la proximité, car les frais de transport s'avèrent beaucoup plus importants que le bénéfice apporté par les boues kraft, comparativement aux PTM et aux PCTM.
2. Exiger un certificat d'analyse et un contrôle de la qualité de chaque lot de boues reçus. La concentration en cellulose et en matières inorganiques peut servir d'indicateur de qualité, mais c'est vraiment la teneur en azote, en substances extractibles et en boues secondaires qui, même en faible quantité, aura un effet néfaste sur les propriétés des CBP.
3. Porter attention aux caractéristiques de moulage. Il se pourrait que les boues requièrent une plus haute température de mise en forme avec la même matrice thermoplastique. Les propriétés isolantes et hygroscopiques des boues pourraient aussi requérir un temps ou une température plus élevée à l'étuvage avant la fabrication d'objets.
4. Les CBP fabriqués dans cette étude ne sont pas recyclables et constituent un déchet n'ayant aucun potentiel de disposition autre que la valorisation énergétique. Dans une perspective de consommation responsable et de développement durable, il sera primordial d'utiliser une matrice thermoplastique biodégradable ou compostable afin de générer un produit fini, qui le sera aussi. L'acceptabilité sociale sera un facteur-clé dans la promotion de matériaux faits de résidus papetiers.
5. Viser la fabrication d'objets pour des applications non structurales pour lesquels l'ajout de boues dans la matrice thermoplastique procure un avantage par rapport à l'utilisation de la matrice seule. Des moulures décoratives, des

planches ou des rampes de clôture, des panneaux pour revêtement, des armoires ou des contenants pourraient être envisagés, à condition qu'ils soient destinés pour un usage extérieur. Malheureusement, les CBP produits dans cette étude conservent une faible odeur désagréable après le moulage, ce qui limite les applications potentielles. L'utilisation d'un polymère compostable ouvrira aussi des marchés niches, comme la fabrication de contenants pour les plantations, où les boues agiront comme fertilisants et faciliteront la croissance lors de la décomposition du contenant dans le sol.

Pistes de recherche

Le document de cette thèse a été écrit pour répondre à des objectifs précis dans le cadre d'une étude exploratoire visant à valoriser les résidus papetiers issus de trois procédés différents pour en faire des matériaux CBP. En conséquence, plusieurs pistes de recherche demeurent inexplorées ou à compléter, mais voici celles qui seraient à privilégier :

1. Les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les boues ont révélé quelques faiblesses en raison de la présence de matières inorganiques et de protéines provenant des boues secondaires. Il y a certainement un moyen de développer, de modifier ou d'adapter des méthodes d'analyse qui procureraient des résultats plus fiables en ce qui concerne la composition chimique des boues. De plus, la quantité de carbone inorganique n'a pas été mesurée dans le cadre de nos travaux. Il se pourrait que des quantités importantes de carbone inorganique soient séquestrées dans les boues en raison de la séquestration du CO₂ par carbonatation et de la minéralisation du carbone organique par l'activité des microorganismes, comme le suggèrent certaines études qui n'ont pas été mentionnées dans cette thèse.

2. L'utilisation de polymères compostables, générant ainsi des CBP qui seront compostables à leur tour. Le choix d'une matrice de PEHD était approprié puisqu'il s'agit du polymère le plus abondant, autant dans les objets de la vie courante que dans la littérature scientifique. Toutefois, il existe maintenant des polymères compostables offerts sur le marché, comme les copolyesters aromatiques, les polyhydroxalcanoates, les polymères à base d'amidon ou d'acides polylactiques. Ces polymères ont des propriétés différentes, requerront des conditions de mise en forme différentes et pourraient améliorer l'interface polymère-fibres, d'où l'intérêt de les étudier.
3. La modification chimique de la surface des boues pour améliorer l'adhésion avec la matrice thermoplastique. Autant les traitements acides que les traitements basiques sont envisageables. Les bioadhésifs à partir de sucres et de protéines sont plus efficaces après une estérification à la soude caustique. L'effet bénéfique de la délignification des fibres par la soude caustique devrait aussi s'appliquer aux résidus papetiers. Un simple ajustement du pH avec de l'acide sur les boues sortant des décanteurs peut améliorer l'affinité avec les polymères utilisés dans les presses à boues. La lyse complète des boues secondaires pourrait aussi atténuer l'impact néfaste associé à la présence de boues secondaires. Quel serait l'impact de ces traitements suggérés sur les propriétés des composites faits de résidus papetiers?
4. L'utilisation et la caractérisation de boues provenant d'une même usine selon les différents cycles saisonniers. La plupart des usines produisent différents grades de pâtes selon les besoins cycliques du marché, ce qui peut faire varier la composition des boues primaires. De plus, le fonctionnement d'une usine de traitement des eaux est complexe. Les populations des microorganismes varient selon les saisons, et la grande majorité des usines ont des périodes où la stabilité est rompue. Dans certains cas, les polymères utilisés pour la

décantation et la déshydratation doivent être changés, car l'effet désiré est dissipé. Qu'en est-il de l'impact de ces variations sur les propriétés des CBP?

5. L'amélioration du contact ou de l'expérience avec les consommateurs potentiels. L'odeur désagréable des boues est un exemple de problèmes à surmonter. Même si les procédés de mise en forme des CBP réduisent considérablement les odeurs, il devrait sans doute avoir un moyen de les éliminer ou de les remplacer. Qu'en est-il de la toxicité des matériaux CBP? Il est normal de croire que les pathogènes sont éliminés dans les procédés de mise en forme, mais aucune étude n'évalue la toxicité potentielle des CBP, malgré le fait que les résidus papetiers sont ni plus ni moins que l'équivalent d'une soupe biochimique complexe. La coloration des CBP chargés de boues pourrait aussi engendrer quelques défis, car l'apparence visuelle est toujours un facteur important dans la mise en marché de tout produit.
6. L'étude des propriétés et des mécanismes d'interaction entre la matrice polymère et des substrats biologiques comme les sucres, les lipides et les protéines. Une meilleure compréhension des mécanismes d'adhésion et des conditions favorables au moulage des matières plastiques contenant des substrats biologiques permettrait d'évaluer leur compatibilité avec les matrices. Le design des équipements de fabrication pourrait ensuite être révisé afin d'améliorer les matériaux obtenus. La section 1.2.7 regorge de spéculations plausibles sur les possibles effets de l'ajout de ces substrats biologiques dans une matrice polymère. Par contre, rien n'est prouvé scientifiquement, puisque cela ne semble pas être étudié. De nombreuses études traitent du potentiel adhésif des sucres et des protéines et elles ont inspiré les spéculations émises, mais aucune étude ne mise sur les matrices thermoplastiques ni sur les méthodes plasturgistes pour fabriquer des matériaux. Finalement, l'effet des substrats biologiques sur les propriétés des

CBP pourrait aussi être étudié. Il est fort probable que certains ne soient pas désirables, puisque les boues secondaires ont affaibli les CBP obtenus dans cette étude.

ANNEXE A

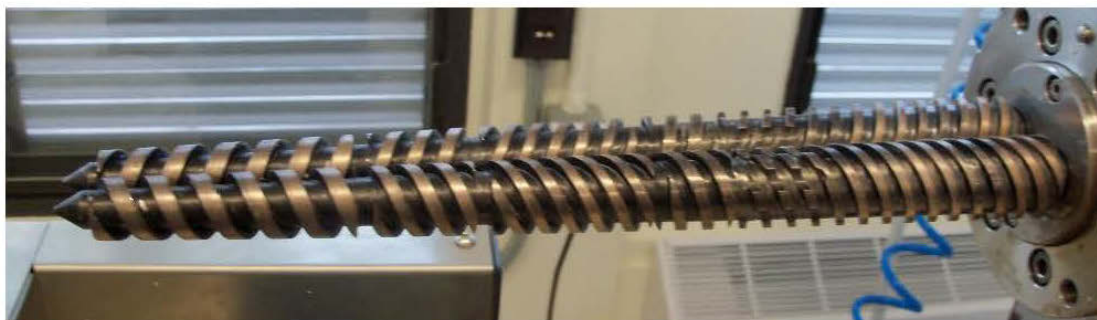
COMPLÉMENT À LA CARACTÉRISATION DES BOUES

Paramètres	PTM		PCTM		Kraft	
	BP	BS	BP	BS	BP	BS
Densité (g/cm ³)	1,5	0,99	1,01	1,02	0,99	1,02
Humidité (%)	97,4	97,22	96,77	96,79	99,47	95,98
pH	6,19	5,76	6,35	6,44	12,2	7,55
Conductivité (mV)	43	66	33	29	-306	-32
MES (%)	2,66	1,36	3,27	3,2	0,51	4,04
MVT (%)	2,02	1,17	2,23	2,66	0,18	1,75
ISV (ml/g)	23	14	28,18	29,35	46,2	24,1
Pentosanes (%)	5,2	3,0	6,7	2,2	8,1	2,4

Source : Nadji *et al.* (2010); Migneault (2011).

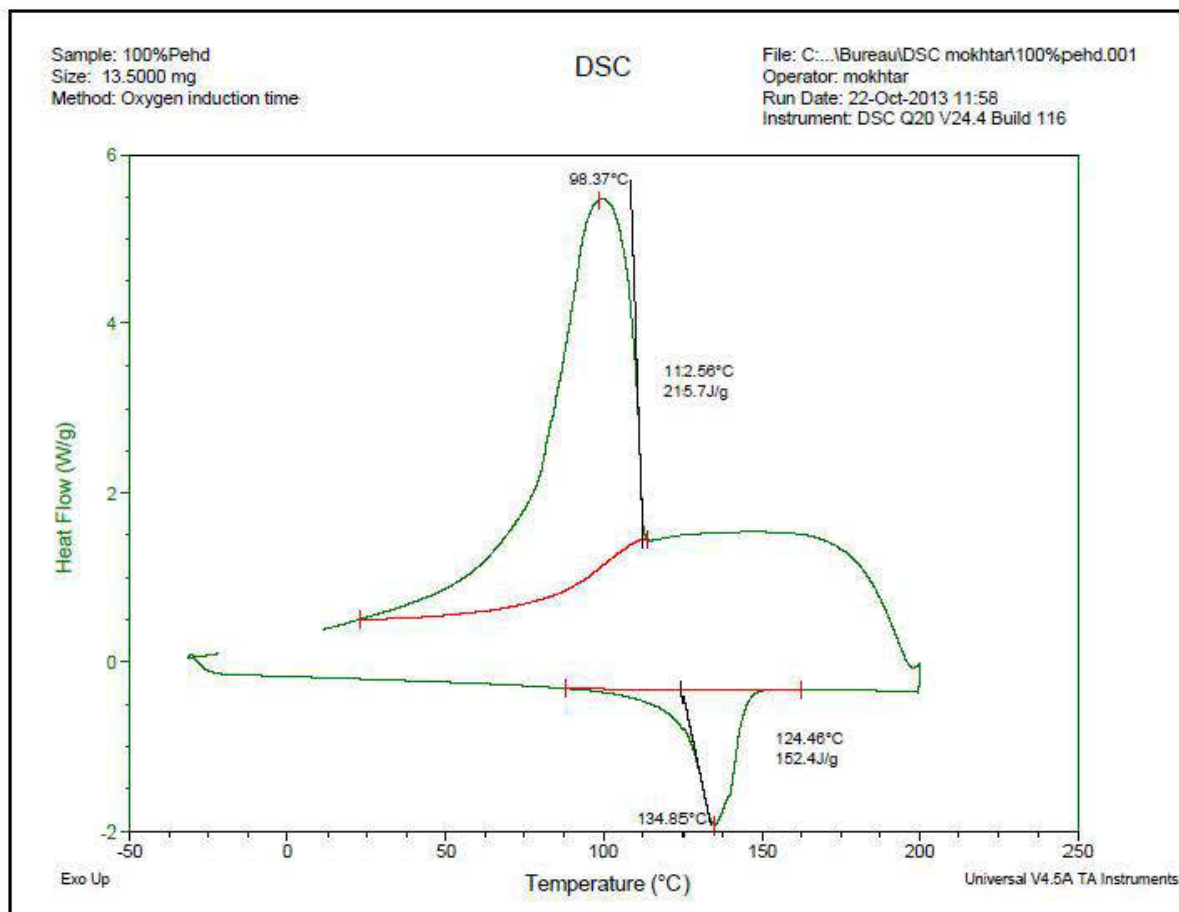
ANNEXE B

CONFIGURATION DES VIS DE L'APPAREIL POL YLAB DE HAAKE



Modèle	CTW 100 OS
Configuration des vis	Vis conique, 30 mm au bout large,
Type de vis	Vis de mélange # série 19200703139007
Ratio d'engrenage	1:1
Type de rotation	Contre-rotative
Vitesse maximale	250 rpm
Température maximale	450°C
Pression maximale	700 bars
Couple maximum	200 N·m
Zone de chauffage	3
Refroidissement	air
Chaufferette externe	2
Zone d'alimentation	Refroidis
Capteurs et ports	2 (1/2" UNF)

ANNEXE C

EXEMPLE DE COURBE OBTENUE EN ANALYSE ENTHALPIQUE
DIFFÉRENTIELLE

ANNEXE D

EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE TRACTION

Zwick / Roell

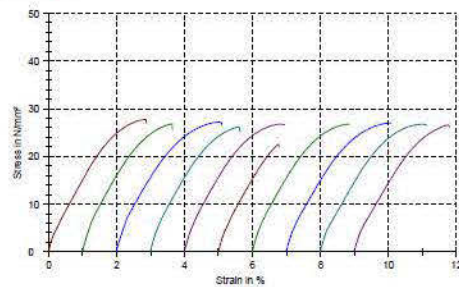
Standard report

10.07.2012

10. juillet 2012, traction CBP boue 40p TMP 37 60p PEHD 3p MAPE.ZSE

Results:

Nr	LO mm	EMod kN/mm ²	Rp x N/mm ²	W to Fmax J/m ²	W to break J/m ²	Rm N/mm ²	e-F max %	eBreak %
1	125,00	1,312	24,196	64003,09	65485,45	27,707	2,837	2,88
2	125,00	1,331	23,002	57651,03	58640,40	26,772	2,616	2,65
3	125,00	1,285	22,538	69268,80	73014,41	27,147	2,995	3,11
4	125,00	1,299	22,723	56028,60	56663,50	26,158	2,607	2,63
5	125,00	1,312	22,826	63911,19	67915,01	26,739	2,835	2,96
6	125,00	1,306	22,494	29304,27	29724,27	22,543	1,767	1,78
7	125,00	1,293	22,901	63041,92	64276,83	26,729	2,818	2,85
8	125,00	1,244	22,832	68914,38	70510,84	26,978	3,033	3,08
9	125,00	1,222	23,242	66591,89	71579,95	26,715	2,988	3,13
10	125,00	1,207	23,312	59421,86	59757,58	26,593	2,781	2,79

Series graph:**Statistics:**

Series	LO mm	EMod kN/mm ²	Rp x N/mm ²	W to Fmax J/m ²	W to break J/m ²	Rm N/mm ²	e-F max %	eBreak %
n = 10								
x	125,00	1,281	23,007	59823,61	61757,02	26,408	2,728	2,79
s	0,00	0,042	0,404	11615,45	12577,71	1,416	0,388	0,40
v	0,00	3,20	2,16	19,42	20,37	6,36	13,48	14,18

ANNEXE E

EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE FLEXION



Standard report

11.07.2012

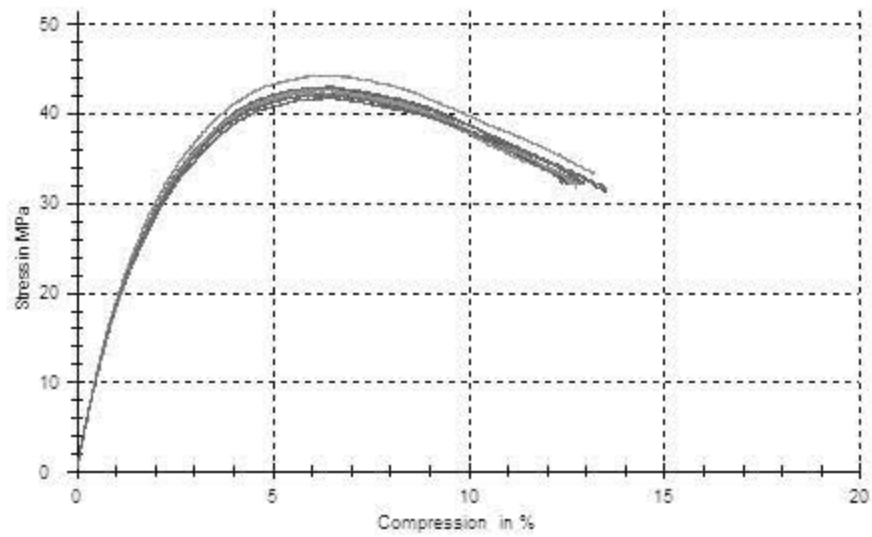
Parameter table:

Customer	: CRC-VACAT	Load cell	: 20 kN
Tester	: Mariam Moulyek	Extensometer	: 80040
Test standard	: ASTM D-790	Specimen holders	: Flexion 3 point
Material	: Boue-Plastic	Machine data	: Control SN: 178201 Crosshead SN: 178201 Force SN: 178203 100 kN

Results:

Nr.	A mm ²	Lx mm	E _{Mod} GPa	E _{max} MPa	ε-F max %	εBreak %
1	38,07	51	1,89	43,04	6,47	12,41
2	38,19	51	1,93	42,68	6,35	12,96
3	38,1	51	1,95	43,00	6,19	12,97
4	38,25	51	1,92	42,40	6,19	12,78
5	38,01	51	1,97	42,93	6,18	12,89
6	38,01	51	1,95	42,77	6,33	12,59
7	38,01	51	2,08	44,37	6,39	13,25
8	38,01	51	1,89	41,75	6,50	13,53
9	38,01	51	1,94	42,73	6,31	12,80
10	38,01	51	1,93	42,14	6,20	13,52

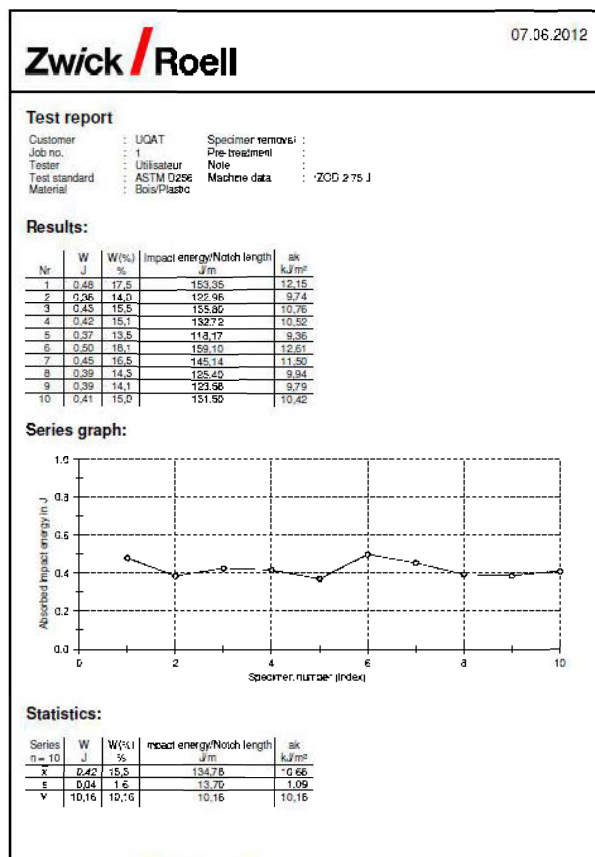
□

Series graph:**Statistics:**

Series	A	L _y	E _{Mod}	F _{max}	ε-F max	ε _{Break}
n = 10	mm ²	mm	GPa	MPa	%	%
x	38,07	51	1,95	42,78	6,31	12,97
s	0,09032	0,000	0,05	0,69	0,12	0,37
v	0,24	0,00	2,81	1,61	1,89	2,85

ANNEXE F

EXEMPLE DE RAPPORT D'UN ESSAI DE RÉSILIENCE



BIBLIOGRAPHIE

- Achilleos, E. C., Georgiou, G. et Hatzikiriakos, S. G. (2002). Role of processing aids in the extrusion of molten polymers. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 8, 7-24.
- ANSI (American National Standards Institute). (2002). *ANSI A208.2-2002 Medium Density Fiberboard (MDF) for Interior Applications*. Gaithersburg : Composite Panel Association.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) et WEF (Water Environment Federation). (1985). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington : American Public Health Association.
- AQME (Association québécoise pour la maîtrise de l'énergie). (2014, 10 décembre). *Procédés de valorisation thermique* [Document Web]. Adresse Web : <http://www.mamunicipaliteefficace.ca/184-efficacite-energetique-ges-procedes-de-valorisation-thermique.html> (Consulté le 14 décembre 2014)
- Baïlon, J.-P. et Dorlot, J.-M. (2000). *Des matériaux*. Montréal : Presses internationales Polytechnique.
- Bala Subramanian, S., Yan, S., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. et Lohani, B. N. (2008). Isolation and molecular identification of extracellular polymeric substances (EPS) producing bacterial strains for sludge settling and dewatering. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43, 1495-1503.
- Baravian, C. (2006). Effets inertiels en rhéométrie instationnaire. *Rhéologie*, 9, 11-21.
- Baudez, J.-C. (2001). *Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage*. Thèse de doctorat inédite, École nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Paris.
- Beauchamp, C. J., Camiré, C. et Chalifour, F.-P. (2006). Use of bark and combined paper sludge for the re-vegetation of bark-covered land. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5, 253-261.
- Beauchamp, C. J., Charest, M.-H. et Gosselin, A. (2002). Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge. *Chemosphere*, 46, 887-895.

- Behzad, T. et Sain, M. (2006, avril). *Numerical Modeling of Hemp Fiber/Thermoset Composites for Automotive Applications*. Conférence présentée au 8th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites, Toronto, Canada.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*. San Diego : Academic Press.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. et Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*. Madison : John Wiley & Sons.
- Bodig, J. et Jayne, B. A. (1982). *Mechanics of Wood and Wood Composites*. New York : Van Nostrand Reinhold Company.
- Boisselle, F. (1999). *Évaluation des performances de l'incinération de boues de désencrage dans un lit fluidisé circulant interne*. Thèse de doctorat inédite, École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Borruso, A. V. (2008). *High-Density Polyethylene Resins*. Englewood : Chemical Economics Handbook – SRI Consulting.
- Botros, M. (2003, décembre). *Development of New Generation Coupling Agents for Wood-Plastic Composites*. Conférence présentée au Intertech Conference – The Global Outlook for Natural and Wood Fiber Composites, New Orleans, États-Unis.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P. et Cloutier, A. (2009). Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 40, 1975-1981.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A. et Riedl, B. (2008). Analysis of among-species variability in wood fiber surface using DRIFTS and XPS: Effects on Esterification Efficiency. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 28, 296-315.
- Browning, B. L. (1967). *Methods of Wood Chemistry, Vol. 2*. New York : Interscience Publishers.
- Cech, M. et Pfaff, F. (1980). *Manuel de l'opérateur de séchoir à bois pour l'est du Canada*. Ottawa : Forintek Canada Corporation, Laboratoire des produits forestiers de l'Est.
- CEPAF (Centre d'expertise sur les produits agroforestiers). (2007). *La production de biocarburants dans les milieux ruraux du Québec*. Québec : ministère des Affaires municipales et des Régions.
- Chahidi Elouazzani, D. (2005). *Caractérisation physico-chimique et valorisation en bâtiment et travaux publics des cendres issues de l'incinération des boues de*

- papeterie*. Thèse de doctorat inédite, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Villeurbanne.
- Chang, W.-P., Kim, K.-J. et Gupta, R. K. (2009). Ultrasound-assisted surface-modification of wood particulates for improved wood/plastic composites. *Composite Interfaces*, 16, 687-709.
- Chapdelaine, F. (1998). *Étude sur la mesure de la rhéologie du béton frais*. Mémoire de maîtrise inédit, Université Laval, Québec.
- Chen, G., Yue, P. L. et Mujumdar, A. S. (2002). Sludge dewatering and drying. *Drying Technology*, 20, 967-988.
- Cheremisinoff, N. P. (1996). *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Woburn : Butterworth-Heinemann.
- Chow, P., Nakayama, F. S., Youngquist, J. A., Muehl, J. H. et Krzysik, A. M. (2002, mai). *Durability of Wood/Plastic Composites Made From Parthenium Species*. Conférence présentée au 33rd Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Suède.
- Coburn, R. et Dolan, G. (1995). Beneficial use of paper mill sludge. *BioCycle*, 36, p. 69-71.
- Collyer, A. A. et Clegg, D. W. (1988). *Rheological Measurement*. London : Elsevier.
- Coussot, P. et Grossiord, J.-L. (2001). *Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton*. Les Ulis : EDP Sciences.
- Crawford, J. H. (1983). Composting of agricultural wastes – a review. *Process Biochemistry*, 18, 14-18.
- CRIQ (Centre de recherche industrielle du Québec). (2003). *Profil des produits forestiers, deuxième transformation. Produits composites, bois-polymère*. Québec : ministère des Ressources naturelles.
- Darwish, S. S., El Hadidi, N. M. N. et Mansour, M. (2013). The effect of fungal decay on ficus sycomorus wood. *International Journal of Conservation Science*, 4, 271-282.
- Davenport, R. (2007). *Chemicals from Biomass*. Englewood : Safe & Sustainable Chemicals Report – SRI Consulting.
- Davis, E., Shaler, S. M. et Goodell, B. (2003). The incorporation of paper deinking sludge into fiberboard. *Forest Projects Journal*, 53, 46-54.
- Dimier, F. (2003). *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*. Thèse de doctorat inédite, École nationale supérieure des mines de Paris, Paris.

- Dintcheva, N. T. et La Mantia, F. P. (1999). Recycling of the "light fraction" from municipal post-consumer plastics: effect of adding wood fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 10, 607-614.
- Fabiyi, J. S. et McDonald, A. G. (2013). Weathering performance of delignified pine-based polyvinyl chloride composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32, 547-563.
- Falk, R. H., Felton, C. et Lundin, T. (2000, mai). *Effects of weathering on color loss of natural fiber: thermoplastic composites*. Conférence présentée au 3rd International Symposium on Natural Polymers and Composites, São Pedro, Brésil.
- Falk, R. H., Felton, C. et Lundin, T. (2001). Effects of weathering on color loss of natural fiber thermoplastic composites. *Journal of Composite in Manufacturing*, 17, 382-385.
- Falk, R. H., Vos, D. et Cramer, S. M. (1999, mai). *The comparative performance of woodfiber-plastic and wood-based panels*. Conférence présentée au 5th International Conference on Woodfiber-Plastic Composite, Madison, États-Unis.
- Farid, S. I., Kortschot, M. T. et Spelt, J. K. (2002). Wood-flour-reinforced polyethylene: Viscoelastic behavior and threaded fasteners. *Polymer Engineering and Science*, 42, 2336-2350.
- Felix, J. M., Gatenholm, P. et Schreiber, H. P. (1993). Controlled interactions in cellulose-polymer composites. I. Effect on mechanical properties. *Polymer Composites*, 14, 449-457.
- FPL (Forest Products Laboratory). (2010). *Wood Handbook, Wood as an Engineering Material*. Madison : Department of Agriculture.
- Frost, R. L., Palmer, S. J. et Reddy, B. J. (2007). Near-infrared and mid-IR spectroscopy of selected humite minerals. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 154-161.
- Gamstedt, E. K., Neagu, R. C., Bogren, K. et Lindstrom, M. (2006, mai). *Micromechanical approaches to development of improved wood-fibre biocomposites*. Conférence présentée au International Conference on Progress in Wood and Bio-Fibre Plastic Composites, Toronto, Canada.
- Ganan, P. et Mondragon, I. (2002). Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 23, 383-394.
- Ganta, M. (2002). *Anaerobic digestion of pulp and paper mill solid wastes: evaluation of operational parameters and microbial diversity*. Thèse de doctorat inédite, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

- Garceau, J. J. (1989). *Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques*. Montréal : Association canadienne des pâtes et papiers.
- Garcia-Franco, C. A. et Mead, D. W. (1999). Rheological and molecular characterization of linear backbone flexible polymers with the Cole-Cole model relaxation spectrum. *Rheologica Acta*, 38, 34-47.
- Gaudin, S., Commereuc, S., Verney, V., Guyonnet, R. et Govin, A. (2007). Durabilité de composites bois – polymères biodégradables. *Matériaux & Techniques*, 95, 143-148.
- Gaudin, S., Fraisse, F., Commereuc, S., Verney, V., Guyonnet, R. et Govin, A. (2006, octobre). *Étude rhéologique de nouveaux biocomposites bois – polymères biodégradables*. Conférence présentée au 41^e Colloque annuel du Groupement français de rhéologie, Cherbourg, France.
- Gaudreault, R. (2006). *La simulation moléculaire dans le contexte de la chimie de la partie humide des pâtes et papiers*. Cours Tech 1997, 2000, 2003 et 2006 : Chimie de la partie humide, PAPTAC, Québec.
- Geng, X., Deng, J. et Zhang, S. Y. (2006). Effects of hot-pressing parameters and wax content on the properties of fiberboard made from paper mill sludge. *Wood and Fiber Science*, 38, 736-741.
- Geng, X., Deng, J. et Zhang, S. Y. (2007a). Pulp and paper sludge as a component of wood adhesive formulation. *Holzforschung*, 61, 688-692.
- Geng, X., Zhang, S. Y. et Deng, J. (2007b). Characteristics of paper mill sludge and its utilization for the manufacture of medium density fiberboard. *Wood and Fiber Science*, 39, 345-351.
- George, J., Sreekala, M. S. et Thomas, S. (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering and Science*, 41, 1471-1485.
- Gerardi, M. H. (2006). *Wastewater Bacteria*. Hoboken : John Wiley & Sons Inc.
- Ghouse, A. et Hashmi, S. (1983). Periodicity of cambium and the formation of xylem and phloem in *Mimusops elengi* L., an evergreen member of tropical India. *Flora*, 173, 479-487.
- Gigler, J. K., van Loon, W. K. P., Vissers, M. M. et Bot, G. P. A. (2000). Forced convective drying of willow chips. *Biomass and Bioenergy*, 19, 259-270.
- Gilbride, K. A. et Fulthorpe, R. R. (2004). A survey of the composition and diversity of bacterial populations in bleached kraft pulp-mill wastewater secondary treatment systems. *Canadian Journal of Microbiology*, 50, 633-644.

- Godard, F., Vincent, M., Agassant, J.-F. et Vergnes, B. (2008). Étude du comportement rhéologique et des propriétés mécaniques de composites sciures de bois-polyéthylène haute densité. *Rhéologie*, 13, 9-21.
- Gonzalez, E. G. C., Costa, D. M. R., Visconte, L. L. Y. et Nunes, R. C. R. (2001). Silica and aluminum hydroxide filled compounds. Processing and vulcanization monitoring. *Polymer Testing*, 20, 703-706.
- Grande, C. et Torres, F. G. (2005). Investigation of fiber organization and damage during single screw extrusion of natural fiber reinforced thermoplastics. *Advances in Polymer Technology*, 24, 145-156.
- Gross, T. S. C. (1993). Thermal drying of sewage sludge. *Water and Environment Journal*, 7, 255-261.
- Guazzelli, E. (2001, octobre). *Rhéologie des fluides complexes* [Document Web]. Adresse Web : <http://iusti.polytech.univ-mrs.fr/~guazzelli/publiperso/Rheo.pdf> (Consulté le 13 décembre 2014)
- H.A. Simons ltée. (1994). *Méthodes de gestion des boues générées par les fabriques de pâtes et papiers (1992) : [rapport synthèse]*. Québec : ministère de l'Environnement et de la Faune.
- Haag, A. P., Geesey, G. G. et Mittleman, M. W. (2006). Bacterially derived wood adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, 177-183.
- Haag, A. P., Maier, R. M., Combie, J. et Geesey, G. G. (2004). Bacterially derived biopolymers as wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24, 495-502.
- Haake. (1994). *An Analytic Overview of Creep Testing*. Karlsruhe : Gebrüder Haake GmbH.
- Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P. et Zoulalian, A. (2006). Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 393-397.
- Hasatani, M., Kobayashi, N. et Li, Z. (2001). Drying and dewatering R&D in Japan. *Drying Technology: An International Journal*, 19, 1223-1251.
- Ibach, R. E., Rowell, R. M., Lange, S. E. et Schumann, R. L. (2001, mai). *Effect of Wet-Dry Cycling on the Decay Properties of Aspen Fiber High-Density Polypropylene Composites*. Conférence présentée au 6^e International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, États-Unis.
- Isayev, A. I. et Modic, M. (1987). Self-reinforced melt processible polymer composites: Extrusion, compression, and injection molding. *Polymer Composites*, 8, 158-175.

- Ismail, S. H. et Abu Bakar, A. (2005a, mai). *Chemical modification of paper sludge filled polypropylene (PP)/ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) composites*. Conférence présentée au The International Conference on Recent Advances in Mechanical & Materials Engineering, Kuala Lumpur, Malésie.
- Ismail, S. H. et Abu Bakar, A. (2005b). A comparative study on the effects of paper sludge and kaolin on properties of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer composites. *Iranian Polymer Journal*, 14, 705-713.
- Ismail, S. H. et Abu Bakar, A. (2006). Effects of chemical modification of paper sludge filled polypropylene (PP)/ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25, 43-58.
- Jaffer, S. A., Bravo, V. L., Wood, P. E., Hrymak, A. N. et Wright, J. D. (2000). Experimental validation of numerical simulations of the kneading disc section in a twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 40, 892-901.
- Julson, J. L., Subbarao, G., Stokke, D. D., Gieselman, H. H. et Muthukumarappan, K. (2004). Mechanical properties of biorenewable fiber/plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2484-2493.
- Koubaa, A. (1996). *Amélioration de la résistance des liaisons dans le papier et le carton par raffinage et par pressage et séchage simultanés*. Thèse de doctorat inédite, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières.
- Koubaa, A. (2004). *Notes de cours, Caractéristiques du bois et des produits dérivés du bois*. Rouyn-Noranda : Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- Krassig, H. A. (1993). *Cellulose: Structure Accessibility and Reactivity (Polymer Monographs)*. Philadelphie : Gordon and Breach Science Publishers.
- Krieger, I. M. et Dougherty, T. J. (1959). A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 3, 137-152.
- Krigstin, S. (2008). *Characterization of recycled paper mill sludge an evaluation of potential applications*. Thèse de doctorat inédite, Université de Toronto, Toronto.
- Krigstin, S. et Sain, M. (2005, février). *Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge*. Conférence présentée au 91^e Congrès annuel de l'Association technique des pâtes et papiers du Canada (ATPPC), Montréal, Canada.
- Krigstin, S. et Sain, M. (2006). Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge. *Pulp and Paper Canada*, 107, 29-32.

- Lamnawar, K. et Maazouz, A. (2008). Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena. *Rheologica Acta*, 47, 383-397.
- Larsen, K. L. (1998). *The effect of C:N ratio on bench-scale composting of pulp and paper biosolids*. Mémoire de maîtrise inédit, University of Manitoba, Winnipeg.
- Le Baillif, M. et Oksman, K. (2006, mai). *The influence of the extrusion process on bleached pulp fiber and its composites*. Conférence présentée au International Conference on Progress in Wood and Bio-Fibre Plastic Composites, Toronto, Canada.
- Le Moigne, N., van den Oever, M. et Budtova, T. (2013). Dynamic and capillary shear rheology of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Engineering and Science*, 53, 2582-2593.
- Lei, H., Pizzi, A. et Du, G. (2008). Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 203-209.
- LERMAB (Laboratoire d'études et de recherche sur le matériau bois). (2007). *Rapport d'activité 2004-2006*. Nancy : INRA/ENGREF/UHP Nancy 1.
- Li, H., Law, S. et Sain, M. (2004). Process rheology and mechanical property correlation of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23, 1153-1158.
- Li, Q. et Matuana, L. M. (2003). Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 278-286.
- Li, T. Q. et Wolcott, M. P. (2004). Rheology of HDPE-wood composites. I. Steady state shear and extensional flow. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 35, 303-311.
- Lisperguer, J., Perez, P. et Urizar, S. (2009). Structure and thermal properties of lignins: Characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54, 460-463.
- Liu, W., Mohanty, A. K., Drzal, L. T. et Misra, M. (2005). Novel biocomposites from native grass and soy based bioplastic: Processing and properties evaluation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 7105-7112.
- Liu, Y. et Li, K. C. (2007). Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27, 59-67.
- Lu, X., Zhang, M. Q., Rong, M. Z., Shi, G. A. et Yang, G. C. (2003). All-plant fiber composites. II. Water absorption behavior and biodegradability of

- unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood. *Polymer Composites*, 24, 367-379.
- Mabee, W. E. (2001). *Study of woody fibre in papermill sludge*. Thèse de doctorat inédite, Université de Toronto, Toronto.
- Mahmood, T. (2010). *Introduction to Waste Treatment and Product Opportunities in the Pulp and Paper Industry*. Communication présentée dans le cadre du cours BIO863X : Séminaire thématique en biotechnologie (UQAT), Rouyn-Noranda, Canada.
- Mahmood, T. et Elliott, A. (2006). A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. *Water research*, 40, 2093-2112.
- Maine, F. (2007, 11 juin). *Wood Plastic Composite Market and Technology – an Update* [Document Web]. Adresse Web : <http://www.plasticstrends.net> (Consulté le 3 octobre 2012)
- Matuana, L. M., Jin, S. et Stark, N. M. (2011). Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 97-106.
- Matuana, L. M., Kamdem, D. P. et Zhang, J. (2001). Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1943-1950.
- MDDEFP (ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs). (2013). *Bilan annuel de conformité environnementale 2011, secteur des pâtes et papiers*. Québec : gouvernement du Québec.
- MDDEP (ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs). (2002). *Guide de valorisation des matières résiduelles inorganiques non dangereuses de source industrielle comme matériau de construction*. Québec : Auteur.
- MDDEP (ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs). (2008). *Bilan annuel de conformité environnementale, secteur des pâtes et papiers*. Québec : gouvernement du Québec.
- MDDEP (ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs). (2011). *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles. Plan d'action 2011-2015. Allier économie et environnement*. Québec : gouvernement du Québec.
- METC Group (Marshall Environmental Training and Consulting Group, Inc.). (1999). *Industrial Activated Sludge Operations*. Corvallis : Auteur.

- Migneault, S. (2007). *Effets de la longueur des fibres sur la formation et les propriétés des composites bois-plastiques*. Mémoire de maîtrise inédit, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi.
- Migneault, S. (2011). *Recyclage des résidus papetiers pour la production de panneaux de fibres*. Thèse de doctorat inédite, Université Laval, Québec.
- Migneault, S., Koubaa, A. et Perré, P. (2014). Effect of fiber origin, proportion, and chemical composition on the mechanical and physical properties of wood plastic composites. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34, 241-261.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. et Wolcott, M. P. (2009). Effect of processing method and fiber size on the structure and properties of WPC. *Journal of Composite Materials*, 40, 80-85.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. et Wolcott, M. P. (2010a). Application of micromechanical models to tensile properties of wood-plastic composites. *Wood Science and Technology*, 45, 521-532.
- Migneault, S., Koubaa, A., Nadji, H., Riedl, B., Zhang, T. et Deng, J. (2010b). Medium-density fiberboard produced using pulp and paper sludge from different pulping processes. *Wood and Fiber Science*, 42, 292-303.
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B., Nadji, H., Deng, J. et Zhang, S. Y. (2011a). Binderless fiberboard made from primary and secondary pulp and paper sludge. *Wood and Fiber Science*, 43, 180-193.
- Migneault, S., Koubaa, A., Riedl, B., Wang, X.-M. et Deng, J. (2011b). Potential of pulp and paper sludge as a formaldehyde scavenger agent in MDF resins. *Holzforschung*, 65, 403-409.
- Mo, X., Zhong, Z., Wang, D. et Sun, X. (2006). Soybean glycinin subunits: Characterization of physicochemical and adhesion properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7589-7593.
- Mohebbi, B. (2005). Attenuated total reflection infrared spectroscopy of white-rot decayed beech wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 55, 247-251.
- Morris, P. I., Minchin, D. et Zylkowski, S. (2007). A mold resistance test on adhesives used in wood composite products. *Forest Products Journal*, 57, 25-29.
- Mustin, M. (1987). *Le compost, gestion de la matière organique*. Paris : Éditions François Dubusc.
- Nadji, H., Migneault, S., Xing, S., Riedl, B., Deng, J., Zhang, S. Y. et Koubaa, A. (2010, février). *Physico-chemical characterization of primary and secondary sludge from three papermaking processes*. Conférence présentée au

- 96th Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montréal, Canada.
- Ngueho Yemele, M. C., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P. et Wolcott, M. (2010). Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. *Composites: Part A*, 41, 131-137.
- Ngueho Yemele, M. C., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P., Stevanovic, T. et Wolcott, M. P. (2013). Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites. *Industrial Crops and Products*, 42, 50-56.
- Nunez, A. J., Kenny, J. M., Reboredo, M. M., Aranguren, M. I. et Marcovich, N. E. (2002). Thermal and dynamic mechanical characterization of polypropylene-woodflour composites. *Polymer Engineering and Science*, 42, 733-742.
- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsa, S. et Viitaniemi, P. (2004). Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24, 13-26.
- Ochoa de Alda, J. A. G. (2008). Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 965-972.
- Ou-Yang, W. et Wu, W.-S. (2002). Investigations of paper mill sludge as a component of container medium. *Plant Pathology Bulletin*, 11, 19-24.
- Pandey, K. K. et Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 151-160.
- Parker, D. S., Kinnear, D. J. et Wahlberg, E. J. (2001). Review of folklore in design and operation of secondary clarifiers. *Journal of Environmental Engineering*, 127, 476-484.
- Pearson, M. A. (2005, octobre). *The Paper Sludge Story: Recycling in Ontario Shows the Dark Side of Green* [Document Web]. Adresse Web : <http://www.rfu.org/cacw/pollutionSludge4.htm> (Consulté le 5 décembre 2012)
- Pelton, R. et Wen, Q. (2012, janvier-février). *Microgels, a new route to getting more glue into paper*. Conférence présentée au 98th Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada, Montréal, Canada.
- Pendleton, D. E., Hoffard, T. A., Adcock, T., Woodward, B. et Wolcott, M. P. (2002). Durability of an extruded HDPE/wood composite. *Forest Products Journal*, 52, 21-27.

- Perré, P. (2007, mai). *Physique et mécanique de l'arbre sur pied*. Conférence présentée dans le cadre du cours Séminaire thématique en biotechnologie de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada.
- Perré, P. et Badel, E. (2006). De l'eau dans l'arbre à l'eau dans le matériau bois : une introduction. *Revue forestière française*, 58, 305-315.
- Pervaiz, M. (2012). *Protein Recovery from Secondary Paper Sludge and Its Potential Use as Wood Adhesive*. Thèse de doctorat inédite, Université de Toronto, Toronto.
- Petrie, E. M. (2007). *Handbook of Adhesives and Sealants*. New York : The McGraw-Hill Companies.
- Pilarski, J. M. et Matuana, L. M. (2006). Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. II. High density polyethylene matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 35-39.
- PIPAME (Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques) et ALCIMED. (2012). *Marché actuel des nouveaux produits issus du bois et évolutions à échéance 2020*. Paris : Nicole Merle-Lamoot, Gilles Pannetier.
- Pluscomposites. (2014, 28 novembre). *Les composites thermoplastiques* [Document Web]. Adresse Web : http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/chroniques-techniques-chapitre6-Francais_0.pdf (Consulté le 9 mars 2015)
- Poirier, V. et Giroux, M. (2004). *Applications d'engrais de ferme et de boues mixtes de papetières en période automnale et printanière : valeur fertilisante et risques environnementaux – Revue de littérature*. Québec : Institut de recherche et de développement en agroenvironnement.
- Pritchard, G. (2004). Two technologies merge: Wood plastic composites. *Reinforced Plastics*, 48, 26-29.
- Pujos, C. (2006). *Estimation de la rhéologie d'un polymère dans une filière d'extrusion. Simulation d'écoulement avec transferts thermiques et inversion de mesures*. Thèse de doctorat inédite, Université de Bordeaux, Bordeaux.
- Qiao, X., Zhang, Y. et Zhang, Y. (2004). Maleic anhydride grafted polypropylene as a coupling agent for polypropylene composites filled with ink-eliminated waste paper sludge flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2320-2325.
- Qiao, X., Zhang, Y., Zhang, Y. et Zhu, Y. (2003). Ink-eliminated waste paper sludge flour-filled polypropylene composites with different coupling agent treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 513–520.

- Raj, R. G. et Kokta, B. V. (1991). Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 31, 1358-1362.
- Rashid, M. T., Barry, D. et Goss, M. (2006). Paper mill biosolids application to agricultural lands: benefits and environmental concerns with special reference to situation in Canada. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 25, 85-98.
- Raszka, A., Chorvatova, M. et Wanner, J. (2006). The role and significance of extracellular polymers in activated sludge. Part I: Literature review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34, 411-424.
- Regnault, J.-P. (1990). *Microbiologie générale*. Montréal : Décarie.
- Reid, R. (2006, 1^{er} avril). Composite decking gets off the ground. *Canadian Plastics* [Périodique en ligne]. Adresse Web : <http://www.canplastics.com/news/composite-decking-gets-off-the-ground/1000203379/> (Consulté le 5 décembre 2012)
- Robertson, G., Olson, J., Allen, P., Chan, B. et Seth, R. (1999). Measurement of fiber length, coarseness, and shape with the fiber quality analyzer. *Tappi Journal*, 82, 93-98.
- Rogers, J. et Simonsen, J. (2005). Interfacial shear strength of wood-plastic composites: a new pullout method using wooden dowels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 19, 975-985.
- Rosen, M. J. et Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Hoboken : John Wiley & Sons Inc.
- Rousset, P., Perré, P. et Girard, P. (2004). Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by a thermal treatment at high temperature. *Holz als Roh und Werkstoff*, 62, 113-119.
- Rowell, R. M. (Dir.). (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton : Taylor & Francis.
- Rutherford, D. W., Wershaw, R. L. et Cox, L. G. (2013, 10 janvier). *Changes in Composition and Porosity Occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components* [Document Web]. Adresse Web : <http://pubs.usgs.gov/sir/2004/5292/> (Consulté le 25 mars 2014)
- Saengsuwan, S., Bualek-Limcharoen, S., Mitchell, G. R. et Olley, R. H. (2003). Thermotropic liquid crystalline polymer (Rodrun LC5000)/polypropylene in situ composite films: rheology, morphology, molecular orientation and tensile properties. *Polymer*, 44, 3407-3415.
- Saheb, D. N. et Jog, J. P. (1999). Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18, 351-363.

- Saikia, B. J. et Parthasarathy, G. (2010). Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *International Journal of Modern Physics, 1*, 206-210.
- SAS Institute Inc. (2008, mars). *SAS/STAT[®] 9.2 User's Guide* [Document Web]. Adresse Web : <https://support.sas.com/documentation/cdl/en/statugpower/61819/PDF/default/statugpower.pdf> (Consulté le 28 mai 2012)
- Savoie, L. (2011). *Réduction de l'impact environnemental du blanchiment au peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des pâtes mécaniques*. Thèse de doctorat inédite, Université de Grenoble, Grenoble.
- Schramm, G. (2000). *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Karlsruhe : Gebrüder Haake GmbH.
- Scott, C. T. et Zauscher, S. (1997). Pulp extrusion at ultra-high consistencies. *TAPPI Proceedings – Environmental Conference & Exhibition, 2*, 739-743.
- Sears, K. D., Jacobson, R. E., Caulfield, D. F. et Underwood, J. (2004, 4 mai). *Methods of making composites containing cellulosic pulp fibers, US 6730249 B2* [En ligne]. Adresse Web : <http://www.google.com/patents/US6730249> (Consulté le 25 mars 2012)
- Selden, R., Nystrom, B. et Langstrom, R. (2004). UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites. *Polymer Composites, 25*, 543-553.
- Shah, V. (2006). *Handbook of Plastic Testing and Failure Analysis*. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc.
- Shebani, A. N., van Reenen, A. J. et Meincken, M. (2009). The effect of wood species on the mechanical and thermal properties of wood-LLDPE composites. *Journal of Composite Materials, 43*, 1305-1318.
- Sherman, L. M. (2004). Rheometers: Which Type Is Right for You? *Plastics Technology, 50*, 64-73.
- Simonsen, J., Freitag, C. M., Silva, A. et Morrell, J. J. (2004). Wood/plastic ratio: Effect on performance of borate biocides against a brown rot fungus. *Holzforschung, 58*, 205-208.
- Smook, G. A. (2002). *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. Vancouver : Angus Wilde Publications Inc.
- Sobczak, L., Steiner, M., Schausberger, A. et Haider, A. (2013). PP-based WPCs– Influence of the molar mass of matrix and coupling agent. *Polymer Composites, 34*, 343-353.
- Son, J., Kim, H.-J. et Lee, P.-W. (2001). Role of paper sludge particle size and extrusion temperature on performance of paper sludge–thermoplastic polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science, 82*, 2709-2718.

- Son, J., Yang, H.-S. et Kim, H.-J. (2004). Physico-mechanical properties of paper sludge-thermoplastic polymer composite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 17, 509-522.
- Soucy, J. (2007). *Potentiel d'utilisation des fibres de papier dans la conception de composites bois polymères par une technologie d'extrusion*. Mémoire de maîtrise inédit, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda.
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. et Riedl, B. (2014). The potential of paper mill sludge for wood plastic composites. *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256.
- Spinu, M. (2010). *Évaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose*. Thèse de doctorat inédite, École nationale supérieure des mines de Paris, Paris.
- Stark, N. M. (2001). Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 14, 421-432.
- Stevanovic, T. (2008). *Protocoles du cours Chimie du bois CHM-22170 session hiver 2008*. Québec : Université Laval, Département des sciences du bois et de la forêt.
- Stokke, D. D. et Gardner, D. J. (2003). Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9, 96-104.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester : John Wiley & Sons Inc.
- Szczesniak, L., Rachocki, A. et Tritt-Goc, J. (2008). Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 15, 445-451.
- Szymanska-Chargot, M. et Zdunek, A. (2013). Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process. *Food Biophysics*, 8, 29-42.
- Taramian, A., Doosthoseini, K., Mirshokraii, S. A. et Faezipour, M. (2007). Particleboard manufacturing: An innovative way to recycle paper sludge. *Waste Management*, 27, 1739-1746.
- Tazi, M., Erchiqui, F., Godard, F., Kaddami, H. et Ajjji, A. (2014). Characterization of rheological and thermophysical properties of HDPE-wood composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40495-40506.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. et Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. New York : The McGraw-Hill Companies.

- Toriz, G., Denes, F. et Young, R. A. (2002). Lignin-polypropylene composites. Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene. *Polymer Composites*, 23, 806-813.
- Trotignon, J.-P., Verdu, J., Dobraczynski, A. et Piperau, M. (2006). *Matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Paris : AFNOR-Nathan.
- Tucker, B. J. et Bender, D. A. (2003). Continuous ultrasonic inspection of extruded wood-plastic composites. *Forest Products Journal*, 53, 27-32.
- Vahur, S. (2009). *FT-IR Spectra of binders and colorants* [Document Web]. Adresse Web : http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/ (Consulté le 5 juin 2012)
- Vance, E. D. (2000). Utilizing paper mill bi-products as forest soil amendments: forest responses, recommendations, and industry case studies. *NCASI Technical Bulletin*, 798.
- Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P. et Santas, R. (2004). Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*, 19, 245-254.
- Vu, B., Chen, M., Crawford, R. J. et Ivanova, E. P. (2009). Bacterial extracellular polysaccharides involved in biofilm formation. *Molecules*, 14, 2535-2554.
- Wang, Y., Sun, X. S. et Wang, D. (2006). Performance of soy protein adhesives enhanced by esterification. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 49, 713-719.
- Weimer, P. J., Koegel, R. G., Lorenz, L. F., Frihart, C. R. et Kenealy, W. R. (2005). Wood adhesives prepared from lucerne fiber fermentation residues of *Ruminococcus albus* and *Clostridium thermocellum*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 66, 635-640.
- Wilson, C. A., Murthy, S. M., Fang, Y. et Novak, J. T. (2006, octobre). *The effect of digester temperature on the production of volatile organic sulfur compounds associated with thermophilic anaerobic biosolids*. Conférence présentée au 79th Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference, Dallas, États-Unis.
- Winandy, J. E., Stark, N. M. et Clemons, C. M. (2004, avril). *Considerations in recycling of wood-plastic composites*. Conférence présentée au 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Allemagne.
- Wolcott, M. P. (2003, octobre). *Production Methods and Platforms for Wood Plastic Composites*. Conférence présentée au Non-Wood Substitutes for Solid Wood Products Conference, Melbourne, Australie.

- Wolcott, M. P., Chowdhury, M. J. A., Harper, D., Li, T. Q., Heath, R. B. et Rials, T. G. (2001, mai). *Coupling agent/lubricant interactions in commercial woodfiber-plastic composite formulations*. Conférence présentée au 6th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, États-Unis.
- Xing, S. (2013). *Potentiel des boues secondaires comme co-adhésif de l'urée-formaldéhyde pour la fabrication des panneaux de particules*. Thèse de doctorat inédite, Université Laval, Québec.
- Xing, S., Riedl, B., Nadjji, H., Deng, J. et Koubaa, A. (2012, janvier-février). *Potential of pulp and paper secondary sludge as co-adhesive for particleboard manufacturing*. Conférence présentée au Second International Forest Biorefinery Symposium, Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC), Montréal, Canada.
- Yacykewych, A. (2004, septembre). *Characterizing Colorants and Additives by Torque Rheometry*. Conférence présentée au Regional Technical Conference (RETEC), Marco Island, États-Unis.
- Yang, L. et Liu, S. (2005). Kinetic model for Kraft pulping process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 7078-7085.
- Yu, G.-H., He, P.-J., Shao, L.-M. et He, P.-P. (2008). Stratification structure of sludge flocs with implications to dewaterability. *Environmental Science and Technology Letters*, 42, 7944-7949.
- Zaddi, E. H. (2002). *Procédé de transformation des matières plastiques I*. Québec : Les Presses de l'Université Laval.
- Zaddi, E. H. (2003). *Procédé de transformation des matières plastiques II*. Québec : Les Presses de l'Université Laval.
- Zauscher, S. et Scott, C. T. (1996, septembre). *Pulp extrusion: A new processing method for recycling wastepaper and sludge and its application for building materials*. Conférence présentée au The Use of Recycled Wood and Paper in Building Applications, Madison, Wisconsin.
- Zauscher, S., Scott, C. T., Willett, J. L. et Klingenberg, D. L. (2000). Pulp extrusion for recycling wastepapers and paper mill sludges. *Tappi Journal*, 83, 1-10.
- Zeghdani, R., Koubaa, A. et Mahmood, T. (2011, mai). *Optimisation du pouvoir calorifique des boues papetières en fonction de la constitution et du taux de déshydratation*. Conférence présentée au 79^e congrès de l'ACFAS, produits à base de bois, matériaux renouvelables et durables, Sherbrooke, Canada.
- Zerhouni, A. (2010). *Caractérisation des propriétés physico-chimiques des boues issues des principaux procédés papetiers*. Mémoire de maîtrise inédit, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi.

- Zerhouni, A., Mahmood, T. et Koubaa, A. (2012). The use of paper mill biotreatment residue as furnish or as a bonding agent in the manufacture of fibre-based boards. *J-For, A Paptic Journal*, 2, 19-24.
- Zhang, H., Lamnawar, K. et Maazouz, A. (2012). Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights. *Rheologica Acta*, 51, 691-711.
- Zhang, H., Lamnawar, K. et Maazouz, A. (2013). Rheological modeling of the mutual diffusion and the interphase development of an asymmetrical bilayer based on PMMA and PVDF model compatible polymers. *Macromolecules*, 46, 276-299.
- Zhang, J.-J. et Huang, H.-X. (2008). Rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites: effects of filler-filler and polymer-filler interactions. *Antec Conference Proceedings*, 1, 44-48.
- Zhang, Y., Zhang, S. Y. et Chui, Y. H. (2006). Impact of melt impregnation on the color of wood-plastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2149-2157.