Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
M. Guillaume LEFEBVRE

le : mardi 14 décembre 2010

Titre :

Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec) : influence sur leurs propriétés physico-chimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse

---

JURY

Christine FRANCES, Directrice de Recherche CNRS/ ENSIACET, Toulouse, Examinateur
Fumio SAITO, Professeur des Universités, Université de Tohoku, Japon, Examinateur
Mojtaba GHADIRI, Professeur des Universités, Université de Leeds , Roy. Uni, Examinateur
Laurence GALET, Maître assistant, EMAC, Albi, Directrice de thèse
Alain CHAMAYOU, Maître assistant, EMAC, Albi, Membre

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
Centre RAPSODEE

Directeur(s) de Thèse :

Laurence GALET, Maître assistant, EMAC, Albi

Rapporteurs :
Isabelle PEZRON, Professeur des Universtiés, UTC, Compiègne
Gérard THOMAS, Professeur émérite, EMSE, Saint Etienne

Table des matières

Table des matières i

Introduction générale 1

I Etude bibliographique 5

1 Physico-chimie de l'interface solide - liquide 7
1.1 Relation entre les énergies interfaciales mises en jeu 8
1.1.1 Tension de surface d'un liquide 8
1.1.2 Relation entre travail d'adhésion, forces intermoléculaires et énergie interfaciale 10
1.1.2.1 Travail de cohésion 10
1.1.2.2 Travail d'adhésion 10
1.1.2.3 Les forces intermoléculaires 11
1.1.3 Relation entre travail d'adhésion et énergie de surface : les modèles mathématiques 13
1.1.3.1 Le modèle de Fowkes 13
1.1.3.2 Le modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble 14
1.1.3.3 Le modèle de van Oss 14
1.1.3.4 Le modèle de Wu 15
1.1.3.5 Le modèle de Neumann 15
1.1.3.6 Le modèle de Good et Garifalco 16
1.2 Définition et limites de l'angle de contact 17
1.2.1 Equation de Young 17
1.2.2 Hétérogénéité de surface 19
1.2.3 Adsorption de vapeur 19
1.3 Détermination de l'énergie de surface d'une poudre 20
1.3.1 Energie de surface critique γ_c 20
1.3.2 La montée capillaire : équation de Washburn 21
1.3.3 La Gravimétrie de Sorption de Vapeur DVS 23
1.3.4 La chromatographie gazeuse inverse CGI 24
1.3.4.1 La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie CGI-DI 24
1.3.4.2 La chromatographie gazeuse à concentration finie CGI-CF 28

1.3.5 Méthode de la goutte posée 30

2 Relation entre énergie de surface ou interfaciale et procédés 33
2.1 Le broyage, le mélange et la granulation 33
2.1.1 Le broyage 33
2.1.1.1 Définition 33
2.1.1.2 Influence du broyage sur l'énergie de surface 34
2.1.2 Le mélange de poudres 35
2.1.2.1 Les différentes théories de mélange 35
2.1.2.2 Prédiction de l'organisation d'un mélange à partir de l'énergie de surface des poudres 36
2.1.3 La granulation en voie humide 38
2.1.3.1 Principe et intérêts 38
2.1.3.2 Rôle du travail d'adhésion particule-liant sur la granulation en voie humide 39
2.2 La dispersion des poudres 42
2.2.1 Travail d'adhésion et dispersion d'une poudre 42
2.2.2 Agitation mécanique : rôle et caractérisation 44
2.2.2.1 Rôle de l'agitation dans la dispersion des poudres . . . 44
2.2.2.2 Puissance dissipée, débit de pompage et temps de mélange 46
2.2.2.3 Déstabilisation et stabilisation des suspensions 47
2.3 conclusion 50

II Matériels et méthodes 53

3 Enrobage à sec du talc avec l'Aérosil® R972 55
3.1 L'enrobage à sec 55
3.1.1 Principe, origine et forces mises en jeu 56
3.1.2 Le mélangeur à haut cisaillement : Cyclomix® 58
3.1.3 Le broyeur à billes planétaire : BBP 59
3.2 Le système de poudres : talc / silice nanométrique 60
3.2.1 Le talc 60
3.2.1.1 Structure et origine 60
3.2.1.2 Intérêts et utilisations du talc industriel 62
3.2.1.3 Propriétés de surface des particules de talc 63
3.2.2 La silice nanométrique hydrophobe : Aérosil® R972 64

4 Caractérisation et mise en dispersion des particules 65
4.1 Caractérisation physique des particules 65
4.1.1 Observations au microscope électronique à balayage 65
4.1.2 La granulométrie des échantillons 67
4.1.3 La surface spécifique S_{BET} : théorie Brunauer-Emmet-Teller . . 69
4.1.4 La masse volumique ρ_S 70
4.1.5 La diffraction des rayons X 71

4.1.6 Les propriétés d'écoulement . . . 71
4.1.6.1 Les densités aérée et tassée . . . 71
4.1.6.2 L'angle de talus . . . 72
4.1.6.3 Mesures au rhéomètre à poudre Freeman Technology (FT4) . . . 72
4.2 Caractérisation physico-chimique des particules . . . 74
4.2.1 Méthode de Stevens . . . 74
4.2.2 Méthode de la goutte posée . . . 75
4.2.3 La montée capillaire . . . 76
4.2.4 La DVS . . . 77
4.2.5 La CGI . . . 78
4.3 Le système de dispersion et la mesure des vitesses de dispersion . . . 80
4.3.1 Description du dispositif . . . 80
4.3.1.1 Le capteur à fibre optique . . . 80
4.3.1.2 Le montage expérimental . . . 81
4.3.1.3 Caractéristiques d'agitation . . . 83
4.3.2 Exemple de cinétique de dispersion : traitement du signal . . . 83

III Résultats expérimentaux 85

5 Enrobage à sec du talc : mouillabilité et dispersibilité 87
5.1 Méthodologie expérimentale . . . 87
5.1.1 Le Cyclomix® . . . 87
5.1.2 Le broyeur à billes planétaire BBP . . . 88
5.2 Influence de la concentration en silice hydrophobe . . . 89
5.2.1 Granulométrie, masse volumique et surface spécifique des échantillons . . . 89
5.2.2 Observations microscopiques de l'enrobage . . . 92
5.2.3 Caractérisation physico-chimique des particules . . . 96
5.2.3.1 Méthode de Stevens . . . 96
5.2.3.2 Montée capillaire et goutte posée . . . 97
5.2.4 Influence du travail d'adhésion sur la vitesse de dispersion . . . 99
5.2.4.1 Enrobage avec le Cyclomix® . . . 100
5.2.4.2 Enrobage avec le BBP . . . 103
5.3 Influence du temps d'enrobage . . . 104
5.3.1 Granulométrie, masse volumique et surface spécifique des échantillons . . . 104
5.3.2 Montée capillaire et goutte posée . . . 107
5.3.2.1 Influence du temps de traitement sur le talc seul : 0 % Si 107
5.3.2.2 Influence du temps d'enrobage pour une concentration de 3 % de silice hydrophobe . . . 108
5.3.3 Influence du temps de traitement sur la vitesse de dispersion . . . 110
5.3.3.1 Talc sans silice hydrophobe . . . 110
5.3.3.2 Talc enrobé avec 3 % de silice hydrophobe . . . 117

5.4 Conclusion 123

6 Etude par CGI, goutte posée et DVS 125
6.1 Etude du talc *J* et de l'Aérosil® R972 bruts 125
6.1.1 Le talc *J* brut 125
6.1.1.1 La CGI-DI 125
6.1.1.2 La CGI-CF 126
6.1.1.3 La méthode de la goutte posée 128
6.1.2 L'Aérosil® R972 brute 129
6.1.2.1 La CGI-DI 129
6.1.2.2 La CGI-CF 129
6.1.2.3 La méthode de la goutte posée 131
6.2 Etude des mélanges : Influence de la concentration d'Aérosil® R972 . . 131
6.2.1 La CGI-DI 131
6.2.2 La CGI-CF 132
6.2.3 La méthode de la goutte posée 134
6.3 Influence du temps de traitement du talc seul (0 % Si) 135
6.3.1 La CGI-DI 135
6.3.2 La CGI-CF 135
6.3.3 La méthode de la goutte posée 137
6.4 Influence du temps d'enrobage (3 % Si) 137
6.4.1 La CGI-DI 137
6.4.2 La CGI-CF 138
6.4.3 La méthode de la goutte posée 139
6.5 Influence du temps de traitement de l'Aérosil® R972 seule 139
6.5.1 La CGI-DI 139
6.5.2 La CGI-CF 140
6.5.3 La méthode de la goutte posée 142
6.6 Compléments : Etude en DVS 143
6.7 Conclusion 144

7 Influence de la vitesse d'agitation du liquide 147
7.1 Influence de la puissance volumique d'agitation 148
7.2 Influence de la concentration en Aérosil® R972 151
7.3 Conclusion 153

Conclusion générale et perspectives 155

Nomenclature 159

Table des figures 165

Liste des tableaux 169

Bibliographie 173

Annexe A **183**

Annexe B **185**

Annexe C **187**

Article dans Powder Technology **191**

Article dans AIChE **199**

Introduction générale

L'industrie s'est très fortement investie durant de nombreuses années dans la création de nouveaux produits, élaborés à partir de nouvelles matières, et dans la mise au point de nouveaux procédés. Actuellement, un terme est en plein essor, il s'agit du génie des produits. Cet intitulé repose sur le fait que de très nombreuses sciences de l'ingénieur s'orientent vers le produit lui-même, sa qualité, l'optimisation de sa fabrication, son utilité mais également dans un contexte de développement durable très fort, sa bio-compatibilité et son avenir après usage. Le domaine des solides divisés qui regroupe de multiples industries comme l'industrie pharmaceutique, cosmétique, alimentaire et la parachimie, est un des secteurs clés pour ce qui est de l'élaboration de produits à propriétés d'usage contrôlées. Il devient alors fondamental de contrôler la formulation des poudres qui est indéniablement régie par les aspects physico-chimiques, plus particulièrement les propriétés de surface. Les interactions solides-liquides sont un exemple de ce qui dépend majoritairement des propriétés de surface. Ces interactions sont notamment observées dans deux phénomènes. Le premier phénomène intervient lors de l'imprégnation du solide par la phase liquide, notamment en granulation humide où l'enjeu final est de contrôler les propriétés des granulés obtenus. Le deuxième phénomène intervient lors de la mise en dispersion du solide divisé dans un liquide, étape pouvant être suivie d'une dissolution. Le passage de l'interface liquide-vapeur par la poudre dépend fortement des interactions solide-liquide. Après dispersion, aux interactions solide-liquide s'ajoutent les interactions solide-solide, l'ensemble régissant les phénomènes d'aggrégation et/ou de floculation. Le contrôle de ces phénomènes peut permettre notamment une redispersion instantanée d'une suspension par simple agitation manuelle.

C'est dans ce contexte que deux programmes de recherche ont été menés au sein du centre RAPSODEE. Le premier [Goalard, 2005] avait pour objectif d'étudier la dispersion de poudres fines en milieu liquide. En effet, la fabrication de nombreux produits passe par cette étape de mise en dispersion. C'est le cas dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication de certaines préparations orales. L'industrie cosmétique a également recours au procédé de dispersion en phase liquide pour la fabrication de certaines crèmes nettoyantes ou solaires. Il en est de même pour l'industrie des peintures avec la dispersion de pigments. En agroalimentaire, la boisson chocolatée est un exemple classique de dispersion de poudre en milieu liquide . Dans cette étude, c'est le talc qui a été choisi. Son utilisation principale a lieu dans l'industrie papetière, il est utilisé pour diverses applications en tant que charge. Ce minerai lamellaire est un solide hétérogène dont la composante hydrophobe majoritaire est attribuée aux

surfaces basales, les surfaces latérales hautement énergétiques étant hydrophiles. Trois talcs de taille différente ont ainsi pu être étudiés en terme de dispersibilité en phase aqueuse. Différents paramètres ont été étudiés tels que leur énergie de surface, leur surface spécifique et la puissance d'agitation utilisée.

Un autre domaine repose sur la modification de la surface d'une poudre de gel de silice [Ouabbas, 2007]. Le procédé d'enrobage en voie sèche a été utilisé afin d'enrober le gel de silice avec du stéarate de magnésium. L'association de particules par enrobage à sec ne signifie pas qu'une simple adhésion entre particules mais de solides liaisons causées par les interactions entre particules hôtes et particules invités et par l'action mécanique du dispositif utilisé. D'un point de vue environnemental, ce procédé n'utilise pas de solvants (notamment pas de solvants organiques) contrairement à la voie humide, et ne nécessite donc pas d'étape de séchage ultérieure. Afin de créer les fortes interactions entre particules, trois appareils mettant en jeu des types de forces différentes ont été utilisées dans la thèse de Yamina Ouabbas. Les interactions entre particules ont été mesurées entre autre par microscopie à force atomique. La modification de la surface des particules a alors été étudiée notamment en terme de mouillabilité (caractère hydrophile / hydrophobe).

C'est à l'intersection de ces deux principaux travaux [Goalard, 2005] [Ouabbas, 2007] que se situe la présente étude. La poudre étudiée est le talc qui a été enrobé en voie sèche avec de la silice nanométrique hydrophobe (Aérosil® R972). Deux dispositifs ont été utilisés pour l'enrobage : un mélangeur à haut cisaillement (Cyclomix®) et un broyeur à billes planétaire (BBP) avec deux tailles de billes (10 mm et 15 mm). En ce qui concerne le procédé, deux paramètres majeurs ont été étudiés, à savoir la concentration en particules invitées et le temps de traitement. Le premier objectif est d'étudier l'effet de l'enrobage sur la mouillabilité des particules de talc. Cette mouillabilité est interprétée en terme de travail d'adhésion particules / eau puis l'effet de cette modification de mouillabilité sur la vitesse de dispersion des particules est étudié. L'enrobage ne modifie pas seulement la mouillabilité ce qui signifie que d'autres paramètres influant sur la dispersibilité ont été étudiés comme la surface spécifique, la masse volumique, la densité aérée et tassée, la rhéologie de la poudre etc. Le deuxième objectif est d'étudier plus en détail les modifications de surface apportées par l'enrobage par étude en chromatographie gazeuse inverse (CGI), goutte posée avec deux liquides (permettant le calcul de l'énergie de surface) et en adsorption dynamique de vapeur (DVS). Le dernier objectif est d'étudier la puissance volumique d'agitation de la phase aqueuse sur la mise en dispersion des particules pour différentes concentrations en Aérosil® R972.

Les deux premiers chapitres de ce manuscrit représentent la partie bibliographique de cette étude. Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les bases de la physico-chimie d'une interface solide-liquide. Après avoir présenté les forces intermoléculaires à l'origine des travaux d'adhésion et de cohésion, l'accent est mis sur l'existence de différents modèles mathématiques permettant de faire le lien entre le travail d'adhésion et l'énergie de surface. La détermination du travail d'adhésion et donc de l'énergie de surface passe par la mesure de l'angle de contact. Les notions

d'hystérèse et d'adsorption de vapeur permettent de mettre en avant la difficulté que peut représenter la mesure de l'angle de contact sur des systèmes particulaires. Enfin, différentes techniques permettant de calculer l'énergie de surface sont présentées. Les nombreux modèles mathématiques associés aux différentes techniques de mesure et aux paramètres modifiant l'angle de contact sont autant d'éléments qui permettent de mettre en avant la difficulté que représente la mesure de l'énergie de surface d'un solide divisé.

Le deuxième chapitre met en évidence l'intérêt primordial que représentent les phénomènes de surface sur différents procédés intervenant dans la technologie des poudres : le broyage, le mélange de poudres, la granulation en voie humide et la dispersion des poudres. Cette dernière, intervenant spécifiquement dans cette étude a été détaillée en soulignant l'importance du passage de l'interface liquide-vapeur et le rôle et la caractérisation de l'agitation mécanique. Dans le troisième chapitre, après avoir décrit le procédé d'enrobage à sec, les appareils utilisés pour celui-ci, à savoir le Cyclomix® et le broyeur à billes planétaire, sont introduits. Ensuite le talc, sa structure, son intérêt et ses propriétés de surface sont présentés. De même, l'Aérosil® R972 est décrite à la fin de ce chapitre. Le quatrième chapitre présente la suite des matériels et méthodes utilisés avec d'abord l'appareillage utilisé pour la caractérisation physique. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation physico-chimique des particules sont décrites pour finir sur la présentation du système de dispersion des particules.

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus pour cette étude et leur discussion. Le chapitre 5 présente les différents paramètres utilisés pour modifier la surface du talc, à savoir la concentration en silice hydrophobe, le temps de traitement dans chacun des appareils (en l'absence de silice hydrophobe) et le temps d'enrobage (en présence de 3 % de silice). La modification de chacun de ces paramètres sur la mouillabilité des particules a été étudiée ainsi que l'effet sur la mise en dispersion des particules. Les autres paramètres pouvant être modifiés par le passage dans les appareils d'enrobage et avoir une influence sur la dispersion des particules comme la rhéologie de la poudre ou sa flottabilité, ont également été explorés. Le chapitre 6 apporte des éléments confirmant les modifications de surface subies par les particules grâce à une étude en CGI, en goutte posée avec deux liquides et en DVS. Enfin le chapitre 7 est une étude prospective de l'effet de la puissance volumique d'agitation de la phase aqueuse sur la mise en dispersion des particules enrobées avec différentes concentrations en Aérosil® R972.

Enfin, une conclusion générale permet de faire le point sur les résultats obtenus et sur leurs intérêts dans le domaine du génie des produits. Des perspectives mettent en lumière de futurs axes de recherche.

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Physico-chimie de l'interface solide - liquide

L'énergie de surface des solides et plus particulièrement des poudres a une influence certaine sur les procédés (granulation, dispersion, mélange etc.) dans de nombreux domaines comme l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire...En effet, cette énergie de surface est directement liée aux interactions que la poudre a avec son environnement tels que d'autres poudres ou un liquide ou un gaz. Cependant cette énergie de surface, contrairement à la tension de surface des liquides, est difficile à mesurer directement, notamment à cause de l'immobilité des molécules dans une phase solide [Tavana et Neumann, 2007].

Durant ces dernières années, différentes techniques ont été étudiées pour calculer cette énergie de surface via la mesure d'angle de contact : la méthode de la goutte posée, la montée capillaire ou l'adsorption de vapeur avec des techniques comme la chromatographie gazeuse inverse (CGI) ou la gravimétrie de sorption de vapeur (DVS). A ces différentes techniques, s'ajoutent différents modèles pouvant être utilisés pour le calcul de l'énergie de surface d'une poudre tels que les modèles de Wu, de Fowkes, de Good-van Oss...

Enfin, l'énergie de surface d'une poudre ne dépend pas que de sa nature mais aussi de la taille des particules, de sa rugosité, sa porosité etc. L'association de ces différents paramètres induit des variations plus ou moins importantes dans la mesure de l'énergie de surface de différentes poudres de même nature comme le montre le tableau 1.1. Ces valeurs ont donc plus un rôle qualitatif que quantitatif.

L'objectif de ce premier chapitre est de suivre un cheminement expliquant la relation entre la tension de surface d'un liquide et l'énergie interfaciale entre un liquide et un solide (travail d'adhésion) d'une part et la relation entre cette énergie interfaciale et l'énergie de surface de la poudre (modèles mathématiques) d'autre part. Cela permet d'aboutir aux notions d'angle de contact et de mouillabilité qui sont indispensables pour mesurer aussi bien qualitativement que quantitativement l'énergie de surface d'une poudre. Enfin, un bilan sera fait sur l'utilisation des différentes notions de tension de surface, énergie interfaciale et énergie de surface et leur importance dans le domaine du génie des procédés et notamment la dispersion de poudre dans un milieu liquide.

	Etude	Technique	γ_S mJ/m^2	γ_S^d mJ/m^2	γ_S^p mJ/m^2
Cellulose microcrystalline (MCC)	[Pinto et al., 1995]	Wilhelmy	63,9	17,3	46,6
	[Tuske et al., 2005]	Wilhelmy	50,9	40,9	18,1
	[Ahfat et al., 1997]	Wilhelmy	56,8	43,6	13,2
	[Swaminathan et al., 2006]	CGI*	-	66,8	-
Hydroxy propyl methylcellullose (HPMC)	[Barra et al., 1998]	goutte posée	34	17	17
	[Planinsek et al., 2000]	Wilhelmy	45,7	38,2	7,5
	[Rowe, 1990]	Données littéraires	48,4	18,8	29,9
Lactose	[Pinto et al., 1995]	Wilhelmy	62 ,2	17,3	44,9
	[Tuske et al., 2005]	Wilhelmy	54,7	31,1	23,6
	[Swaminathan et al., 2006]	CGI*	-	40,6	-

Tableau 1.1 – *Valeurs d'énergie de surface obtenues par différentes techniques pour trois poudres différentes. *CGI = Chromatographie gaz inverse.*

1.1 Relation entre les énergies interfaciales mises en jeu

1.1.1 Tension de surface d'un liquide

Les molécules dans un liquide à l'équilibre sont dans la configuration qui minimise l'enthalpie libre totale. Si on amène une molécule de liquide à sa surface, on s'éloigne de ce minimum et l'environnement de la molécule n'est plus optimal : il faut donc fournir de l'enthalpie libre à une molécule pour l'amener à sa surface, plus précisément à l'interface liquide-vapeur. On nomme tension superficielle ou tension de surface γ_L ou également tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV}, cette enthalpie libre par unité de surface : pour augmenter de dA l'aire de la surface libre du liquide, il faut fournir le travail $\gamma_L dA$; γ_L est la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à l'aire A de la surface libre, à température T, volume V et nombre de molécules n_m constants :

$$\gamma_L = \left(\frac{\Delta G_a}{\Delta A}\right)_{T,V,n_m} \tag{1.1}$$

L'unité du système international pour les tensions superficielles est le J/m^2. Les tensions superficielles des liquides s'expriment en général plutôt en N/m, ce qui est strictement équivalent. Une tension superficielle est donc aussi une force par unité de longueur. L'ordre de grandeur des tensions superficielles des liquides courants à température ambiante est de quelques dizaines de mN/m. Par exemple la tension superficielle de l'eau à 20°C est de 72,8 mN/m. Cette tension superficielle peut être diminuée en ajoutant ce que l'on appelle un tensioactif qui est une molécule amphiphile c'est-à-dire qui possède au moins une partie hydrophile (polaire) et au moins une partie hydrophobe (apolaire). L'incompatibilité entre ces deux parties est à la base des propriétés de cette famille de molécules qui vont venir s'adsorber à l'interface eau-air. D'ailleurs, la tension de surface d'un liquide peut aussi s'appeler tension interfaciale liquide-vapeur.

Il existe différentes techniques pour mesurer la tension de surface comme la méthode de la lame de Wilhelmy utilisée dans cette étude. Selon cette technique, lorsqu'une lame mince est plongée dans un liquide, la tension de surface se manifeste par le ménisque qui se forme le long de son périmètre. Le bilan des forces verticales montre que le poids, mg, du ménisque supporté par la lame est égal à la force fournie par la surface. Cette force est égale à la composante verticale de la tension de surface, $\gamma_L cos\theta$, où θ est l'angle de contact avec la lame, multiplié par le périmètre de la lame, 2(l+e), avec l la longueur et e l'épaisseur de la lame. Le bilan des forces est donc le suivant : $mg = 2\gamma_L(l+e)cos\theta$.

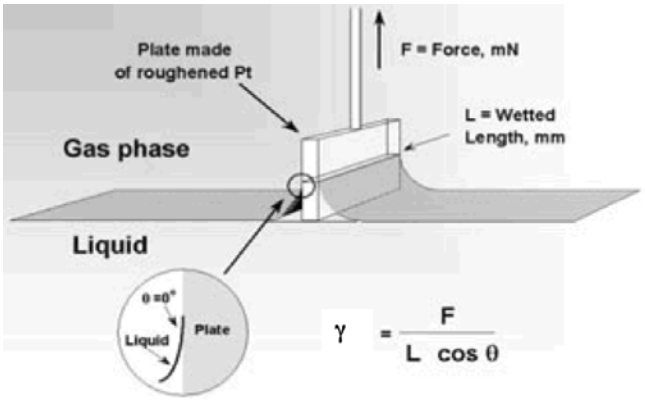

Figure 1.1 – *Représentation graphique de la lame de Wilhelmy*

La mesure de m grâce à une balance permet donc d'accéder à la tension de surface, sachant que g est l'accélération due à la pesanteur, égale à 9,81m.s^{-2}. Dans de nombreux cas, une lame de platine est utilisée, pour laquelle l'angle de contact est nul. De plus, si la lame a une épaisseur négligeable, l'équation devient :

$$\gamma_L = \frac{mg}{2l} \tag{1.2}$$

γ_L s'exprime alors en kg.m.s^{-2}.m^{-1} ce qui équivaut à des N.m^{-1}. Le tableau 1.2 propose les valeurs de tensions de surface de quelques liquides.

Liquide	Température (°C)	γ_L (mN/m)
eau	0	75,64
eau	20	72,80
eau	100	58,85
pentane	20	16,05
hexane	20	18,40
heptane	20	20,40
mercure	20	436

Tableau 1.2 – *Tensions de surface de quelques liquides*

1.1.2 Relation entre travail d'adhésion, forces intermoléculaires et énergie interfaciale

La tension superficielle d'un liquide vu précédemment correspond plus précisément à l'énergie interfaciale entre une phase liquide 1 et une phase vapeur (air) 2 notée γ_{12} ou γ_{LV}. On peut reprendre le même type de raisonnement en imaginant un solide, un liquide ou un gaz pour chacune des deux phases 1 et 2, ce qui permet de relier la tension interfaciale au travail d'adhésion et au travail de cohésion (Figure 1.2).

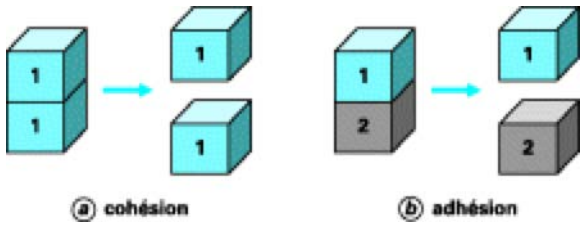

Figure 1.2 – *Travail de cohésion et travail d'adhésion*

1.1.2.1 Travail de cohésion

Si on considère une même phase 1, la création de deux interfaces de type 1 nécessite un travail correspondant à deux fois la tension de surface de la phase 1 : $W_{11} = 2\gamma_1$ pour créer une unité de surface. W_{11} est appelé travail de cohésion. Ainsi, pour un solide, qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude, on définit son énergie de surface comme étant la moitié du travail de cohésion W_c.

$$\gamma_S = \frac{W_c}{2} \tag{1.3}$$

1.1.2.2 Travail d'adhésion

Pour créer de l'interface entre 1 et 2, il faut d'abord créer deux surfaces libres de 1 et 2, puis les amener de l'infini jusqu'au contact. La tension interfaciale entre 1 et 2 sera donc la moitié des travaux de cohésion par unité de surface de chacun des deux milieux , diminuée du travail d'adhésion entre 1 et 2 par unité de surface :

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} \tag{1.4}$$

Cette relation peut également être présentée sous la forme suivante, connue sous le nom d'équation de Dupré :

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{1.5}$$

Entre un solide et un liquide ce travail est défini par $W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$, les indices SL, SV et LV correspondant respectivement aux interfaces solide/liquide,

solide/vapeur et liquide/vapeur.

Ce travail d'adhésion est l'opposé de la variation d'enthalpie libre par unité de surface ($W_{12} = -\Delta G_{12}$) et il peut être corrélé à la notion d'étalement. En effet, les énergies de surface et interfaciales déterminent comment macroscopiquement les gouttelettes liquides adhèrent aux surfaces. Ainsi, lorsqu'un liquide est déposé sur un solide, ce liquide peut soit s'étaler et former un film (on parle de processus d'étalement) soit former une goutte avec un angle de contact donné que nous détaillerons dans la partie 1.2. L'étalement a lieu lorsque le travail d'adhésion solide/liquide est supérieur au travail de cohésion du liquide, c'est-à-dire lorsque le coefficient d'étalement du système S_c est positif avec :

$$S_c = W_{SL} - W_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{1.6}$$

Si $S_c > 0$ le solide baisse son énergie en étant mouillé ($\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$) et on parle de mouillage total. Dans le cas contraire ($S_c < 0$), le mouillage n'est que partiel et le liquide reste en goutte (Figure 1.3).



Figure 1.3 – *Coefficient d'étalement*

Il est à noter que ces différents travaux d'adhésion et de cohésion sont directement liés aux forces intermoléculaires.

1.1.2.3 Les forces intermoléculaires

Le postulat de l'existence d'une force d'attraction au sein d'une paire d'atomes fut d'abord soumis par Van der Waals pour expliquer la différence du comportement d'un gaz réel par rapport à la loi des gaz parfaits (Equation. 1.7).

$$P\overline{V} = RT \tag{1.7}$$

P : pression, $\overline{V}$: volume molaire, R : constante des gaz parfaits et T : température absolue.

Van der Waals a montré que cette loi des gaz parfaits ne s'appliquent pas aux gaz réels ou aux liquides à cause des forces interatomiques ou intermoléculaires. Ces forces moléculaires non-covalentes et non-électrostatiques sont appelées forces de Van der Waals. Ces forces sont toujours présentes et ont différentes origines : les interactions dipôle

permanent-dipôle permanent décrites par Keesom, les interactions dipôle permanent-dipôle induit décrites par Debye et les interactions dipôle induit-dipôle induit décrites par London.

Forces de Keesom Keesom a suggéré que deux molécules avec des moments dipolaires permanents s'orientent de telle façon à s'attirer entre elles. L'énergie d'interaction qui en résulte est la suivante :

$$U_{Keesom} = \frac{\mu^1 \mu^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 kTd^6} \tag{1.8}$$

Avec	U (J)	énergie potentielle
	μ_1 et μ_2 (C.m)	moments dipolaires
	ε_0 ($8,85.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$)	permittivité du vide
	k ($1,381.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)	constante de Boltzman
	T (K)	température absolue
	d (m)	distance entre les molécules

Forces de Debye Selon Debye, la polarisabilité des molécules est la cause des forces intermoléculaires. Il a montré qu'une molécule possédant un moment dipolaire permanent pouvait polariser une molécule neutre présente à son voisinage. L'interaction entre le champ électrique de ces deux différents dipôles donne naissance à une force d'interaction. L'énergie d'interaction peut être calculée de la façon suivante :

$$U_{Debye} = \frac{\alpha \mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 d^6} \tag{1.9}$$

Où α est la polarisabilité ($C^2.J^2.m^{-1}$).

Forces de London L'existence d'une attraction entre une paire de molécules neutres a été proposé par London en 1930. London a ainsi montré que l'énergie d'interaction dispersive entre deux atomes ou molécules est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$U_{London} = \frac{3\alpha^2 h\nu}{(4\pi\varepsilon_0)^2 d^6} \tag{1.10}$$

Où h est la constante de Planck ($6.626.10^{-24}$ J.s) et ν la fréquence d'oscillation électronique (s^{-1}).

On peut noter que ces trois énergies d'interaction s'exercent à courte portée puisqu'elles sont inversement proportionnelles à la distance interatomique à la puissance six.

Ces énergies d'interaction peuvent expliquer ce qui se passe microscopiquement mais comment faire le lien avec la donnée macroscopique du travail d'adhésion ?

Les interactions de London, aussi appelées interactions dispersives γ^d, sont la composante principale des forces de Van der Waals. Selon l'approche de Fowkes ([Fowkes, 1962], [Fowkes, 1964], [Fowkes, 1968]), à ces interactions dispersives s'ajoutent les interactions dites polaires γ^p (ou spécifiques γ^{sp} ou non dispersives γ^{nd}) comprenant toutes les autres forces non dispersives (Keesom, Debye, liaisons hydrogènes, couples acido-basiques au sens de Lewis ...) tel que :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \tag{1.11}$$

Cette première approche nous conduit directement aux différents modèles mathématiques développés pour le calcul de l'énergie de surface des solides.

1.1.3 Relation entre travail d'adhésion et énergie de surface : les modèles mathématiques

1.1.3.1 Le modèle de Fowkes

Le modèle de Fowkes est le seul modèle vérifié théoriquement, les autres étant des modèles semi-empiriques. Ainsi, l'approche de Fowkes est à la base de toutes les approches constituant l'énergie de surface et est encore utilisée aujourd'hui. Dans cette approche, Fowkes a seulement considéré les interactions dispersives γ^d en étudiant l'énergie interfaciale entre l'eau et des hydrocarbures saturés ne comportant donc pas de composante polaire. L'interaction entre les deux phases ne fait ainsi intervenir que les contributions apolaires des énergies de surface. Ainsi, si seules les forces de dispersion sont disponibles entre deux phases condensées 1 et 2, l'énergie interfaciale entre ces deux phases se traduit par la moyenne géométrique des composantes de tension superficielle de chacune des phases :

$$\gamma_{12}^d = \left(\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d}\right)^2 = \gamma_1^d + \gamma_2^d - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \tag{1.12}$$

Dans le cas d'une interface solide-liquide qui nous intéresse plus particulièrement nous obtenons l'équation suivante :

$$\gamma_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \tag{1.13}$$

Le travail d'adhésion correspondant, est donné par l'équation de Dupré :

$$W_{SL}^d = -\Delta G_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - \gamma_{SL}^d \tag{1.14}$$

En substituant l'équation 1.13 dans l'équation 1.14, on obtient l'équation :

$$W_{SL}^d = -\Delta G_{SL}^d = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \tag{1.15}$$

Cette équation suggère que les atomes ou molécules présentes à une interface sont attirées par les molécules de la phase voisine.

1.1.3.2 Le modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

Owens, Wendt, Rabel et Kaelble étendent le modèle de Fowkes [Owens et Wendt, 1969] [Kaelble, 1970] en considérant la présence d'interactions polaires γ^p telles que $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$, . Tout comme Fowkes l'a décrit pour les forces dispersives, ces auteurs décomposent la composante polaire par la moyenne géométrique des composantes polaires des énergies de surface des phases en présence. Dans le cas d'une interaction solide-liquide, on obtient alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \tag{1.16}$$

On obtient ainsi le travail d'adhésion suivant :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \tag{1.17}$$

1.1.3.3 Le modèle de van Oss

Tout comme le modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, le modèle de van Oss décompose l'énergie de surface en une composante dispersive et une composante polaire. Cependant, dans ce modèle la composante polaire est elle-même décomposée en deux termes : un terme "donneur d'électron" γ^+ et un terme "accepteur d'électron" γ^-, respectivement appelé acide et base au sens de Lewis [VanOss, 1993]. La composante polaire γ^p, alors appelée composante acide base γ^{AB}, devient :

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \tag{1.18}$$

Tout comme se construit le modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (équation 1.16 et 1.17), on peut calculer le travail d'adhésion dû aux forces polaires :

$$W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \tag{1.19}$$

Soit :

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \tag{1.20}$$

L'emploi du modèle de van Oss devient plus judicieux lorsque la prédiction du comportement du système nécessite la caractérisation des interactions acide/base (miscibilité, comportement d'une molécule dans un milieu aqueux). Cependant, certaines critiques remettent en cause ce modèle, notamment sa validité mathématique. C'est le cas par exemple de Greiveldinger et Shanahan [Greiveldinger et Shanahan, 1999]. Ils ont évalué ce modèle d'un point de vue mathématique et ont rencontré des difficultés liées à l'apparition de valeurs négatives pour les paramètres $\sqrt{\gamma^-}$ et $\sqrt{\gamma^+}$. Michalski et al. [Michalski et al., 1998] ont aussi fait cette observation, expérimentalement, en utilisant ce modèle pour mesurer l'énergie de surface de mélanges de polymères PVC + EVA.

1.1.3.4 Le modèle de Wu

Pour des systèmes de faibles énergies (< 35 mJ/m^2) la méthode de Wu [Wu, 1973] peut être utilisée comme alternative. Dans son modèle, Wu considère également des contributions dispersive et polaire mais il utilise une moyenne harmonique au lieu d'une moyenne géométrique :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4\left(\frac{\gamma_S^p\gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} + \frac{\gamma_S^d\gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d}\right) \tag{1.21}$$

En combinant cette équation à l'équation de Fowkes 1.13, Wu établit une moyenne géométrique harmonique :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\left(\sqrt{\gamma_S^d\gamma_L^d}\right) - 4\left(\frac{\gamma_S^p\gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}\right) \tag{1.22}$$

Cette équation est préférable pour les systèmes de haute énergie (>35 mJ/m^2).

Pour obtenir le travail d'adhésion correspondant à ce modèle, il faut classiquement combiner l'équation 1.21 à l'équation de Dupré 1.14 :

$$W_{SL} = 4\left(\frac{\gamma_S^p\gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} + \frac{\gamma_S^d\gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d}\right) \tag{1.23}$$

Wu a comparé son modèle à l'estimation de Parachor pour la mesure de l'énergie de surface [Wu et Brzozowski, 1971] de poudres :

$$\gamma_{SL} = \left(\frac{\rho_S.P^*}{M}\right)^4 \tag{1.24}$$

où P^* est la valeur de Parachor [Quayle, 1953], ρ_S la densité de la poudre et M sa masse molaire.

Pour plusieurs pigments organiques, Wu a conclu à une bonne corrélation entre l'estimation de Parachor de l'énergie de surface et son modèle.

1.1.3.5 Le modèle de Neumann

Pour son modèle [Kwok et al., 1998], Neumann a plus particulièrement étudié l'interface solide-liquide. En traçant $\gamma_{LV}cos\theta$ en fonction de γ_{LV}, les auteurs ont pu se rendre compte que les forces intermoléculaires n'étaient pas indépendantes de l'angle de contact θ, angle qui sera décrit dans la partie suivante. Ils établissent la relation suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\gamma_{LV}\gamma_{SV}}e^{\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2} \tag{1.25}$$

Dans cette équation, β est une constante trouvée expérimentalement en étudiant de nombreuses interfaces solide-liquide : β=0,0001247 $(m^2.mJ^{-1})^2$

Une autre équation est proposée par ces auteurs :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{SV}}}\left(1 - \beta_1(\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2\right) \tag{1.26}$$

Avec β_1=0,0001057 $(m^2.mJ^{-1})^2$.

D'après Neumann, bien que les forces intermoléculaires déterminent les tensions interfaciales, elles n'ont pas d'effets additionnels sur les angles de contact : par conséquent, les approches reposant sur les mesures de tensions de surface ne peuvent pas décrire la réalité physique. Les équations de Neumann sont donc semblables à celles de Fowkes à un facteur correctif près $\sqrt{e^{\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2}}$ ou $(1-\beta_1(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2)$.

1.1.3.6 Le modèle de Good et Garifalco

Le modèle de ces auteurs [Good et Girifalco, 1960] s'appuie sur le principe de Berthelot associé à la constante de Hamaker A_{ii}. Cette constante est utilisée pour estimer l'interaction de dispersion à courtes distances entre deux corps microscopiques de matériau i :

$$A_{ii} = \pi^2 q_i^2 \beta_{ii} \tag{1.27}$$

Avec q_i le nombre d'atomes par unité de volume et β_{ii} la constante de London pour l'interaction entre deux atomes i telle que :

$$\beta_{ii} = \frac{3\alpha^2 d\nu}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \tag{1.28}$$

α, d, ν et ε_0 étant les mêmes paramètres que dans l'équation des interactions de London 1.10.

D'après le principe de Berthelot, la constante d'interaction entre deux particules de matériaux différents i et j est égale à la moyenne géométrique des constantes d'interaction des matériels individuels :

$$\frac{A_{ij}}{\sqrt{A_{ii}A_{jj}}} = 1 \tag{1.29}$$

En faisant l'analogie avec l'équation 1.29, Good et Garifalco ont proposé un rapport impliquant les énergies libre d'adhésion et de cohésion de deux phases qui soit égal à une constante ϕ :

$$\frac{\Delta G_{ij}}{\sqrt{\Delta G_{ii}\Delta G_{jj}}} = \frac{\gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij}}{2\sqrt{\gamma_i\gamma_j}} = \phi \tag{1.30}$$

Ainsi, pour une interface solide-liquide, on obtient l'équation suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \tag{1.31}$$

La valeur de ϕ est évaluée pour différents systèmes solide-liquide. Lorsque les matériaux sont très proches en terme de travaux de cohésion, on obtient une valeur de 1 pour ϕ et on retrouve ainsi l'équation de Fowkes 1.13.

Dans cette partie sont donc exposés de nombreux modèles permettant de faire

le lien entre les différentes énergies de surface et interfaciale et le travail d'adhésion. Ces différents modèles ont été comparés dans certaines études. C'est le cas de Planinsek [Planinsek et al., 2000], qui a utilisé les modèles de Wu et van Oss (et un troisième Della Volpe non présenté ici) pour la mesure de l'énergie de surface de deux liants : hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) et polyvinylpyrrolidone (PVP). Les différents modèles évoqués ici ont également été classés en comparant les résultats obtenus pour l'énergie de surface de différentes poudres avec la montée capillaire (méthode développée au point 1.3.2) et avec un réseau de neurones artificiels (*Artificial Neural Network ANN*) [Ahadian et al., 2007] [Ahadian et al., 2009]. Pour le réseau de neurones artificiel, les paramètres entrants étaient la taille des particules, la densité aérée, la densité tassée et la tension de surface du liquide. Selon les auteurs aucune méthode directe n'est acceptable pour le calcul de l'énergie de surface des poudres. En considérant que les réseaux de neurones artificiels représentent le meilleur moyen de prédire l'énergie libre de surface, Ahadian conclut que le modèle de van Oss est le meilleur et celui de Neumann le moins bon pour calculer l'énergie de surface d'une poudre. Cependant, les auteurs précisent que quelle que soit la précision des réseaux de neurones artificiels utilisés, ils ne fournissent pas d'informations sur la physique du procédé.

Ces modèles nous montrent comment calculer l'énergie de surface d'un solide ou d'une poudre, plus précisément l'énergie interfaciale solide-vapeur, à partir de la tension de surface d'un liquide (énergie interfaciale liquide-vapeur) et de l'énergie interfaciale solide-liquide. Mais quel est le paramètre qui permet de relier ces trois énergies interfaciales afin de mesurer quantitativement l'énergie de surface d'une poudre ?

1.2 Définition et limites de l'angle de contact

1.2.1 Equation de Young

Nous avons évoqué la notion d'angle de contact dans la partie relative au coefficient d'étalement en précisant que les énergies de surface et interfaciales déterminaient comment macroscopiquement une gouttelette adhère à une surface. Lorsque l'on est en mouillage partiel, la goutte de liquide forme un angle de contact fini à la surface du solide (Figure 1.4 a.).

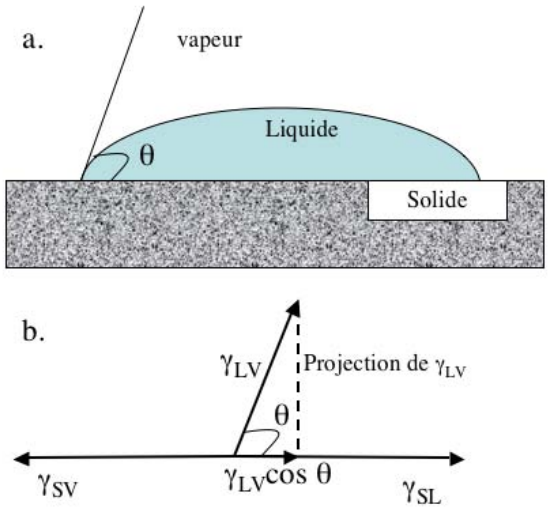

Figure 1.4 – *Goutte de liquide déposée sur un substrat solide. Représentation des forces au niveau de la ligne de contact solide-liquide-vapeur*

Ainsi, lorsque la goutte est à l'équilibre, la somme des forces présentes au point triple solide-liquide-vapeur est nulle : $\overrightarrow{\gamma_{SV}}+\overrightarrow{\gamma_{LV}}+\overrightarrow{\gamma_{SL}}=\overrightarrow{0}$. Après projection de $\overrightarrow{\gamma_{LV}}$ (Figure 1.4 b.), on obtient le bilan des forces suivant, donné par la célèbre équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{1.32}$$

En associant cette équation de Young à l'équation de Dupré (Equation 1.5), on détermine très facilement le travail d'adhésion entre le solide et le liquide grâce à l'équation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) \tag{1.33}$$

Cette équation de Young-Dupré sera très fortement utilisée dans cette étude puisqu'elle permet de comparer facilement la mouillabilité d'un liquide vis-à-vis différentes poudres en connaissant simplement la tension de surface du liquide et en mesurant l'angle de contact. L'angle de contact de la poudre utilisée dans cette étude (talc enrobé ou non) a été mesuré avec de l'eau. Ainsi lorsque l'hydrophobicité de la poudre augmente, sa mouillabilité diminue (la goutte d'eau "s'étale" moins), son angle de contact augmente donc le travail d'adhésion diminue entre la poudre et l'eau. On considère qu'un solide est hydrophile lorsque $\theta < 90°$ et qu'il est hydrophobe lorsque $\theta > 90°$.

La tension de surface du liquide est facile à mesurer et il existe de nombreuses techniques pour la mesure de l'angle de contact mais pourquoi la valeur de l'énergie de surface d'un solide et encore plus d'une poudre est si difficile à obtenir ?

L'équation de Young ainsi que les notions d'énergie d'adhésion sont basées sur les lois de la thermodynamique et supposent que la surface solide impliquée dans le

processus de mouillage soit parfaitement lisse et homogène chimiquement (à l'échelle atomique). Il faut également que le solide ne soit pas perturbé par des interactions chimiques dues à la phase liquide ou à la vapeur du liquide. Dans ces conditions on ne devrait avoir à l'interface solide-liquide-vapeur qu'un seul angle de contact unique, thermodynamiquement stable. En pratique, nous devons garder à l'esprit deux paramètres pouvant être à l'origine d'une hystérèse d'angle de contact : l'hétérogénéité de surface du solide et la pression surfacique d'étalement due à l'adsorption de vapeur.

1.2.2 Hétérogénéité de surface

L'équation de Young traduit l'équilibre mécanique du bord de goutte. Lorsque l'on mesure expérimentalement un angle de contact, il existe presque invariablement une hystérèse c'est-à-dire une différence entre la mesure de l'angle d'avancée (θ_a) lorsque la goutte est grossie par injection de liquide et la mesure de l'angle de retrait (θ_r) lorsque la goutte est diminuée par aspiration du liquide, avec : $\theta_r < \theta_{Equilibre} < \theta_a$. Cette hystérèse est définie empiriquement comme une différence arithmétique entre θ_a et θ_r ($H = \theta_a - \theta_r$) [Extrand, 1998] [Extrand, 2004] [Kwok et al., 1998]. Cette différence peut atteindre plusieurs dizaines de degrés et plusieurs facteurs peuvent expliquer ce phénomène :

- la rugosité de surface,
- l'hétérogénéité de surface,
- les réarrangements moléculaires.

Le rôle de la rugosité géométrique sur l'hystérèse de l'angle de contact a été fortement étudiée [Bartell et Shepard, 1953] [Drelich et al., 1996] [Oliver et al., 1980]. Différentes lois existent pour établir une correction de l'angle de contact observé en fonction de la rugosité : relation de Wenzel ou de Cassie-Bexter [Whymana et al., 2008]. L'influence de la rugosité sur l'angle de contact peut être utilisée pour la création de surface superhydrophobe auto-nettoyante due à la présence d'une nano-rugosité (effet lotus) [Vollmer, 2010]. L'hétérogénéité chimique de la surface joue aussi un rôle important sur H. Des modélisations ont été proposées par Joanny et de Gennes [Joanny et De Gennes, 1994] mais il demeure délicat de chercher à déterminer $\theta_{Equivalent}$ à partir de mesures de θ_a et θ_r qui sont les seules quantités accessibles expérimentalement. L'équation de Young est donc généralement considérée comme valide en prenant comme angle l'angle de contact d'avancée [Berg, 1993] et [Neumann et Good, 1979].

1.2.3 Adsorption de vapeur

L'un des problèmes lié à l'utilisation de l'équation de Young (Equation 1.32) c'est qu'elle considère que $\gamma_S = \gamma_{SV}$ ce qui n'est pas forcément le cas en fonction des conditions expérimentales. En effet, l'énergie libre de surface d'un solide peut être significativement diminuée par l'adsorption de vapeur à la surface du solide, la valeur de l'énergie de surface du solide est alors $\gamma_S = \gamma_{SV} + \pi_e$, π_e étant la pression surfacique d'étalement. On obtient donc l'équation de Young modifiée :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta + \pi_e \tag{1.34}$$

Le travail d'adhésion correspondant devient alors :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) + \pi_e \tag{1.35}$$

La pression d'équilibre d'étalement peut être mesurée expérimentalement par les isothermes d'adsorption des vapeurs du liquide à la surface du solide, $\Gamma = \Gamma(P)$, avec P la pression partielle des vapeurs du liquide, en utilisant l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = RT \int_0^{P^0} \Gamma(P) \mathrm{dln}P \tag{1.36}$$

avec P^0 la pression de vapeur saturante du liquide et $\Gamma(P)$ le nombre de molécules de vapeur adsorbées par unité de surface à la pression P tel que :

$$\Gamma(P) = \frac{N}{M.S} \tag{1.37}$$

avec N la quantité de gaz adsorbé ($\mathrm{g.g^{-1}}$), M la masse molaire du liquide ($\mathrm{g.mol^{-1}}$) et S la surface spécifique du solide ($\mathrm{m^2.g^{-1}}$).

Il est à noter que π_e peut être négligée lorsque $\gamma_L > \gamma_S$ et que le substrat est faiblement énergétique, ce qui est généralement le cas pour les solides de faible énergie.

Malgré ces paramètres influençant l'angle de contact, quels sont les moyens d'appréhender l'énergie de surface d'une poudre ?

1.3 Détermination de l'énergie de surface d'une poudre

1.3.1 Energie de surface critique γ_c

Comme première approche, avant de mesurer les différentes composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface d'une poudre, il est possible de mesurer dans un premier temps une énergie de surface critique γ_c grâce à deux techniques : la méthode de Stevens et la construction de Zisman.

La méthode de Stevens

Cette méthode consiste à créer une gamme de liquides avec des tensions de surface différentes puis à observer à partir de quelle tension de surface le liquide mouille la poudre. Dans son étude [Stevens et Gypen, 1974], Stevens décrit ce test à l'aide de différents mélanges eau / isopropanol avec des concentrations croissantes en isopropanol et donc des tensions de surface décroissantes. En pratique, la poudre à étudier est saupoudrée au-dessus de chaque solution à laquelle du bleu de méthylène a été préalablement ajouté pour que le mouillage de la poudre par le liquide soit plus visible. Ensuite, le but est

d'observer à partir de quel mélange eau/isopropanol la poudre est totalement mouillée en considérant qu'une poudre est mouillée si elle coule au fond de la solution ou si elle reste à la surface mais qu'elle est colorée par le bleu de méthylène, le tout en moins d'une minute d'après Stevens. La tension de surface de la solution qui mouille la poudre avec la concentration la plus faible en isopropanol est appelée "nombre de mouillage" et elle est considérée comme étant l'énergie de surface critique de la poudre.

La construction de Zisman

Zisman [Fox et Zisman, 1952] a introduit le concept de tension de surface critique γ_c en tant que méthode empirique pour déterminer la mouillabilité d'une poudre en traçant le cosinus de l'angle de contact en fonction des tensions de surface d'une série de liquides homologues (exemple : une série de n-alcanes). Ensuite, la valeur de la tension de surface (en abscisse) pour laquelle la courbe obtenue rencontre la valeur de $\cos\theta = 1$ (en ordonnée) c'est-à-dire $\theta = 0°$ correspond à l'énergie de surface critique de la poudre. L'énergie de surface critique est la tension de surface qui divise les liquides en deux gammes : ceux qui forment un angle de contact égal à zéro avec la poudre et ceux qui forment un angle de contact supérieur à zéro.

En 1970, en utilisant le modèle de Good et Garifalco, Dann [Dann, 1970] a montré qu'il était possible d'obtenir différents γ_c pour un même solide en fonction des séries de liquides utilisées.

1.3.2 La montée capillaire : équation de Washburn

En 1921, Washburn publie ses travaux [Washburn, 1921] dans lesquels il applique la loi de Poiseuille pour l'étude de la pénétration capillaire d'un liquide à travers un réseau poreux. En négligeant les forces d'inertie, la vitesse du liquide v dans le système poreux est décrite par l'équation suivante :

$$v = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{R_h^2}{8\eta_L}\frac{\Delta P}{h} \tag{1.38}$$

Avec	h (m)	hauteur du liquide
	t (s)	temps
	R_h (m)	rayon hydrodynamique des pores
	ΔP (Pa)	différence de pression
	η_L (Pa.s)	viscosité dynamique du liquide

Lors de l'ascension capillaire, la différence de pression ΔP à travers le ménisque de l'interface solide-liquide répond l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{R_s} - \rho g h \tag{1.39}$$

Les paramètres de l'équation 1.39 précédente sont les suivants :

γ_L (J.m^{-2})	tension de surface du liquide
θ (°)	angle de contact d'avancée
ρ (g.m^{-3})	masse volumique du liquide
R_s (m)	rayon statique des pores
g (9,81 m.s^{-2})	accélération gravitationnelle

En prenant comme hypothèses que la force de gravité est négligeable par rapport à la pression capillaire et que les rayons hydrodynamique et statique des pores sont équivalents, nous pouvons associer les deux équations 1.38 et 1.39 afin d'obtenir l'équation de Lucas-Washburn :

$$\frac{h\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{R\gamma_L \cos\theta}{4\eta_L} \tag{1.40}$$

ou, après intégration :

$$\frac{h^2}{t} = \frac{R\gamma_L \cos\theta}{2\eta_L} \tag{1.41}$$

Classiquement et pour plus de précision, plutôt que de mesurer l'évolution de la hauteur du front du liquide, nous mesurons l'évolution de la masse de liquide m (g) pénétrant dans le lit de poudre en fonction du temps en considérant que le liquide de masse volumique ρ_L occupe tout le volume d'air du lit de poudre de volume V (m^3) et de porosité ε_p. De plus, au sein du lit de poudre les capillaires ne sont pas rectilignes donc la longueur réelle l parcourue par le liquide est équivalente à la hauteur du front du liquide multipliée par un facteur de tortuosité τ. Ainsi :

$$m = \varepsilon_p \rho_L V = \varepsilon_p \rho_L (n_{cap} \pi R^2 l) \tag{1.42}$$

n_{cap} : nombre de capillaires
Et :

$$l = h\tau \tag{1.43}$$

En associant les équations 1.41, 1.42 et 1.43, on obtient l'équation modifiée de Washburn :

$$\frac{m^2}{t} = C.\frac{\rho_L^2 \gamma_L \cos\theta}{2\eta_L} \tag{1.44}$$

Avec :

$$C = \frac{\left(\varepsilon_p n_{cap} \pi R^2\right)^2 R}{\tau^2} \tag{1.45}$$

La constante C peut être déterminée en utilisant dans un premier temps un liquide qui mouille complètement la poudre c'est-à-dire pour lequel $\theta = 0°$ et donc $\cos\theta = 1$. Cela peut être effectué avec des liquides apolaires de faible énergie comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le benzène etc. qui recouvrent la surface de la poudre sans former

d'angle de contact fini. L'angle de contact du liquide d'intérêt peut ensuite être mesuré connaissant la constante C, partant du principe que les deux lits de poudre sont identiques pour l'étude des deux liquides. Nous pouvons conclure alors avec l'équation suivante :

$$\cos\theta_2 = \frac{\eta_{L1}\gamma_2 \left[\frac{\mathrm{d}m^2}{\mathrm{d}t}\right]_2}{\eta_{L2}\gamma_1 \left[\frac{\mathrm{d}m^2}{\mathrm{d}t}\right]_1} \tag{1.46}$$

Un des problèmes lié à cette technique c'est l'incertitude associée à la détermination de la constante C. Il a été prouvé que les expériences avec pénétration de liquide tendent à surestimer le vrai angle de contact [Parsons et al., 1992], spécialement pour des valeurs d'angle élevées. Cette surestimation est due au fait que la pénétration du liquide ne se fait pas à travers des capillaires de diamètres uniformes (comme le préconise le modèle de Washburn), mais à travers un lit de poudre avec des pores dont la forme varie. La différence de pression dans ces pores dont le rayon change provoque un flux de pénétration inégal du liquide, ce qui aboutit à des erreurs d'angle de contact. La reproductibilité des résultats dépend aussi de la forme et de la taille des particules. Il a par exemple été montré que des particules sphériques et monodisperses donnent des résultats plus reproductibles [VanOss et al., 1992]. Galet et al. [Galet et al., 2010] ont montré que cette reproductibilité pouvait être améliorée en réalisant des lits de poudre plus homogènes par centrifugation et en les caractérisant en terme de perméabilité à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman. Le dernier inconvénient majeur de cette technique c'est qu'elle ne peut pas être utilisée pour des poudres dont l'angle de contact avec le liquide d'intérêt est supérieur à 90° et donc aucune montée capillaire n'est possible. Pour remédier à ce problème, une technique développée par Gomez [Gomez et al., 2000] et utilisée par Forny [Forny et al., 2010], consiste à introduire le liquide par pression dans le lit de poudre et à remonter, grâce à l'équation de Laplace-Washburn, à la valeur de l'angle de contact par la mesure de la pression et du rayon des pores :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{R} \tag{1.47}$$

1.3.3 La Gravimétrie de Sorption de Vapeur DVS

La gravimétrie de sorption de vapeur ou Dynamic Sorption Vapor (DVS), décrite entre autre par Levoguer [Levoguer et Williams, 1997], repose sur la mesure par gravimétrie de la quantité de vapeur adsorbée à la surface d'une poudre. Le talc qui est la poudre utilisée dans cette étude a déjà pu être analysé par DVS dans le cadre de la thèse de Carol Goalard [Goalard, 2005]. Cette technique est relativement précise puisqu'elle prend en compte la valeur de π_e, la pression d'équilibre d'étalement décrite précédemment. La mesure de π_e représente même le point d'orgue de la mesure de l'énergie de surface. En effet, après mesure de l'isotherme d'adsorption d'une sonde chimique sur la poudre sous forme de monocouche (principe décrit dans le paragraphe 4.1.3), on peut remonter à la valeur de π_e grâce à l'équation de Gibbs (équation 1.36)

associée à l'équation 1.37 qui donne :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = \frac{RT}{MS}\int_0^P N \mathrm{dln}p \tag{1.48}$$

Dans un premier temps, la pression d'équilibre d'étalement est mesurée à l'aide de l'isotherme d'adsorption d'une sonde (sous forme gaz) apolaire totalement mouillante ($\theta = 0°$), par exemple l'octane. A l'aide de l'équation de Young (équation 1.35), connaissant π_e et connaissant la tension de surface du liquide, il est possible de calculer le travail d'adhésion W_{SL}. Ensuite, à l'aide de l'équation de Fowkes 1.15, nous pouvons déterminer la composante dispersive γ_S^d de la poudre.

Dans un deuxième temps, l'isotherme d'adsorption est réalisé avec une sonde qui possède une composante polaire γ_L^p, elle aussi supposée totalement mouillante. Après calcul du travail d'adhésion avec l'équation de Young, comme précédemment, il est possible de déterminer la composante polaire du solide γ_S^p à l'aide du modèle de Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (équation 1.17).

Cette technique nécessite trois pré-requis :

- Les vapeurs sondes utilisées doivent avoir une tension de surface inférieure à l'énergie de surface du solide étudié ($\theta = 0°$).
- Le mécanisme de prise de vapeur doit être de l'adsorption de surface et non de l'absorption en volume.
- La surface de la poudre doit être thermodynamiquement stable à toutes les pressions partielles de l'adsorbat utilisé.

1.3.4 La chromatographie gazeuse inverse CGI

La chromatographie gazeuse inverse est une extension de la chromatographie gazeuse analytique. Dans ce dernier cas, les constituants d'un mélange à analyser sont entraînés au travers d'une phase stationnaire connue, par une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie gazeuse inverse (CGI), c'est la phase stationnaire formée de poudre qui est analysée à l'aide d'injections de molécules sondes parfaitement identifiées. La CGI peut se décliner selon deux méthodes : en mode dilution infinie CGI-DI ou en mode concentration finie CGI-CF. La CGI-DI est sensible aux sites les plus énergétiques, quant à la CGI-CF elle permet d'explorer la totalité de la surface du solide de par les plus grandes quantités de sonde injectées.

1.3.4.1 La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie CGI-DI

Dans le cas de la CGI-DI, nous avons accès à des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des interactions développées entre la surface de la poudre et des molécules isolées de différentes natures mises au contact de celle-ci appelées sondes. Les molécules sondes sont injectées sous forme vapeur à de très faibles quantités (dilution infinie) de manière à pouvoir négliger les interactions entre molécules adsorbées. Ainsi, on se situe dans la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption de la sonde, appelé domaine de Henry. Il s'agit du domaine où il y a proportionnalité entre la pression partielle de sonde dans le gaz vecteur et la quantité de sonde adsorbée à la surface du solide.

Composante dispersive de l'énergie de surface γ_S^d Tout d'abord, on se base sur une observation faite en chromatographie analytique à savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le volume net de rétention $V_n = t_n$.Débit (t_n : temps net de rétention) est une fonction linéaire du nombre de carbone n_c pour $n_c > 4$. Ainsi, en injectant une série d'alcanes linéaires, on peut tracer $RT\ln V_n$ qui varie linéairement en fonction de n_c (figure 1.5), ce qui permet de calculer l'enthalpie libre d'adsorption du groupe méthylène en fonction de n_c d'après l'équation suivante :

$$-\Delta G_a^{CH_2} = RT\ln\frac{V_{n+1}}{V_n} \tag{1.49}$$

V_n et V_{n+1} sont les volumes nets de rétention des alcanes avec n et n+1 atomes de carbone.

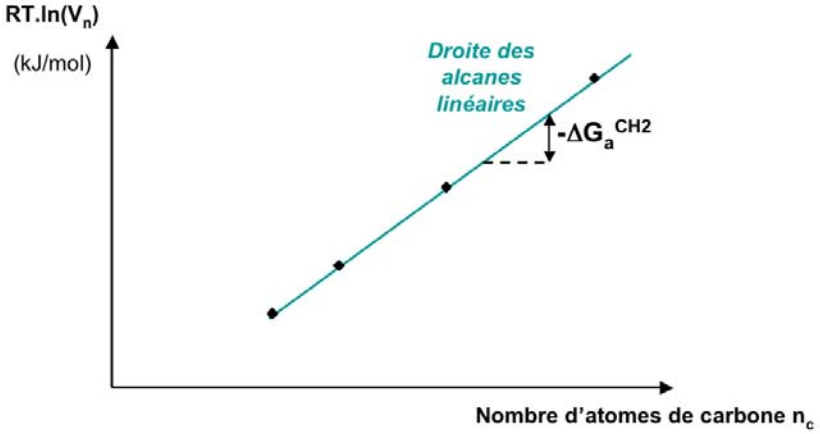

Figure 1.5 – *Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone, n_c, des sondes n-alcanes*

Dorris et Gray [Dorris et Gray, 1980] ont relié l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_a^{CH_2}$ d'un groupe méthylène au travail d'adsorption $W_a^{CH_2}$ de ce même groupement à la surface d'une poudre :

$$\Delta G_a^{CH_2} = N_A.a_{CH_2}.W_a^{CH_2} = 2.N_A.a_{CH_2}.\sqrt{\gamma_S^d.\gamma_{CH_2}} \tag{1.50}$$

Avec N_A le nombre d'avogadro ($6,02214.10^{23}$ mol^{-1}), a_{CH_2} l'aire occupée par un groupement méthylène adsorbé ($0,06$ nm^2) et γ_{CH_2} l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupements méthylène et déterminée sur le polyéthylène (35,6 mJ/m^2 à 20°C) [Gaines, 1972].

Soit :

$$\gamma_S^d = \frac{\left(\Delta G_a^{CH_2}\right)^2}{4N_A^2.a_{CH_2}^2.\gamma_{CH_2}} \tag{1.51}$$

Ainsi en combinant avec l'équation 1.49 :

$$\gamma_S^d = \frac{\left(RT\ln\frac{V_{n+1}}{V_n}\right)^2}{4N_A^2.a_{CH_2}^2.\gamma_{CH_2}} \tag{1.52}$$

L'injection d'alcanes linéaires permet le calcul de la composante apolaire de l'énergie de surface mais il faut noter que la méthode utilisée (Dorris et Gray) est basée sur différentes hypothèses :

- la surface du solide doit être plane à l'échelle moléculaire (elle ne doit pas comporter de micropores à l'origine de phénomènes d'insertion non pris en charge par ce modèle),
- la surface doit être énergétiquement homogène,
- l'enthalpie libre d'adsorption doit être égale, au signe prêt, à celle de désorption.

La CGI-DI permet également d'accéder à trois autres paramètres importants : un indice de morphologie, un paramètre d'interaction spécifique et le caractère acide ou basique du solide.

Indice de morphologie $I_M(\chi_T)$

L'indice de morphologie est déterminé en injectant des alcanes cycliques ou ramifiés. Selon Balard et al. [Balard, 2000], il a été montré que les molécules cycliques et branchées se retrouvent clairement en dessous de la droite des alcanes, les effets d'exclusion de taille menant à une forte diminution de l'enthalpie libre d'adsorption par rapport aux alcanes linéaires. Cette diminution de l'enthalpie libre, $-\Delta G_a^M$, est obtenue en soustrayant l'enthalpie libre d'adsorption de l'alcane cyclique ou branché à l'enthalpie libre d'adsorption d'un hypothétique alcane linéaire contenant le même nombre d'atomes de carbone (figure 1.6).

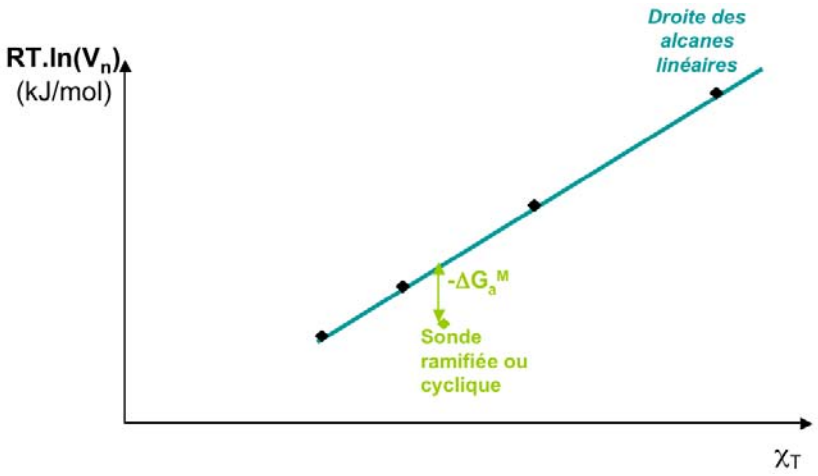

Figure 1.6 – *Détermination de l'indice de morphologie* $I_M(\chi_T)$

En abscisse sur cette figure, il s'agit de l'indice de topologie χ_T pour chaque molécule ramifiée ou branchée déterminé par Brendlé [Brendlé et Papirer, 1997]. Cet indice traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule ramifiée. L'indice de morphologie $I_M(\chi_T)$ est donné par l'expression :

$$I_M(\chi_T) = e^{\frac{-\Delta G_a^M}{RT}} \tag{1.53}$$

Quand cet indice est faible devant 1, il témoigne d'une discrimination par la surface entre les sondes alcanes linéaires et les sondes cycliques ou ramifiées, résultant d'une rugosité de surface. A l'inverse si cet indice tend cers 1, la rugosité tend à disparaître.

Interaction spécifique ΔG_a^{sp} ou I_{sp}

De la même façon que Fowkes a séparé l'énergie de surface en deux termes γ^d et γ^p (ou γ^{sp}) (équation 1.11), il est possible de séparer la variation d'enthalpie libre d'adsorption totale (ΔG_a) en deux termes : ΔG_a^d et ΔG_a^p (ou ΔG_a^{sp}). Une sonde polaire se place au-dessus de la droite des alcanes et il est alors possible de déterminer la contribution due aux interactions spécifiques (ΔG_a^{sp}) en soustrayant à ΔG_a la contribution dispersive estimée à partir des sondes n-alcanes de référence (figure 1.7).

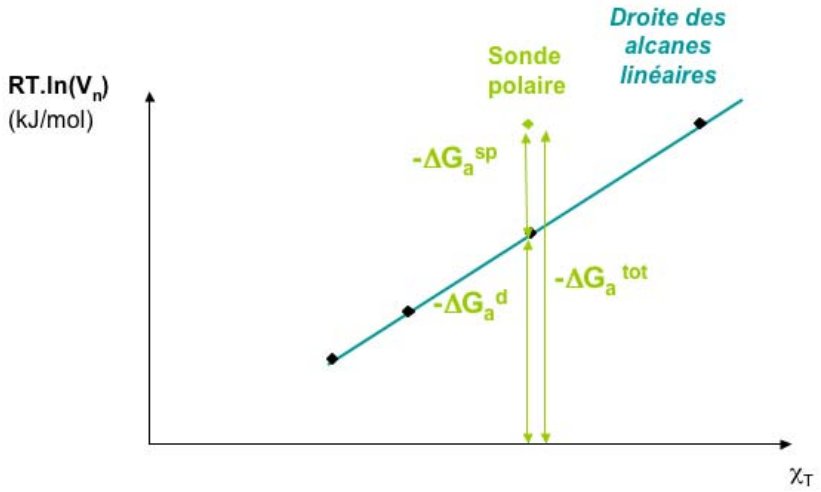

Figure 1.7 – *Détermination de la variation d'enthalpie libre spécifique d'une sonde polaire également appelée I_{sp}*

Caractère acide ou basique

L'estimation du caractère acide ou basique d'une surface par des constantes K_A et K_B découle de la détermination de ΔG_a^{sp}. En effet, la variation de l'enthalpie libre d'adsorption spécifique s'exprime comme suit : $\Delta G_a^{sp} = \Delta H_a^{sp} + T * \Delta S_a^{sp}$ avec ΔH_a^{sp} et ΔS_a^{sp} qui sont respectivement les variations spécifiques d'enthalpie et d'entropie d'adsorption du solide. Ainsi, en déterminant ΔG_a^{sp} à différentes températures et en traçant $\Delta G_a^{sp} = f(T)$, on obtient une droite dont la pente est égale à ΔS_a^{sp} et dont l'ordonnée à l'origine vaut ΔH_a^{sp}.

En 1978, Gutmann [Gutmann, 1978] propose une classification de différentes sondes (annexe 4) en leur attribuant un nombre donneur ND et un nombre accepteur NA d'électrons. Les constantes K_A et K_B sont reliées à l'enthalpie d'adsorption spécifique du solide par l'équation suivante : $-\Delta H_a^{sp} = K_A.ND + K_B.NA$ qui s'écrit également

$\frac{-\Delta H_a^{sp}}{NA} = K_A.\left(\frac{ND}{NA}\right) + K_B$. En représentant $\frac{-\Delta H_a^{sp}}{NA}$ en fonction de $\frac{ND}{NA}$, on obtient une pente de droite K_A et d'ordonnée à l'origine K_B.

1.3.4.2 La chromatographie gazeuse à concentration finie CGI-CF

La CGI-CF consiste à recouvrir la surface du solide d'une monocouche de molécules sondes, ainsi tous les sites énergétiques présents à la surface du solide contribuent à l'adsorption de ces sondes. La méthode mise en œuvre, dite de l'élution du point caractéristique (ECP) [Conder et Young, 1979], permet de déterminer à partir d'un seul chromatogramme l'ensemble de l'isotherme de désorption dans un domaine de pressions relatives (P/P^0) allant de 0 à 0,3 et au-delà. Les chromatogrammes obtenus en CGI-CF ne sont pas symétriques mais fortement déformés. Cela est dû au fait que les dernières molécules sortant de l'injecteur arrivent sur une surface déjà saturée en sondes ce qui diminue leur temps de rétention et le signal obtenu correspond à la relaxation des molécules de sonde par la surface du solide. A partir de ce signal, on accède outre à l'isotherme de désorption, à des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption (figure 1.8)

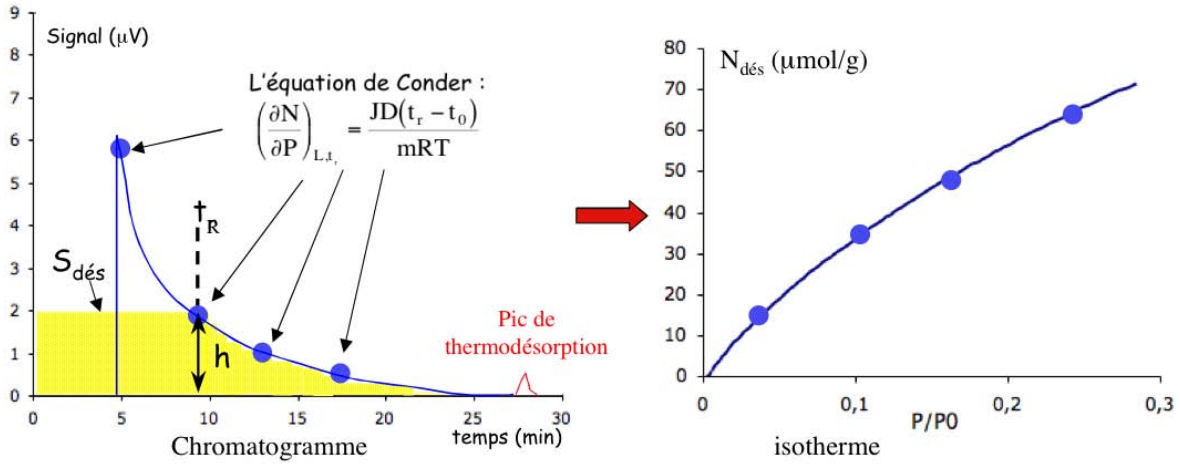

Figure 1.8 – *Obtention de l'isotherme de désorption d'une sonde à partir d'un chromatogramme de CGI-CF*

Détermination de l'isotherme de désorption

L'exploitation du front diffus d'un chromatogramme permet d'accéder facilement à l'isotherme de désorption de la sonde injectée. En effet, la dérivée première de l'isotherme est directement reliée au temps de rétention net de chaque point du chromatogramme par l'équation de Conder [Conder et Young, 1979] :

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_{des}}{\mathrm{d}P}\right)_{L,t_R} = \frac{1}{RT}\frac{D_c}{m}(t_R - t_0) \tag{1.54}$$

Avec	N_{des}	nombre de molécules sonde désorbées par gramme d'échantillon
	P (Pa)	pression de la sondes en ce point
	L (m)	longueur de la colonne
	t_R (min)	temps de rétention de ce point
	t_0 (min)	temps mort (temps de rétention du CH_4)
	D_c (mL/min)	Débit en gaz vecteur (corrigé)
	m (g)	masse de poudre contenue dans la colonne

On utilise un débit corrigé $D_c = D_s.J$ à cause de la différence de pression (et donc de débit) entre l'entrée et la sortie de colonne. D_s est le débit en sortie de colonne (plus accessible) et J est le coefficient de James et Martin [James et Martin, 1952] tel que :

$$J = \frac{3}{2}\frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1} \tag{1.55}$$

Avec P_e et P_s respectivement les pressions en entrée et en sortie de colonne.

Après intégration de l'équation 1.54, on accède à la quantité de sondes désorbées N_{des} à la pression partielle P/P^0 (équation 1.56).

$$N_{des} = \frac{J.D}{m.R.T}.S_{des} = \frac{J.D_c}{m.R.T}\int_0^P t_R.\mathrm{d}P \tag{1.56}$$

D'après cette équation, il advient que pour chaque point du front arrière du chromatogramme (figure 1.8), l'aire S_{des} est proportionnelle à la quantité désorbée au temps t_R et la hauteur h du signal à la pression partielle de la sonde.

A la température d'analyse, il arrive que des molécules restent adsorbées irréversiblement à la surface du solide sur des sites de haute énergie. La température d'analyse est alors augmentée en vue de désorber ces molécules, on obtient ainsi un pic dit de thermodésorption. Un indice d'irreversibilité (I_{irr}) peut être calculé, il s'agit du rapport entre l'aire du pic de thermodésorption et l'aire totale du chromatogramme.

La CGI-CF (et la DVS vue dans le paragraphe précédent 1.3.3) permettent, au travers de l'exploitation des isothermes de sorption, d'accéder à la surface spécifique et à la constante BET pour chaque sonde testée en appliquant la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller (cf. paragraphe 4.1.3).

Détermination de l'hétérogénéité de surface

Quel que soit le solide, une surface est toujours hétérogène. Cette hétérogénéité peut être de différentes natures : géométrique, énergétique ou chimique. La CGI-CF permet d'obtenir une empreinte digitale de cette hétérogénéité de surface grâce au calcul de fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption des sondes. Pour l'obtention de telles fonctions, un modèle physique est requis. Il consiste à admettre que l'isotherme globale peut être considérée comme une somme d'isothermes locales d'adsorption sur des sites iso-énergétiques (modèle dit Patchwork). Ainsi, l'hétérogénéité de la surface peut être décrite par une fonction de distribution donnant l'abondance relative de chaque type de domaine ayant la même énergie caractéristique :

$$N(P_m, T_m) = N_0 \int_{\varepsilon min}^{\varepsilon max} \theta(\varepsilon, P_m, T_m)\chi(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1.57}$$

Avec	$N(P_m, T_m)$	nombre de moles adsorbées à la pression P_m et à la température T_m
	N_0	nombre de moles par gramme de poudre pour une monocouche
	$\theta(\varepsilon, P_m, T_m)$	isotherme locale d'adsortion
	ε	énergie d'adsorption d'un site
	$\chi(\varepsilon)$	fonction de distribution

La résolution mathématique de cette équation qui permet d'accéder à la fonction de distribution en énergie $\chi(\varepsilon)$ n'est pas aisée puisqu'il n'existe pas de solution triviale. De plus, les problèmes physico-chimiques sont liés à la validité et à la signification des hypothèses simplificatrices qui permettent la résolution de cette équation. Pour résoudre ces différents problèmes, nous utilisons la méthode développée par Balard. Cette méthode fait intervenir une Fonction de Distribution calculée dans l'Approximation de la Condensation (FDCA) [Balard, 1997] [Belaidi-Maafa, 2006] [Tisserand, 2007] améliorée en appliquant la méthode de Rudzinski et Jagiello [Rudzinski et al., 1982]. La fonction de distribution est alors notée FDRJ (équation 1.58).

$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} (RT)^{2j}.b_{2j}.\chi_{CA}^{2j}(\varepsilon) \tag{1.58}$$

Avec $b_0 = 1$ et $b_{2j} = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$

Le détail mathématique du calcul de ces fonctions de distribution est en annexe C.

A partir d'une FDCA, il est également possible d'effectuer un lissage c'est-à-dire tracer une pente descendante symétrique à la pente ascendante de la fonction de distribution (figure 1.9). Cela permet d'obtenir deux aires S_{Liss} et S_{Exp} et de déterminer un indice d'hétérogénéité $I_h = S_{Liss}/S_{exp}$.

1.3.5 Méthode de la goutte posée

Contrairement à la CGI et la DVS qui utilisent des sondes sous forme vapeur, la goutte posée, tout comme la montée capillaire décrite précédemment, utilise une sonde liquide. La montée capillaire permet la mesure d'une énergie de surface traduisant la dynamique de mouillage du solide par le liquide. L'angle de contact correspondant est

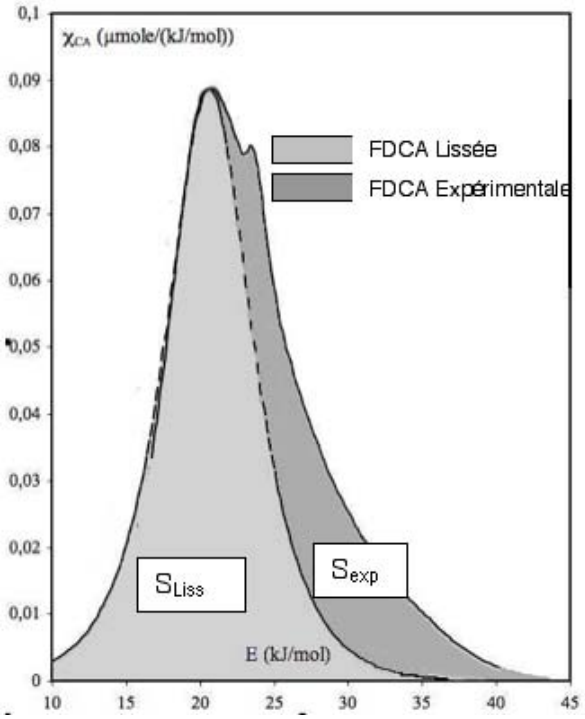

Figure 1.9 – *Lissage d'une FDCA pour la détermination d'un indice d'hétérogénéité* I_h

appelé angle de contact dynamique. Dans le cas de la goutte posée, on mesure un angle de contact à l'équilibre appelé angle de contact statique.

Ainsi en appliquant directement l'équation de Young-Dupré 1.33, on peut déterminer le travail d'adhésion entre la poudre et le liquide étudié. Il est aussi possible de déterminer les composantes dispersive et polaire de la poudre en mesurant l'angle de contact formé par deux liquides différents, dont les composantes sont connues, afin de résoudre un système d'équations à deux inconnues tel que le modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (équation 1.17) ou celui de Wu (équation 1.23). Pour résoudre le modèle de van Oss (équation 1.20) qui lui contient trois composantes (dispersive et acide et base de Lewis), il faut utiliser trois liquides et résoudre le système de trois équations à trois inconnues obtenu.

Cette mesure directe de l'angle de contact peut s'effectuer sur un lit de poudre arasé. L'inconvénient majeur de cette technique est dû à la porosité interparticulaire du lit de poudre ce qui rend difficile la mesure de θ à l'équilibre. En effet, à peine déposée la goutte pénètre dans le réseau poreux d'autant plus que la poudre est hydrophile. De plus, la rugosité de la surface du lit augmente également l'hystérèse de la mesure. Selon Buckton [Buckton et al., 1995], un facteur de 1,78 semble approprié pour corriger l'effet de la rugosité sur la sous-estimation de la mesure des angles de contact. Une alternative intéressante au dépôt direct de la goutte consiste à préalablement compacter la poudre

afin d'obtenir un comprimé dont la surface est beaucoup plus lisse et moins poreuse [Said et al., 1997] [Muster et Prestidge, 2002]. Cependant, la compression nécessaire pour maintenir en forme le compact peut parfois être élevée et en fonction de la poudre cela peut entraîner une modification importante du matériau à la surface due à des phénomènes comme la fusion ou la plastification. De même, certaines poudres par exemple de type lamellaire peuvent s'orienter dans un certain sens et ainsi exposer préférentiellement au liquide leur surface basale plutôt que leur surface latérale. Cela entraîne donc un biais de la mesure par rapport à ce qui se passe en dynamique.

La compression peut aussi être utilisée afin de créer un compact de dimension parfaitement connue s'assimilant à la lame de Wilhelmy (figure 1.1) [Zajic et Buckton, 1990] [Buckton et al., 1995] [Planinsek et al., 2001]. Cette technique permet notamment de déterminer l'hystérèse par immersion et emmersion de la lame dans le liquide étudié, traduisant respectivement l'angle de contact d'avancée et de retrait. Pour conclure sur la mesure directe de l'angle de contact formé sur la poudre, on peut citer une dernière technique étudiée depuis une dizaine d'années et qui semble prometteuse puisqu'elle permet la mesure de l'angle sur une particule. Il s'agit de la mesure de θ au microscope électronique à balayage après formation d'une goutte à la surface d'une particule par condensation [Jenkins et Donald, 1999].

Malgré la difficulté que représente la mesure de θet de γ_S du fait des nombreuses techniques, des nombreux modèles mathématiques et des biais tels que l'hystérèse et l'adsorption de vapeur, de nombreux auteurs publient leurs résultats comparatifs obtenus avec différents liquides sondes depuis une cinquantaine d'années. Quel est donc l'intérêt en terme notamment de procédés industriels de mesurer l'énergie de surface d'une poudre ou même l'énergie interfaciale solide-liquide ? Le chapitre suivant évoquera le rôle de l'énergie de surface ou interfaciale dans quelques procédés de mise en forme des poudres et notamment la mise en suspension d'une poudre qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude.

Chapitre 2

Relation entre énergie de surface ou interfaciale et procédés

2.1 Le broyage, le mélange et la granulation

2.1.1 Le broyage

2.1.1.1 Définition

Quelles que soient les raisons qui l'imposent, le résultat du broyage est une réduction granulométrique du produit traité. Les spécificités requises pour les applications industrielles sont de plus en plus draconiennes : diamètre moyen connu avec précision, plage granulométrique resserrée, diamètres extrêmes bien déterminés, exigences sur la morphologie et les propriétés de surface et de structure de produits. Lorsque l'on soumet un grain à une contrainte créée par des forces de contact, il prend naissance un champ de contrainte tridimensionnel non homogène, variable avec le nombre et la direction des forces, la vitesse de mise en charge, la forme du grain et son comportement à la déformation. Les discontinuités préalables d'origine structurale et texturale (défauts, impuretés, clivages, arêtes de cristaux, etc.) créent une amorce de fissure. La distribution des fissures préexistantes détermine, en partie, la dimension et la forme des fragments, et les nouvelles surfaces, créées par l'application du champ de contraintes. Pour qu'une fissure progresse, il est nécessaire qu'elle arrive à vaincre la cohésion, représentée par l'énergie superficielle de fissuration, qui est l'énergie nécessaire pour produire une fissure rapportée à l'aire de la fissure. Le déclenchement de la progression des fissures doit faire appel à une énergie supplémentaire, et qui est d'ailleurs largement inférieure à l'énergie existante résultant des liaisons entre atomes (100 à 1000 fois moindre) comme l'a montré Griffith [Griffith, 1920]. La rupture est induite par la fissuration. Elle consomme une énergie qui est la différence entre l'état énergétique des atomes situés sur le chemin de la fissure et l'état énergétique de ces atomes après le passage du front de fissure. L'énergie dW_F consommée par la fracture faisant passer la surface de la fissure d'une aire A à une aire (A + dA) est donnée par la loi de Griffith :

$$dW_F = 2\gamma_F \mathrm{d}A \tag{2.1}$$

Dans l'équation 2.1, γ_F correspond à l'énergie spécifique de rupture.

Suivant le type de broyeur utilisé, les contraintes infligées au produit peuvent être de différentes natures (2.1) et entraîner différentes modifications de la surface et donc de l'énergie de surface obtenue.

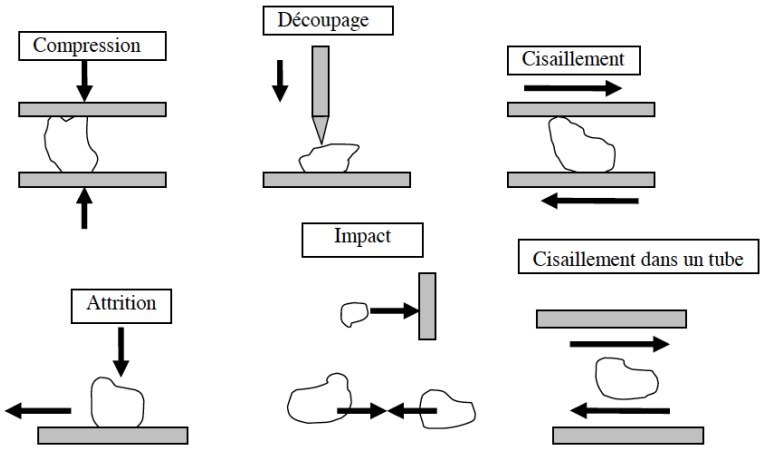

Figure 2.1 – *Les différentes contraintes de broyage*

Si on prend le cas du talc étudié ici et qui se présente sous forme de feuillets avec une surface basale et une surface latérale différentes (cf. structure du talc au paragraphe 3.2.1.1), il est évident qu'un découpage n'aura pas le même effet qu'un cisaillement sur l'énergie de surface finale de celui-ci.

2.1.1.2 Influence du broyage sur l'énergie de surface

Wu a étudié les différentes influences du broyage sur l'énergie de surface de différentes poudres minérales : le talc, la calcite, le verre et la dolomite [Wu et al., 1996]. Dans le cas de la dolomite et du calcite, la composante dispersive γ_S^d diminue (de 40 à 30 $mJ.m^{-2}$) tandis qu'elle varie peu pour le talc, le verre, la silice et le zircon. Quant à la composante "accepteur d'électron" γ_S^-, elle est réduite significativement pour chacun des minéraux et donc leur hydrophobicité augmente, la silice et la dolomite passant même d'hydrophiles à hydrophobes. Pour le talc et le zircon, γ_S^+ augmente, ce qui pourrait être attribué à une augmentation du nombre de sites électron-donneurs à la surface du minéral. Cependant l'hypothèse la plus probable serait un effet d'humidité relative. En effet, le broyage réalisé seul (avant toute réhumidification de la poudre broyée) entraîne la diminution de γ_S^p dans tous les cas. Cela indique une forte diminution de l'hydratation, due à l'augmentation de l'aire spécifique après broyage, ce qui diminue la concentration d'eau adsorbée. Après humidification, γ_S^p augmente et γ_S^d diminue ce qui est dû à la réincorporation d'eau de surface.

Kano et Saito [Kano et al., 2000][Kano et Saito, 1998] ont également étudié le broyage du talc en mettant en relation les changements de surface du talc avec l'amorphisation

de la structure cristalline de celui-ci. Ils ont ainsi relié le taux d'amorphisation du talc broyé (évalué par diffraction des rayons X) avec l'énergie d'impact du broyeur utilisé (broyeur à bille planétaire). Cette amorphisation a ensuite été mise en relation avec l'hydrophilisation du talc [Terada et Yonemochi, 2004] : après 10 min de broyage, γ_S^p augmente de 4,7 à 12,1 mJ.m^{-2} et la polarité de 26 à 41 %.

2.1.2 Le mélange de poudres

2.1.2.1 Les différentes théories de mélange

Le mélange de poudres, caractérisant la répartition des différentes poudres au sein d'un volume est une opération essentielle, notamment dans l'industrie pharmaceutique (importance du dosage du principe actif au sein des excipients) comme dans d'autres industries. Le procédé de mélange des poudres a été décrit par plusieurs théories. L'une d'entre elles est la théorie du mélange aléatoire selon laquelle le mélange est un procédé statique dans lequel le lit de poudre est dédoublé à plusieurs reprises et recombiné jusqu'à ce qu'il y ait la même probabilité qu'une particule X soit à un endroit Y du mélange à un instant t. Cette théorie a d'abord été décrite par Lacey [Lacey, 1954] en incluant trois mécanismes de mélange :

- la diffusion : il s'agit d'un déplacement individuel des particules initié par des chocs et aboutissant à une redistribution individuelle de particules. Ce mécanisme est donc assez lent. Le terme "diffusion", par analogie avec le terme de diffusion moléculaire, est un peu impropre car dans le cas de poudres un apport d'énergie est indispensable.
- la convection : dans ce cas, un ensemble de particules est mis en mouvement par un mobile au sein du mélangeur. Ceci nécessite le plus souvent l'intervention d'une force extérieure telle qu'une pale d'agitation pour amener une forte énergie au solide divisé.
- le cisaillement : dans ce cas, apparaissent des plans de glissement de couches de particules dans le mélange sous une action mécanique. Le mouvement relatif de ces plans implique un brassage des particules avec une efficacité intermédiaire entre les deux mécanismes précédents.

A l'équilibre, la distribution des particules peut être décrite par une distribution binomiale.

La théorie du mélange aléatoire, quant à elle, suppose que la probabilité de trouver une particule dans un mélange n'est pas uniforme. Le mélange n'est donc pas complet. Ce cas est le plus fréquent lorsque les particules mélangées n'interagissent pas physiquement excepté sous la force de gravité.

Par contre, les particules peuvent interagir pour produire des mélanges ordonnés comme décrits par Hersey [Hersey, 1975]. Par exemple, des fines peuvent adhérer à la surface des particules brutes pour former des unités ordonnées. A l'équilibre, cette théorie prédit que l'écart-type de la distribution sera de zéro si l'échantillon mesuré est plus grand qu'une unité. Selon Lai et Hersey [Lai et Hersey, 1987], la relation entre la taille de l'échantillon et l'écart-type est vraie seulement lorsque la taille des particules

brutes est monodisperse.
Un vrai mélange aura un comportement qui se situera entre ces différentes théories. Une théorie du mélange total a aussi été décrite par Staniforth [Staniforth, 1981] qui tient compte des mélanges de poudres formés par des particules qui ne sont ni totalement distribuées aléatoirement ni totalement ordonnées. Cette théorie part du principe que l'ordonné et l'aléatoire coexiste. L'organisation finale du mélange dépend de la gravité et des forces électriques de surface. Ces forces peuvent varier avec la taille des particules.

Enfin, il existe la théorie de Egermann [Egermann, 1981] qui repose sur la classification du mélange selon le degré d'homogénéité : idéalement ordonné, ordonné, pseudo-aléatoire, aléatoire et incomplet.

Cependant, malgré toutes ces théories, une question simple et très importante reste sans réponse : quelle sera, *a priori*, l'organisation d'un mélange préparé à partir de deux poudres A et B ? La réponse dépend clairement des interactions cohésives et adhésives entre ces deux poudres.

2.1.2.2 Prédiction de l'organisation d'un mélange à partir de l'énergie de surface des poudres

Ahfat [Ahfat et al., 1997] a comparé, avec différentes prédictions, les résultats visuels (macroscopique et microscopique) de mélanges binaires composés d'une poudre colorée (oxyde de fer) avec trois autres poudres (cellulose microcristalline, stéarate de magnésium ou oxyde de titane) et de mélanges tertiaires (adhésion des mélanges binaires cités ci-dessus au verre). Les prédictions sont les suivantes :

- Prédictions selon les paramètres de solubilité de Rowe : d'après Rowe [Rowe, 1992], le recouvrement d'une poudre par une autre a lieu dans le cas où la force d'adhésion entre deux matériaux est supérieure à la force de cohésion d'un des deux matériaux. Le matériau avec la force de cohésion la plus faible sera celui qui recouvre l'autre.
- Prédictions à partir des données d'énergie de surface : les composantes polaire γ_S^p et dispersive γ_S^d des différentes poudres permettent la mesure des coefficients d'étalement pour les différents mélanges selon les équations suivantes :

$$S_{1/2} = 4\left[\frac{\gamma_1^p\gamma_2^p}{\gamma_1^p+\gamma_2^p} + \frac{\gamma_1^d\gamma_2^d}{\gamma_1^d+\gamma_2^d} - \frac{\gamma_1}{2}\right] \tag{2.2}$$

$$S_{2/1} = 4\left[\frac{\gamma_1^p\gamma_2^p}{\gamma_1^p+\gamma_2^p} + \frac{\gamma_1^d\gamma_2^d}{\gamma_1^d+\gamma_2^d} - \frac{\gamma_2}{2}\right] \tag{2.3}$$

1 et 2 représentant deux poudres différentes.

Dans le cas des mélanges binaires, on observe une très bonne corrélation entre les prédictions et les observations. Dans le cas des mélanges tertiaires, cette étude a mis en évidence que l'adhésion d'un mélange binaire à un troisième composé (le verre) n'est pas forcément due à l'énergie de surface de la poudre qui prédomine le recouvrement du mélange binaire. En effet, dans l'un des mélanges tertiaires, il semble qu'il y ait une interaction entre les deux composants du mélange binaire résultant dans une énergie de surface globale qui régit l'adhésion ou non au verre. Il est à noter que dans cette

étude, de nombreux facteurs qui ont un rôle certain dans les procédés de mélange tels que la taille des particules, la forme, la rugosité, l'humidité ou la charge électrostatique n'ont pas forcément été pris en compte. Dans le cas de la taille, différents cas coexistent dans cette étude : des petites particules qui recouvrent des plus grosses, des grosses qui recouvrent des plus petites et des petites particules qui ne se mélangent pas entre elles. Le recouvrement d'une poudre par une autre n'est donc pas dépendant seulement de la taille des particules, cependant l'apparence du mélange semble être plus uniforme lorsque ce sont les petites particules qui recouvrent les plus grosses.

D'autres études [Barra et al., 1998] ont été menées pour mettre en relation l'adhésion entre deux particules en fonction de leur taille. A partir de l'approximation de Derjaguin, il est possible de mettre en relation la force d'adhésion F_{12} entre deux sphères rigides macroscopiques non poreuses, leur taille (rayons R_1 et R_2) et le travail d'adhésion W_{12} [Israelachvili, 1995] :

$$F_{12} = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) .W_{12} \tag{2.4}$$

Avec toujours selon Wu :

$$W_{12} = 4 \left(\frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} + \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) \tag{2.5}$$

A partir de ces deux équations, il est possible de simuler l'influence de la taille et de l'énergie de surface sur la force d'adhésion entre deux particules. Par exemple, la force d'adhésion entre deux particules de matériels différents sera maximale si elles ont la même polarité et des tailles très différentes.

Des études plus ciblées comme celle de Swaminathan [Swaminathan et al., 2006] ont été réalisées avec pour but de déterminer si la lubrification des poudres pharmaceutiques avec du stéarate de magnésium résulte en un changement de l'énergie de surface de la poudre. Par CGI-DI en injectant une série d'alcanes linéaires (de l'hexane au décane), cette étude montre qu'un ajout de 5 % de stéarate de magnésium (StMg) à de la cellulose microcristalline (CMM) entraîne une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface d'environ 67 mJ/m^2 pour la CMM pure à 49 mJ/m^2 pour la CMM mélangée au 5 % de StMg. Cette forte diminution peut être attribuée au recouvrement de certains sites haute énergie de la CMM par le StMg, ces sites sont alors inaccessibles aux sondes de la CGI. C'est d'ailleurs un des mauvais points concernant la CGI-DI qui est relevé ici, c'est qu'elle concerne seulement les sites de haute énergie. Or, ces sites ne constituent peut-être qu'une fraction de la surface énergétique de la poudre (la plupart des surfaces solides sont énergétiquement hétérogènes et ont une distribution de sites haute, moyenne et basse énergie). Dans la même étude, l'ajout de 5 % de StMg à du lactose n'entraîne pas de variation de l'énergie de surface du mélange. Individuellement, l'énergie de surface de ces deux poudres est très proche : 40,6 mJ/m^2 pour le lactose et 41,1 mJ/m^2 pour le stéarate de magnésium.

2.1.3 La granulation en voie humide

2.1.3.1 Principe et intérêts

L'objectif de la granulation est, comme son nom l'indique, de former des grains et ce à partir de particules individuelles. Plusieurs raisons peuvent expliquer la nécessité d'une telle opération :

- maintenir l'homogénéité d'un mélange,
- réduire la cohésion entre particules en empêchant leur ségrégation,
- améliorer les propriétés d'écoulement et de compressibilité,
- minimiser la production de fines et augmenter la force des particules,
- contrôler la granulométrie,
- ...

La cohésion entre les particules individuelles permettant de former les grains est classiquement réalisée à l'aide d'un liquide appelé liant. Si on prend le cas de la granulation dans un mélangeur-granulateur dans lequel on ajoute le liant au milieu granulaire sec, il existe différents états de saturation (figure 2.2).

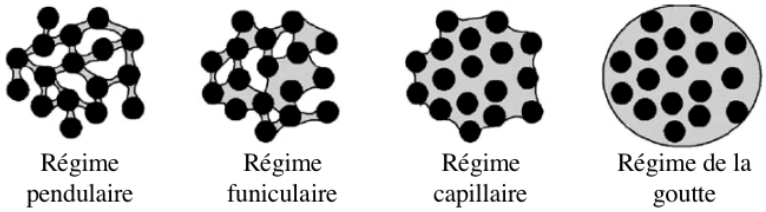

Figure 2.2 – *Les états de saturation du milieu granulaire par le liant*

Lors du régime pendulaire, la quantité de liquide à la surface des particules contribue à former des ponts liquides aux points de contact entre particules. Cela entraîne la formation d'agglomérats dont la résistance est définie par la résistance des ponts pendulaires. A l'état funiculaire, la majorité des points de contact entre particules sont reliés par des ponts liquides et la porosité inter-particulaire des agglomérats est progressivement remplie par le liant additionné. Ensuite, le système granulaire entre dans le régime capillaire lorsque la porosité inter-particulaire des agglomérats est complètement saturée par le liquide. Enfin, lorsque le volume de liquide est supérieur au volume poreux initial on atteint le régime de goutte.

Lors du régime pendulaire, la force cohésive causée par la présence d'un pont liquide entre deux particules (figure 2.3) résulte de deux composantes, décrites par deux termes, notamment par Iveson [Iveson et al., 2002].

Le premier terme caractérise la force due à la différence de pression ΔP de part et d'autre de l'interface liquide-gaz. Il est donné par l'équation de Laplace-Young :

$$\Delta P = \gamma_L \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{2.6}$$

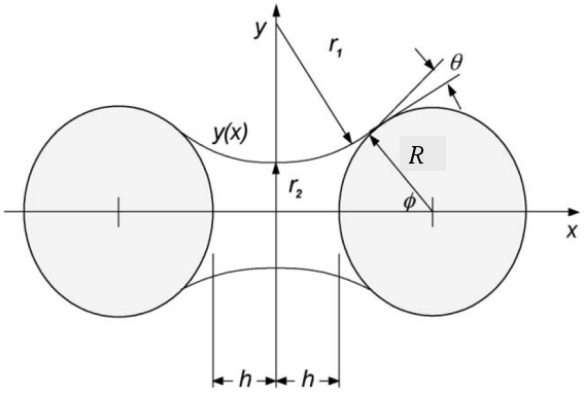

Figure 2.3 – *Schéma d'un pont liquide entre deux sphères identiques*

r_1 et r_2 : rayons de courbure principaux du pont liquide.

Le deuxième terme caractérise la force de liaison au niveau de l'interface solide-liquide, aussi appelé force capillaire F_{cap} et il dépend essentiellement de la tension superficielle du liquide γ_L. Si on considère que cette force capillaire doit être évaluée au milieu du pont liquide (méthode "gorge") ou au niveau de la ligne de contact solide-liquide avec une des deux sphères (méthode "boundary"), cela donne naissance à deux équations :

$$F_{cap,gorge} = \pi \Delta P r_2^2 + 2\pi r_2 \gamma_L \tag{2.7}$$

$$F_{cap,boundary} = \pi \Delta P R^2 \sin^2 \Phi + 2\pi R \gamma_L \sin(\Phi) + \sin(\theta + \Phi) \tag{2.8}$$

L'expression de la pression capillaire peut finalement s'écrire de la façon suivante :

$$F_{cap} = R.\gamma_L.f(\theta, \Phi, \frac{d}{R}) \tag{2.9}$$

Elle est donc proportionnelle à la tension de surface du liquide, à la taille des particules et à une fonction qui dépend de l'angle du pont liquide Φ, de l'angle de contact θ et d'un terme adimensionnel d/R représentant le rapport de la distance de séparation entre deux particules ($d = 2h$) sur le rayon des particules R.

2.1.3.2 Rôle du travail d'adhésion particule-liant sur la granulation en voie humide

En 1983, Krycer et al. [Krycer et al., 1983] concluaient que les points déterminants pour une granulation optimale étaient le mouillage des particules par l'agent mouillant (liant), la force d'adhésion particule-agent mouillant et la force de cohésion de l'agent mouillant. D'après certaines études [Planinsek et al., 2000][Tuske et al., 2005], une relation simple concernant le coefficient d'étalement est la suivante : quand le coefficient d'étalement d'un liant liquide sur un substrat solide ($S_{L/S}$) est positif, on peut s'attendre

à la formation de granules denses et non friables. Quand le coefficient d'étalement $S_{L/S}$ est négatif et $S_{S/L}$ est positif, le liant adhère au substrat (les particules de poudre) au niveau de points isolés. Dans ce cas, la solution de liant ne forme pas un film autour des particules, ce qui conduit à des granules avec une texture plus poreuse, plus "lâche". Rowe confirme cette relation [Rowe, 1990]. Selon lui, quand $S_{L/S}$ est positif et qu'il y a une forte adhésion du film de liant autour des particules, des granules résistants, denses, seront formés. Quand un film continu de liquide autour des particules n'est pas obtenu, des granules ouverts, peu denses, se forment car les liens entre particules ont seulement lieu au niveau des gouttelettes de liquide à la surface des particules. Cependant, Thielmann s'est posé la question si un meilleur mouillage signifiait forcément une meilleure granulation [Thielmann et al., 2008]. Or, la relation entre l'adhésion du liant au substrat sous forme de film continu ou de points isolés et la qualité de la granulation est plus complexe. En effet, selon lui, pour que l'adhésion entre deux particules ait lieu :

- la collision entre deux particules doit avoir lieu au niveau d'une région qui présente du liant,
- l'épaisseur de la couche de liant dans cette région doit être suffisante pour absorber l'énergie cinétique des particules entrant en collision pour ainsi maintenir la cohésion entre les deux particules.

Dans le cas d'un film continu de liant autour des particules, la probabilité de choc entre deux particules au niveau d'une zone de liant est maximale ($\approx 100\%$) mais l'épaisseur du film peut ne pas être suffisant pour maintenir la cohésion tandis que dans le cas où le liant est présent sous forme de points isolés, la probabilité de choc au niveau d'un point isolé est plus faible mais l'épaisseur de liant étant plus élevée, la cohésion entre les deux particules a plus de chances d'être maintenue. Ainsi, une collision est considérée comme réussie si le nombre de Stokes St est en-dessous d'une valeur critique appelée nombre de Stokes critique St^* :

$$St^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) ln \left(\frac{l_{liant}}{l_a}\right) \tag{2.10}$$

Avec	e ($e \in [0,1]$)	coefficient de restitution
	l_{liant} (μm)	épaisseur de la couche de liant au niveau du point de collision
	l_a (μm)	taille caractéristique des aspérités de surface

Il est important de noter également que les résultats de coefficients d'étalement seuls ne suffisent pas pour prédire les propriétés des granules, spécialement dans des systèmes complexes. D'autres facteurs jouent des rôles importants comme la taille ou la forme des particules, les proportions des composants (taux poudre/liant), les forces attractives entre les particules etc.

Les différentes composantes physico-chimiques (tension superficielle du liquide, énergie de surface de la poudre, travail d'adhésion poudre-liquide) ont donc un rôle primordial dans différents procédés de mise en

forme des poudres : broyage, mélange et granulation. La partie suivante traite plus en détail de l'intérêt que possède assurément le travail d'adhésion poudre-liquide sur la mise en dispersion des poudres dans un milieu liquide.

2.2 La dispersion des poudres

2.2.1 Travail d'adhésion et dispersion d'une poudre

La dispersion d'une poudre dans un liquide est communément décrite [Parfitt, 1981] comme regroupant quatre étapes (figure 2.4) :

- le mouillage : le liquide pénètre dans le lit de poudre par capillarité. Cela met en jeu deux facteurs : la porosité interparticulaire d'une part et bien entendu le travail d'adhésion solide (poudre)-liquide γ_{SL} d'autre part. La différence de pression entre l'extérieur (côté air) et l'intérieur (côté liquide) du lit de poudre induit une ascension capillaire suivant le modèle de Washburn décrit précédemment.
- l'immersion : cette étape correspond au remplacement de tout l'air présent dans les pores du lit de poudre par le liquide, cette étape est elle très influencée par la masse volumique de la poudre mouillée.
- la dispersion : on peut distinguer deux cas suivant que le lit de poudre est constitué d'agrégats ou d'agglomérats. Les agrégats sont présents dans une poudre cohésive et résultent de liaisons mécaniques entre les particules primaires, ils sont créés par les rugosités de surface. Les agglomérats, quant à eux, sont une association d'agrégats et de particules primaires. Donc après avoir pénétré tout le volume poreux lors de l'étape précédente, le rôle du liquide est de casser dans le cas des agrégats ou de dissoudre dans le cas des agglomérats les ponts existants entre les particules pour obtenir une répartition homogène de celles-ci au sein du liquide.
- la dissolution : cette étape facultative ne sera pas étudiée ici, il s'agit de la rupture des liaisons entre les molécules (ou atomes ou ions) constituant le solide. Pour cela, les molécules de la phase liquide doivent avoir un pouvoir solvant vis-à-vis du solide.

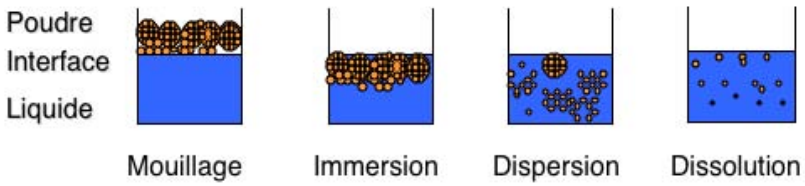

Figure 2.4 — *Les étapes de mise en suspension d'une poudre*

Afin de comprendre les étapes de mouillage et de pénétration de l'interface air-liquide par la poudre, nous nous intéresserons plus particulièrement au cas d'un grain unique, schématiquement représenté par un cube. Ce cas est une vue schématique permettant de se rendre compte des étapes mises en jeu mais en aucun cela correspond à la réalité du fait qu'on considère une particule cubique ce qui n'est pratiquement jamais le cas et qu'on considère que la surface de cette particule est homogène sur chacune des faces ce qui n'est pas non plus réalisable. On distingue trois étapes successives [Tadros, 1993] : adhésion, immersion et étalement (figure 2.5).

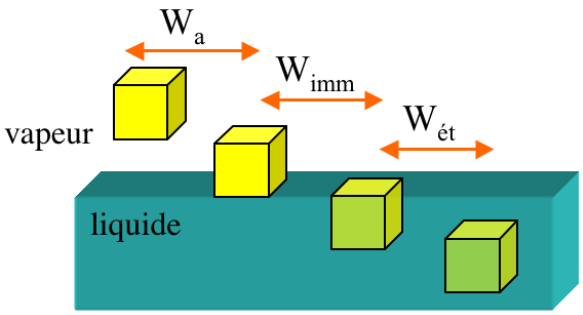

Figure 2.5 – *Mouillage et pénétration d'un grain de poudre*

Le travail d'adhésion, comme indiqué sur la figure ci-dessus correspond donc à la création d'une interface solide-liquide au détriment de la disparition d'une interface solide-vapeur et d'une interface liquide-vapeur. On aboutit donc à l'équation suivante :

$$W_{\mathrm{a}} = \gamma_{SL} - (\gamma_{SV} + \gamma_{LV}) \tag{2.11}$$

En associant cette équation à l'équation de Young (1.32), on obtient l'équation suivante :

$$W_{\mathrm{a}} = -\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \tag{2.12}$$

De la même façon, le travail d'immersion inclut la disparition de quatre interfaces solide-vapeur au profit de la création de quatre interfaces solide-liquide et le travail d'étalement inclut la disparition d'une interface solide-vapeur au profit de la création d'une interface solide-liquide. On obtient ainsi les équations suivantes :

$$W_{\mathrm{imm}} = -4\gamma_{LV}\cos\theta \tag{2.13}$$

$$W_{\mathrm{ét}} = -\gamma_{LV}(\cos\theta - 1) \tag{2.14}$$

Le travail total nécessaire pour le passage de l'interface liquide-vapeur par un grain de poudre peut donc s'assimiler à :

$$W_T = W_{\mathrm{a}} + W_{\mathrm{imm}} + W_{\mathrm{ét}} \propto \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \tag{2.15}$$

Les méthodes de Zisman et de Stevens vues précédemment se basent sur cette notion d'immersion spontanée pour une tension de surface du liquide donnée correspondant à l'énergie de surface critique du solide.

Une approche similaire étudiant un grain unique [Diao et Fuerstenau, 1991] repose sur l'étude de l'énergie cinétique et potentielle du grain sphérique qui tombe à la surface du liquide (figure 2.6)

Sur ce schéma on peut ainsi différencier trois variations d'énergie :

– ΔE_K : variation d'énergie cinétique de la particule qui tombe dans le liquide entre les états 1 et 2. Cette variation est liée à la vitesse de chute de la particule.

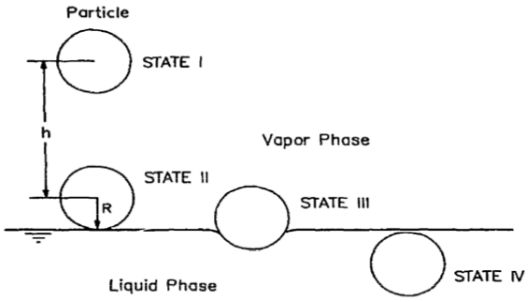

Figure 2.6 – *Représentation schématique des quatre états impliqués dans le film de flottaison pour le transfert d'une particule de la phase vapeur à la phase liquide - figure tirée de [Diao et Fuerstenau, 1991]*

– ΔE_P : variation d'énergie potentielle entre les états 2 et 4. Cette énergie est associée aux forces de gravité et de flottabilité.
– ΔE_I : variation dans l'énergie interfaciale due à l'immersion et l'étalement.

Les équations correspondantes sont les suivantes :

$$\Delta E_K = -\frac{\pi}{6} D^3 (\rho_S - \rho_V) g h \tag{2.16}$$

$$\Delta E_P = -\frac{\pi}{6} D^4 \left[\rho_S - \frac{1}{2}(\rho_V - \rho_L) \right] g \tag{2.17}$$

$$\Delta E_I = -\pi D^2 \gamma_{LV} \cos\theta \tag{2.18}$$

Il est à noter qu'en pratique il est très rare qu'une poudre soit mouillée spontanément par le liquide dans lequel on souhaite la disperser. Ainsi pour le passage de l'interface liquide-vapeur tout comme pour le maintien des particules en suspension, il est nécessaire d'apporter une énergie sous la forme d'une agitation qui sera détaillée dans la partie suivante.

2.2.2 Agitation mécanique : rôle et caractérisation

2.2.2.1 Rôle de l'agitation dans la dispersion des poudres

Lorsque la masse volumique vraie du solide ρ_S est plus faible que celle du liquide ρ_L et/ou que le mouillage de la poudre par le liquide, c'est-à-dire l'ascension capillaire du liquide à travers le lit de poudre, n'est pas spontanée (θ <90°), il est nécessaire de mettre le liquide en agitation. L'agitation induit d'une part des remous provoquant un cisaillement en surface du liquide qui vont faciliter le mouillage de la poudre : les remous vont faciliter la fragmentation des agrégats de poudre ainsi que l'adhésion entre le liquide et le solide. L'utilisation de chicanes empêche la création d'un vortex. Enfin, l'agitation va créer à la surface un flux descendant, entraînant les particules vers le mobile d'agitation. Dans le cas des poudres, il est très courant d'utiliser un mobile

de dispersion aussi appelé "défloculeuse" (figure 2.7) : le contact de la poudre avec ce mobile au sein du liquide facilite la désagrégation / désagglomération et permet ainsi l'homogénéisation de la suspension.



Figure 2.7 – *mobile de dispersion : défloculeuse*

Dans la majorité des cas, la densité aérée du lit de poudre est supérieure à celle du liquide. Ainsi, si nous considérons des particules supérieures à 1 µm (particules non colloïdales), toute particule dont la masse volumique est supérieure à celle du liquide ne peut être mise en suspension que si elle est soumise à des forces hydrodynamiques verticales ascendantes qui équilibrent son poids apparent (poids diminué de la poussée d'Archimède). Une fois en suspension, la particule suit le liquide dans ses mouvements et est périodiquement ramenée vers le bas par les courants descendants (qui équilibrent nécessairement les courants ascendants à tout niveau). L'agitation permet donc de lutter contre la sédimentation des particules grâce au flux ascendant, la vitesse de sédimentation v_{Stokes} d'une particule de diamètre d_p étant caractérisée par la loi de Stokes :

$$v_{\text{Stokes}} = \frac{D_p^2(\rho_S - \rho_L)}{18\eta_L} g \tag{2.19}$$

On considère que la suspension est convenable si les grains ne stagnent pas sur le fond, c'est-à-dire s'ils n'y résident pas plus de quelques secondes. Il existe quelques corrélations telles que celle de Zwietering [Zwietering, 1958], permettant de calculer la vitesse minimale de l'agitateur, N_{Rm}, pour mettre en suspension les particules sans que celles-ci ne se redéposent au fond de la cuve [Trambouze et al., 1984] (équation 2.20).

$$N_{Rm} = \Psi \left(\frac{D_C}{D_A}\right)^{\alpha} \frac{g^{0,45}(\rho_S - \rho_L)^{0,45}\eta_L^{0,1} D_p^{0,2}(W_S)^{0,13}}{D_A^{0,85}\rho_L^{0,55}} \tag{2.20}$$

Avec	D_C (m)	diamètre de la cuve d'agitation
	D_A (m)	diamètre du mobile d'agitation
	W_S	rapport entre le poids du liquide et celui du solide en pourcent
	ψ et α	dépendent des caractéristiques du mobile d'agitation Zwietering utilise respectivement 1,5 et 1,4

2.2.2.2 Puissance dissipée, débit de pompage et temps de mélange

La puissance dissipée par l'agitateur peut être caractérisée par deux nombres sans dimension : un nombre de Reynolds Re et un nombre de Froude Fr :

$$Re = \frac{\rho_L N_R D_A^2}{\eta_L} \tag{2.21}$$

$$Fr = \frac{N_R^2 D_A}{g} \tag{2.22}$$

N_R étant la vitesse de rotation de l'agitateur (s^{-1}).

La puissance P_A est alors incluse dans un troisième nombre sans dimensions, N_P, le nombre de puissance, tel que :

$$N_P = \frac{P_A}{\rho_L N_R^3 D_A^5} \tag{2.23}$$

Ces nombres sans dimensions sont liés par une équation du type :

$$N_P = C(Re)^a (Fr)^b \tag{2.24}$$

Ou encore :

$$\Theta = \frac{N_P}{(Fr)^b} = C(Re)^a \tag{2.25}$$

Θ est généralement appelé le facteur de puissance.

Dans le cas d'un système muni de chicanes, comme c'est le cas dans cette étude, l'influence des forces de gravité devient négligeable par rapport à la circulation du liquide et l'exposant b dans l'équation 2.24 tend vers 0. On a alors $\Theta = N_P$, grandeur qui ne dépend plus que du nombre de Reynolds. Dans la littérature, la représentation graphique de N_P en fonction de Re est classiquement représentée et permet de distinguer trois régions suivant la valeur du nombre de Reynolds :

- pour de faibles valeurs de Re (<10) on a le domaine visqueux ou laminaire, dans lequel N_P décroît lorsque Re croît (N_P évolue linéairement en fonction de $1/Re$),
- pour des nombres de Reynolds compris entre 10 et 10^4, on observe une zone de transition entre le régime laminaire et le régime turbulent,
- pour les nombres de Reynolds supérieurs à 10^4, le régime turbulent est totalement développé et le nombre de puissance ne varie pratiquement plus. Dans le cas de la défloculeuse de diamètre de 35 mm utilisée dans cette étude, le nombre de puissance est estimé à 1,06 (données fournisseur).

Pour avoir une autre appréciation de l'intensité de l'agitation, on peut aussi considérer la vitesse linéaire en bout de pales du mobile d'agitation v_p en m/s (équation 2.26) ou la puissance dissipée par unité de volume de fluide P/V en W/m^3 (équation 2.27).

$$v_p = N_R \pi D_A \tag{2.26}$$

$$P/V = \frac{4P_A}{\pi D_C^2 H} \tag{2.27}$$

H étant la hauteur de liquide (m).

Si on désigne par Q le débit de pompage produit par l'agitateur en m^3/s, ce dernier peut être caractérisé par un coefficient de pompage N_Q, calculé comme suit :

$$N_Q = \frac{Q}{N_R D_A^3} \tag{2.28}$$

Pour la défloculeuse utilisée, ce nombre de pompage est estimé à 0,4.

2.2.2.3 Déstabilisation et stabilisation des suspensions

Une suspension est stable si le nombre de particules par unité de volume est constant au cours du temps. Comme vu précédemment, l'agitation mécanique a tout d'abord pour rôle de lutter contre la sédimentation des particules. La vitesse de sédimentation caractérisée par l'équation 2.19 dépend de la taille des particules. Cette vitesse peut donc augmenter en cas de floculation des particules c'est-à-dire la formation d'agglomérats de particules due à leur attraction. Là encore, l'agitation mécanique, notamment en utilisant une défloculeuse, peut lutter contre cette floculation en cassant les agglomérats au fur et à mesure de leur création. La formation des agglomérats peut être expliquer par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). La théorie DLVO prend en compte l'énergie d'interaction attractive U_A due aux forces de Van der Waals et l'énergie d'interaction répulsive (énergie d'interaction de Gouy) U_R due à la double couche électrique répulsive, pour interpréter les interactions entre deux particules en solution qui deviennent donc chargées de part la présence d'ions à leur surface (figure 2.8). L'énergie d'interaction U_T entre deux particules (sous forme de sphères de rayon R_p) séparées d'une distance d est la suivante :

$$U_T = U_A + U_R \tag{2.29}$$

En prenant :

$$U_A = \frac{A_{ii} R_p}{12d} \tag{2.30}$$

A_{ii} est la constante d'Hamaker (équation 1.27).
Et :

$$U_R = 2\pi R_p \varepsilon_0 \varepsilon_m \Psi_0^2 e^{-\kappa d} \tag{2.31}$$

Avec	ε_0	permittivité relative du vide $(8,85.10^{-12})$
	ε_m	permittivité relative du milieu (78 pour l'eau)
	Ψ_0 (mV)	potentiel électrostatique
	κ (m^{-1})	inverse de la longueur d'écran de Debye telle que $\Psi(x) = \Psi_0.e^{-\kappa x}$

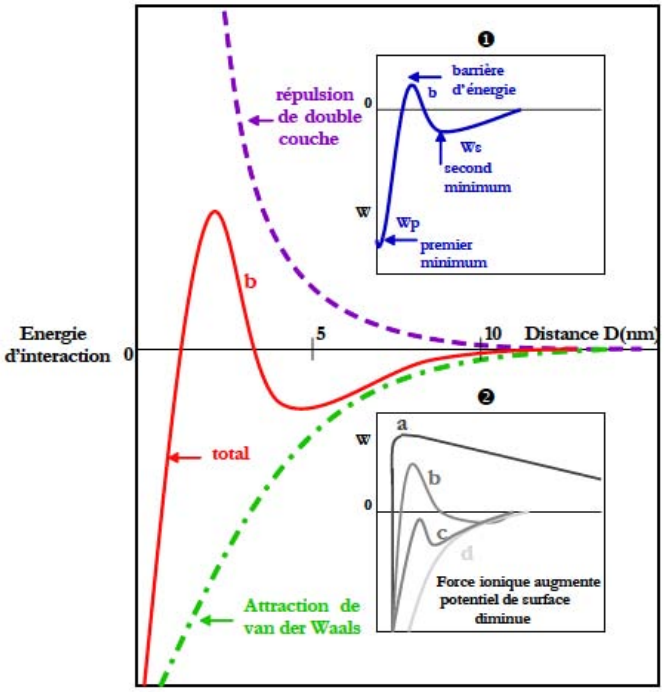

Figure 2.8 – *Schéma représentatif de la théorie DLVO en fonction de la distance entre deux surfaces.*
❶ *Représentation d'un potentiel de surface*
❷ *Evolution des potentiels de surface en fonction de l'augmentation de la force ionique ($a \rightarrow d$)*

En 2001, Ren [Ren et al., 2001] a mis en relation la dispersion de silice dans des mélange eau/éthanol avec cette théorie DLVO selon laquelle l'ajout d'électrolytes à la suspension peut entraîner, par effet d'écrantage des répulsions électrostatiques (figure 2.8-❷), la flocculation des particules. Cependant, les particules lyophiles, c'est-à-dire qui présentent une affinité pour un solvant donné, ne semblent pas suivre cette théorie, puisqu'elles ne flocculent pas même avec une concentration élevée en électrolytes. Ainsi, la concentration en électrolytes requise pour faire floculer des particules de silice dans des suspensions aqueuses est significativement supérieure à celle prédite par la théorie DLVO. Derjaguin et Chuarev [Derjaguin et Chuarev, 1974][Churaev et Derjaguin, 1985] ont attribué ces observations au film mouillant appelé couche d'hydratation présent autour des particules de silice résultant dans une forte pression de disjonction entre les particules. Il s'agit en fait d'ions présents autour des particules qui sont entourés d'une couche d'eau (eau liée) ce qui confère une structure rigide proche d'une structure cristalline et empêche la floculation des particules.

La théorie DLVO peut être caractérisée par la mesure du potentiel zêta (ζ). En effet, si le potentiel de surface d'une particule Ψ_0 n'est pas accessible, il est possible en revanche de mesurer le potentiel zêta qui représente la charge que la particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution (figure 2.9). Ce n'est donc pas le potentiel de surface mais un potentiel qui est généralement le reflet de cette charge

de surface.

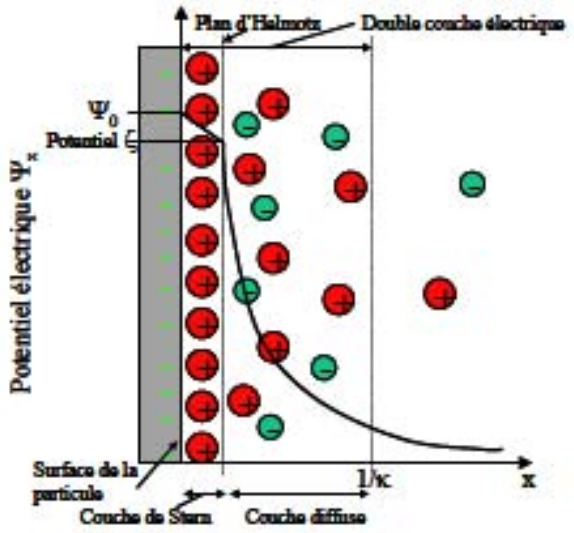

Figure 2.9 – *Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule*

Ce potentiel zêta permet donc d'avoir une idée sur la stabilité d'une suspension en estimant la barrière énergétique que deux particules doivent vaincre pour atteindre le minimum primaire et floculer de manière irréversible. Pour une même polarité, plus le potentiel zêta est élevé, plus les répulsions électrostatiques entre les particules sont fortes et plus la suspension est stable. A l'inverse, lorsque le potentiel s'approche du point isoélectrique ($\zeta = 0mV$), les particules tendent à floculer (Figure 2.10).

Le potentiel zêta est directement lié au pH. Bernard et al. [Bernard et al., 2008] ont étudié l'influence du pH sur l'homogénéité d'une suspension aqueuse d'un mélange d'oxyde de magnésium (MgO) et d'oxyde de titane (TiO_2) permettant la synthèse de $MgTiO_3$ avec une stoechiométrie contrôlée. Ils ont montré qu'il était impossible de travailler avec un pH pour lequel ζ était suffisamment élevé pour obtenir une suspension homogène sans que le phénomène de dissolution n'intervienne.

Pour conclure, il est donc possible d'aider à stabiliser une suspension en augmentant les répulsions électrostatiques (en contrôlant le pH par exemple), mais pas seulement. Il est aussi possible d'augmenter les répulsions stériques en adsorbant des molécules (tensioactifs, polymères) à la surface des particules ou même en modifiant la rhéologie (viscosité) du liquide pour diminuer la mobilité des particules.

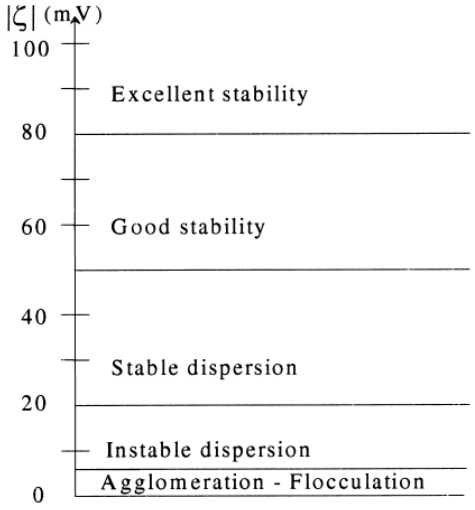

Figure 2.10 – *Stabilité d'une suspension en fonction du potentiel zêta [Vallar et al., 1999]*

2.3 conclusion

Ces deux premiers chapitres confirment l'importance de la physico-chimie des solides divisés, plus particulièrement les phénomènes interfaciaux entre les grains de poudre et le milieu qui les entoure, dans tous les procédés. Depuis une dizaine d'années, l'énergie de surface est une notion qui est intégrée dans la caractérisation des poudres. Il existe de nombreuses techniques (goutte posée, montée capillaire, CGI, DVS) permettant d'appréhender cette énergie de surface. Cette énergie de surface est caractérisée à partir de l'interaction entre la poudre et une sonde chimique sous forme liquide ou gaz. Cette adhésion, caractérisée par un travail d'adhésion, dépend directement de l'angle de contact entre la poudre et la sonde. Cet angle de contact permet également d'aborder la notion de mouillabilité. Ce qui rend difficile la mesure de l'énergie de surface des solides divisés c'est l'adsorption de vapeur à la surface de la poudre et l'hystérèse d'angle de contact dû à la porosité et la rugosité de la poudre. Ainsi, de nombreux auteurs tentent d'apporter des corrections aux valeurs d'angle de contact obtenus pour se rapprocher au maximum de l'énergie de surface réelle. De la même façon, les différents modèles mathématiques ont été et sont beaucoup étudiés pour déterminer de façon la plus précise possible les différentes composantes de l'énergie de surface en fonction de la poudre étudiée. L'objectif est de s'approprier au mieux ces différents paramètres mis en jeu (énergie de surface, angle de contact, travail d'adhésion) pour étudier l'influence des propriétés de surface d'une poudre sur un procédé. C'est le cas dans cette étude où la valeur du travail d'adhésion entre l'eau et le talc est principalement utilisée par mesure direct de l'angle de contact entre l'eau et la poudre puisque celui-ci est en lien étroit avec le procédé de mise en dispersion du talc dans l'eau. L'objectif est de modifier l'état de surface du talc par enrobage à sec du talc avec de la silice nanométrique hydrophobe et d'étudier ces modifications de surface sur le travail d'adhésion et la dispersibilité des particules composites. Ce travail met ainsi en relation deux études précédentes, l'une

sur l'influence de la physico-chimie sur la dispersion du talc dans une phase aqueuse [Goalard, 2005] et l'autre sur l'utilisation de l'enrobage à sec sur la modification de la surface de poudres [Ouabbas, 2007]. L'avantage de l'enrobage à sec est de ne pas utiliser de solvants et donc de ne pas nécessiter d'étape de séchage ultérieure. Ce procédé est décrit en détails dans le chapitre suivant.

Deuxième partie

Matériels et méthodes

Chapitre 3

Enrobage à sec du talc avec l'Aérosil® R972

3.1 L'enrobage à sec

Les systèmes colloïdaux actuels (suspensions, (micro-, nano-)émulsions) tendent à répondre à des problématiques comme le contrôle des propriétés fonctionnelles et la libération contrôlée de substance active plus connue en anglais sous le nom de *Drug Delivery System (DDS)*. Dans le cas des poudres, une question semble cruciale :
"Peut-on créer à façon, des systèmes particulaires possédant diverses fonctionnalités souhaitées ?"

C'est une question à laquelle les industriels tentent continuellement de répondre. Les fonctionnalités que requièrent les produits industriels actuels se diversifient jour après jour. Cette diversification peut être réalisée en adoptant différentes configurations entre les matières premières (fonctionnalisation), ce qui contribue beaucoup au développement des produits industriels haute performance.

Concernant la fonctionnalisation des particules, la technologie des poudres, c'est-à-dire la détermination des constituants et des caractéristiques du système particulaire joue un rôle important. Tout comme dans le cas des matériaux composites, l'utilisation de plusieurs constituants associés à la particule de base peut s'avérer efficace dans la technologie des poudres afin d'obtenir des particules dont les fonctionnalités sont plus efficaces que celles de chaque constituant pris séparément. Plusieurs méthodes utilisant des interactions électriques, magnétiques, physiques ou chimiques ont été développées pour associer différents constituants à la particule hôte. Les méthodes d'association physique de poudres sont très utilisées puisqu'elles autorisent plusieurs combinaisons de matières premières. Parmi ces méthodes, sera décrite dans cette étude l'enrobage à sec, technique qui présente les avantages suivants : économie d'énergie (pas d'étape ultérieure de séchage), pas d'utilisation de solvants et simplification des procédés. L'importance de l'enrobage à sec réside dans sa capacité à apporter des changements de propriétés et/ou fonctionnalités des matériaux de base et à améliorer et contrôler les propriétés chimiques et/ou physico-chimiqies. Parmi les propriétés de surface qui peuvent être modifiées par l'enrobage, on trouve : la mouillabilité (propriétés hydrophiles/hydrophobes) [Ouabbas

et al., 2009], [Bacchin et al., 2006], [Thomas et al., 2009], la coulabilité [Yang et al., 2005], [Ouabbas et al., 2009], la solubilité [Linsenbuhler et Wirth, 2005], la dispersibilité [Bacchin et al., 2006], la saveur et l'arôme [Pieper et Mattern, 2004], etc., la première nous intéressant plus particulièrement. Cette méthode ouvre donc de nouvelles voies de recherche et trouve diverses applications dans différents domaines, par exemple la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique, les céramiques et la métallurgie.

3.1.1 Principe, origine et forces mises en jeu

L'association de particules par enrobage à sec ne signifie pas qu'une simple adhésion entre particules mais de solides liaisons causées par les interactions entre les constituants, comme illustré sur la figure 3.1.

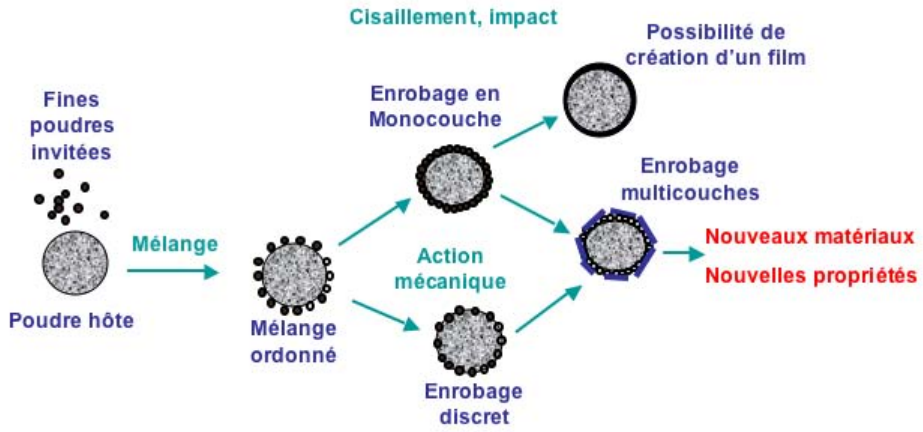

Figure 3.1 – *Représentation schématique de l'enrobage en voie sèche*

Comme indiqué sur cette figure, l'enrobage en voie sèche repose sur la création d'un mélange ordonné (terme proposé par Hersey [Hersey, 1975]). Dans un mélange ordonné, la surface des plus grosses particules (le premier composant d'un mélange binaire) est enrobée / couverte de manière assez "lâche" par les plus petites particules (le deuxième composant d'un mélange binaire). Dans l'enrobage à sec, le même phénomène se produit. Cependant, le recouvrement de la surface est plus permanent du fait de liens physiques (ou chimiques) plus forts. Le mélange ordonné et l'enrobage à sec sont intimement liés, ainsi il est important de s'intéresser aux études concernant le mélange ordonné, études qui ont précédé celles de l'enrobage à sec.

Un travail initial sur le mélange ordonné fut mené par Hersey et al. [Hersey, 1975] [Hersey et al., 1979] [Staniforth et al., 1981]. L'avantage du mélange ordonné est d'apporter un degré d'homogénéité plus élevé que le mélange aléatoire [Yip et Hersey, 1977]. Cependant, bien que les mélanges ordonnés résistent assez à la ségrégation, une trop grande distribution de taille des grosses particules peut entraîner un phénomène dit de ségrégation de l'unité ordonné [Yip et Hersey, 1977] [Lai et Hersey, 1987] [Thiel

et Nguyen, 1983]. Le phénomène de mélange ordonné a été peu étudié en terme de modélisation, par contre Bannister et Harnby [Bannister et Harnby, 1983] ont apporté une explication qualitative sur les trois étapes amenant au mélange ordonné. La première étape consiste en la désagglomération des particules invitées, suivie de de la création de liaisons entre ces particules désagglomérées et les particules hôtes puis une redistribution et un échange des particules fines entre les particules hôtes afin d'obtenir le mélange ordonné final. Bien qu'en pratique les étapes n'ont pas forcément lieu dans cet ordre, il apparaît clairement que la désagglomération des particules invitées doit avoir lieu pour obtenir un tel mélange. Ainsi, dans le but de réaliser un mélange ordonné, un mélangeur doit produire une énergie suffisante pour entraîner cette désagglomération c'est-à-dire fournir un grand nombre de collisions entre particules via des forces élevées d'impact et de cisaillement. Les appareils utilisés de type mélangeur ou broyeur doivent donc être de puissance suffisante pour remplir cet objectif. Il semble probable que les premiers travaux d'enrobage à sec en utilisant un certain type de broyeur ou de mélangeur aient été effectués par des chercheurs impliqués dans l'étude du mélange ordonné. Cependant, la plus ancienne référence traitant d'un appareil spécifiquement utilisé pour l'enrobage à sec provient de la littérature japonaise [Yokoyama et al., 1987]. Ils ont réalisé de l'enrobage à sec à l'aide d'un appareil (Angmill®) initialement utilisé pour du broyage ultrafin. Avec ce broyeur,Yokoyama a noté que la combinaison de hautes forces de compression et de cisaillement agissant sur les particules hôtes et invitées produisait de la fusion de surface, à l'origine du terme de mécanofusion. Par la suite, un outil très utilisé pour l'enrobage à sec appelé Mechanofusion® fut produit par la société Hosokawa Micron. Honda et al. [Honda et al., 1987] [Honda et al., 1991] ont également fait avancer le concept de mélange ordonné vers l'enrobage à sec en utilisant un mélangeur à impact. Selon eux, l'utilisation d'un mélangeur ordinaire permet l'obtention d'un mélange ordonné dans lequel les particules fines se retrouvent liées aux particules hôtes via les forces électrostatiques. En utilisant un mélangeur à impact, la plus grande force d'impulsion mise en jeu fait que les particules fines se retrouvent fermement liées aux plus grosses particules ce qui permet l'obtention de particules composites enrobées. Les forces mises en jeu dans l'enrobage sont de trois types : les forces de Van der Waals (paragraphe 1.1.2.3), les forces capillaires (paragraphe 2.1.3.1) qui peuvent se créer par condensation d'un liquide (très souvent l'eau) entre deux particules et les forces électrostatiques. Ces dernières sont majoritairement représentées par les forces de Coulomb qui agissent entre deux particules chargées :

$$F_{coul} = \frac{-Q_A Q_B}{4\pi\varepsilon_m\varepsilon_0 d^2} \tag{3.1}$$

Où Q_A et Q_B sont les charges totales (en Coulomb) des deux particules, A et B, séparées par une distance d et ε_0 et ε_m sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu.

Il existe quatre facteurs principaux influençant l'adhésion entre particules, ce sont : la rugosité de surface, la taille et la forme des particules, la dureté et l'élasticité des matériaux et l'énergie de surface et le travail d'adhésion entre particules.
La force d'adhésion totale entre deux particules peut être explorée par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy AFM). Initialement, l'AFM fut conçue dans le but

d'observer la topographie tridimensionnelle d'une surface. Depuis quelques années, l'AFM est utilisée pour mesurer les forces d'adhésion entre deux matériaux [Ducker et al., 1991] [Claesson et al., 1996] [Thomas et al., 2009] [Galet et al., 2010]. Cela peut être très utile dans le cas de l'enrobage à sec, en plaçant par exemple une particule invitée à la pointe du levier et le matériau constituant la particule hôte à la place de l'échantillon. Les mouvements du levier permettent de mesurer les forces d'adhésion à l'origine de ces mouvements [Thomas et al., 2009]. Différents modes opératoires peuvent être définis selon que la pointe est en contact avec la surface ou non, qu'elle travaille à la résonance du levier ou à fréquence nulle, ou bien que l'échantillon vibre ou non.

Dans cette étude, deux appareils ont été utilisés pour l'enrobage du talc avec la silice : un mélangeur à haut cisaillement et un broyeur à billes planétaire, sachant qu'il en existe plusieurs autres comme des mélangeurs à impact (Hybridizer) ou des enrobeurs par impact magnétiquement assisté (MAIC) ou encore des enrobeurs par lit fluidisé rotatif.

3.1.2 Le mélangeur à haut cisaillement : Cyclomix®

Le mélangeur à haut cisaillement appelé Cyclomix® a été développé par Hosokawa Micron B.V.. Il peut opérer jusqu'à une vitesse maximale de 3000 tr.min^{-1}. Comme on peut le voir sur la figure 3.2, le Cyclomix® est constitué d'un bol de forme conique qui se fixe sur un couvercle possédant en son centre un rotor sur lequel sont fixés trois paires de pales. L'entrefer entre les pales et la paroi de la chambre est de 5 mm. Par rapport à l'axe de rotation vertical, la paire de pales du haut ainsi que la troisième sont inclinées de façon opposée par rapport à la deuxième et quatrième paire et l'angle d'inclinaison correspondant est de 30°. La chambre conique , d'un volume total de 1 litre, peut être régulée en température grâce à un capteur de température et un circuit réfrigérant passant par la double enveloppe. Pour notre étude, le taux de remplissage du Cyclomix® est de 66 % (0,66 L) et la vitesse de rotation est d'environ 75 % de la vitesse maximale (2240 rpm). Dans un récipient, les particules hôtes (talc) sont pesées puis sont ajoutées les particules invitées (silice nanométrique hydrophobe). Cet ensemble de particules est ajouté via une ouverture par le haut de la chambre et un système de décharge constitué par une vanne glissante permet de vider la chambre. Il est important de noter qu'en fin d'expérimentation, tout le contenu du Cyclomix® est récupéré afin d'être analysé.

Le Cyclomix® diffère des autres mélangeurs du fait de l'interaction spécifique entre la poudre et la paroi de la chambre. La vitesse de rotation élevée entraîne la poudre contre la paroi puis la forme conique de la chambre et la présence des pales génèrent un mouvement ascendant de la poudre le long de la paroi. A ce niveau, le mélange de poudres subit des forces de cisaillement élevées aidant la désagglomération des particules de silice et leur échange à la surface des particules hôtes, ce qui est en accord avec le principe de mélange ordonné développé précédemment. L'absence de pales en haut du Cyclomix® entraîne une diminution de la force centrifuge et une chute de la vitesse des particules qui sont alors entraînées dans un mouvement descendant le long de l'axe vers le bas de la chambre, pour effectuer un nouveau circuit. Dans ce type de mélangeur, il est difficile d'évaluer les différentes forces et l'énergie mises en jeu au niveau des particules, c'est un des objectifs de la thèse d'Akira Sato en collaboration avec l'Université de Tohoku, Japon [Sato, 2012]. Il est cependant possible, dans un but comparatif, de déterminer une vitesse en bout de pale moyenne [Otles et al., 2010], grâce à l'équation 2.26. Ainsi, pour la vitesse étudiée de 2240 rpm et des rayons R_i entre l'axe

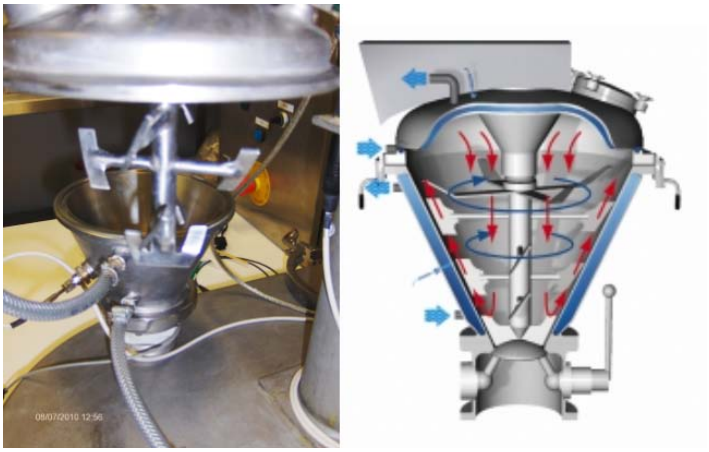

Figure 3.2 – *Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) du Cyclomix®*

et le bout des pales de 3,5, 5 et 6,3 cm, on obtient une vitesse moyenne en bout de pale qui est de :

$$v_p = 2\pi N_R \left(\frac{\sum R_i}{3} \right) = 11{,}6 \text{ m/s} \tag{3.2}$$

On peut également calculer une énergie massique caractéristique E_{Cyclo} :

$$E_{Cyclo} = \frac{(\sum v_{pi}^2/3)}{2} = 70 \text{ J/kg} \tag{3.3}$$

3.1.3 Le broyeur à billes planétaire : BBP

Les expériences avec le broyeur à billes planétaire (P-7, Fritcsh, Allemagne), que l'on nommera BBP, ont été réalisées au sein du laboratoire IMRAM de l'Université de Tohoku (Sendai, Japon). L'équipe du Professeur Saito a notamment étudié avec cet appareil le broyage du talc [Filio et al., 1994] [Kano et al., 2000] [Kano et Saito, 1998]. Ils ont également beaucoup utilisé le BBP pour des réactions chimiques issues du co-broyage, par exemple la déchlorination du polychlorure de vinyle par son co-broyage avec de l'hydroxyde de potassium ou de sodium [Inoue et al., 2005], ou également la débromination de l'hexabromobenzène par son co-broyage avec l'oxyde de calcium [Zhang et al., 2002]. La force d'impact se produisant entre deux billes qui rentrent en collision est la raison pour laquelle le BBP est testé dans cette étude, l'impact pouvant entraîner la désagglomération des particules invitées, toujours en accord avec la création du mélange ordonné décrit précédemment. Comme indiqué sur la représentation schématique de la figure 3.3, le BBP est constitué de deux jarres en zircon d'un volume de 50.10^{-6} m^3 chacune, le rayon rotationnel étant de 7 cm. Chaque pot est chargé avec 5 g de poudre ainsi que les billes en zircon. Deux tailles de bille ont pu être testées : 10 et 15 mm pour lesquelles nous avons utilisé respectivement 25 et 7 billes dans chaque jarre ce qui correspond à environ 13 cm^3 soit environ 26 % du volume d'une jarre. Pour chacune de ces deux tailles de bille, les notations du BBP sont respectivement BBP10 et BBP15. Ensuite, le plateau du BBP est mis en rotation à une vitesse de 200 rpm, les deux jarres tournant sur

elles-mêmes en sens inverse à cette même vitesse. En fin d'expérimentation, tout comme pour le Cyclomix®, l'intégralité de la poudre est récupéré afin d'être analysée.



Figure 3.3 – *Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) du broyeur à billes planétaire*

D'après une étude de Saito et al. [Kano et Saito, 1998], dans le cas du BBP, l'énergie peut être caractérisée par l'énergie d'impact E_i (en Joules) mise en jeu lors des collisions entre les billes telle que :

$$E_i = \frac{1}{2}\bar{n}m\bar{v_r^2} \tag{3.4}$$

Avec	$\bar{n}$	nombre moyen de collisions d'une bille durant 1 s
	m (g)	masse de la bille
	$\bar{v_r}$ $(\mathrm{m.s^{-1}})$	moyenne de la vitesse relative des billes

Selon cette étude, quel que soit le diamètre des billes utilisées, pour une vitesse de rotation de 200 rpm, ils n'observent pas de réduction de taille du talc c'est pourquoi nous avons utilisé cette vitesse car notre objectif est d'enrober le talc et non de le broyer. Nous verrons cependant dans la partie expérimentale qu'en fonction de la technique granulométrique utilisée, un certain broyage peut être observé même à 200 rpm (cf. paragraphe 5.2.1).

3.2 Le système de poudres : talc / silice nanométrique

3.2.1 Le talc

3.2.1.1 Structure et origine

Le talc est un phyllosilicate aussi appelé silicate lamellaire du fait de sa structure en lamelles qui elles sont décomposées en feuillets. Sa formule est la suivante : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'octaèdres magnésium/(oxygène-hydroxyle),

emprisonné entre deux couches de tétraèdres de silicium-oxygène (figure 3.4) d'où son nom de phyllosilicate de type 2 :1. L'étude de la structure du talc a engendré de nombreux travaux dont ceux de Rayner et al. [Rayner et Brown, 1973]. Le talc est insoluble dans l'eau, sa température de fusion est d'environ 1500°C et les minéraux qui lui sont les plus communément associés sont les chlorites qui présentent de nombreuses propriétés identiques au talc (phyllosilicate, structure en feuillets).

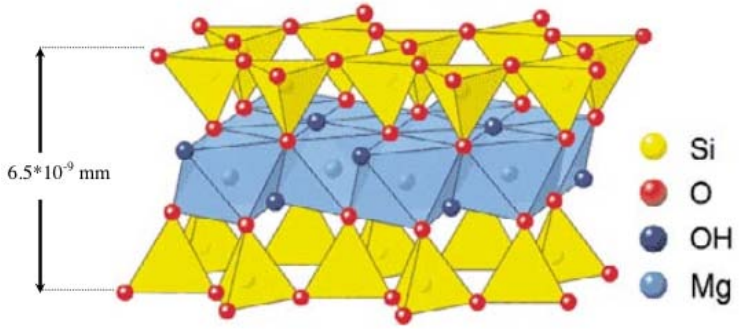

Figure 3.4 – *Structure tridimensionnelle d'un feuillet de talc*

Les feuillets élémentaires sont électriquement neutres et sont empilés et reliés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals, ils peuvent donc glisser les uns par rapport aux autres au moindre contact ce qui est à l'origine de la douceur du talc. Le talc est formé d'un empilement de lamelles, chaque lamelle étant elle-même un empilement de feuillets élémentaires (quelques milliers) pouvant varier d'environ 1 micron à plus de 100 microns en fonction du gisement.

Dans cette étude, le talc provient de deux gisements différents : la carrière de Trimouns près de Luzenac (Ariège, France) et le gisement de Guangxi (Chine) dont le talc est fourni par la société japonaise Matsumura Sangyou. Le talc "français" (talc F) a été utilisé pour toutes les études sur l'enrobage effectué avec le mélangeur à haut cisaillement. Pour des questions de reproductibilité et de quantité, trois talcs (talcs $F1$, $F2$ et $F3$) ont été utilisés. Le talc $F1$ est le talc brut fourni par la carrière de Luzenac (nom commercial : talc Luz00), utilisé pour certaines mesures hors dispersion. Ce talc a déjà subi un broyage au broyeur à jet d'air à lit fluidisé après son extraction. Le talc $F2$ correspond au talc $F1$ micronisé de nouveau au laboratoire au broyeur à jet d'air à lit fluidisé 100AFG équipé d'un classificateur intégré 50ATP avec une roue en acier inoxydable (vitesse de rotation du classificateur : 9000 rpm) fabriqué par Alpine Hosokawa (Japon). Le talc $F2$ obtenu possède une répartition granulométrique plus resserrée que le talc $F1$ et offre donc une meilleure reproductibilité pour les essais de mise en dispersion dans l'eau. A cause d'une quantité limitée en talc $F2$, le talc $F3$ a été créé à partir du talc $F1$ à l'aide du broyeur à jet d'air Jet Mill® 50AS (Alpine Hosokawa, Japon), le broyeur à jet d'air 100AFG n'étant plus utilisable. Ce talc $F3$ a donc pu être utilisés pour certaines expérimentations par manque de talc $F2$. Les conditions d'utilisation du microniseur à assiette ont été fixées de telle façon à obtenir une granulométrie la plus proche du talc $F2$. Quant au talc japonais (talc J), il a été utilisé pour l'enrobage avec un broyeur à billes planétaire réalisé au laboratoire IMRAM (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials) de l'Université de Tohoku (Sendai, Japon) durant un stage de 10 semaines (juin à août 2009).

3.2.1.2 Intérêts et utilisations du talc industriel

Les différentes utilisations sont présentées ci-après par ordre d'importance.

Industrie papetière

Le talc est utilisé comme charge dans la fabrication du papier. De par son hydrophobie et la forme des particules, il possède une très bonne rétention mécanique et il conserve bien mieux les propriétés mécaniques du papier caractérisées par la longueur de rupture et l'indice d'éclatement. Une application originale du talc, introduit à faible dose dans le traitement des pâtes à papier, est d'éliminer la poix et les résines du bois : on évite ainsi des agglomérations qui provoqueraient des tâches dans le papier. Cela apporte aussi un meilleur lissé et une imprimabilité supérieure.

Les plastiques

Le talc est utilisé comme charge pour réduire les quantités de résine et pour apporter des caractéristiques physiques, électriques et d'adaptation au traitement : il augmente la résistance chimique et thermique des résines thermoplastiques, ainsi que le retard à l'inflammation, la stabilité dimensionnelle, la rigidité, l'isolation électrique. . .La nature lamellaire le fait intervenir comme agent renforçant de nombreux polymères, surtout le polypropylène. Il augmente sa résistance à l'écoulement à haute température et apporte une excellente rigidité à chaud. Il est notamment très utilisé dans l'industrie automobile.

Les peintures

Du fait de sa lipophilie, de sa forme lamellaire et de son inertie chimique, le talc est utilisé dans de nombreux types de peintures. Il permet de faciliter les propriétés d'écoulement et d'application, de renforcer le pouvoir couvrant en aidant à la dispersion, d'améliorer la résistance à l'altération et à la corrosion, de réduire le craquelage des peintures sèches, et enfin d'obtenir des aspects satinés ou mats.

Agriculture et secteur alimentaire

Le talc est un agent anti-collant, un agent dispersant et un lubrifiant efficace pour les filières utilisées en agriculture. C'est un support inerte idéal dans les premix et les produits chimiques destinés à l'agriculture. Le talc est également utilisé comme agent anti-collant de surface dans un grand nombre de produits alimentaires comme dans le chewing–gum ou autres confiseries.

Céramiques

Le talc est utilisé dans différents types de céramiques (faïences, porcelaine. . .) dont il facilite la production et améliore les caractéristiques. Le talc agit comme fondant et est détruit au cours de la cuisson ce qui confère une forte dilatation thermique et un comportement dilatométrique régulier au produit et empêche la rupture de l'émail. Il est aussi utilisé dans les supports de cuisson, les résistances électriques ou encore les pots catalytiques car il confère une bonne résistance aux brusques variations de température.

Pharmacie et cosmétique

Le pouvoir absorbant du talc, son onctuosité et son caractère inerte font qu'il est utilisé dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques. En pharmacie, le talc est couramment employé comme excipient, car il n'altère pas les principes actifs et ne perturbe pas les fonctions

biologiques. En cosmétologie, le talc est utilisé dans les poudres corporelles absorbantes. Dans les produits liquides ou solides (laits de toilette, fonds de teint, rouges à lèvres, sticks, aérosols), il est employé en moindres proportions.

3.2.1.3 Propriétés de surface des particules de talc

Energie de surface

La flottaison du talc à la surface de l'eau est bien connue pour être causée par l'hydrophobie de la grande surface basale du talc, tandis que sa surface latérale est hydrophile [Chander et al., 1975] [Fuerstenau et al., 1988] [Schrader et Yariv, 1990]. Dans la plus récente de ces trois études, Schrader a discuté d'hydrophobicité du talc en étudiant la structure de la surface. Selon lui, l'hydrophobicité s'explique par les propriétés électroniques des couches exposées à la surface du talc. Ces couches sont constituées de groupes siloxanes qui ne possèdent pas les propriétés de donneur d'électron, lesquelles sont nécessaires pour la formation de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Il a mesuré l'angle de contact en utilisant la méthode de la goutte posée avec de l'eau de deux manières différentes : sur lit de poudre avec une répartition aléatoire des lamelles de talc ou avec dépôt des particules de talc sur un film collant (Scotch®) avec une répartition préférentielle sur la surface basale. Avec la première technique il obtient une valeur de 61° et une valeur de 81° avec la deuxième. Douillard et al. ont quant à eux étudié l'énergie de surface du talc et de la chlorite qui sont assez similaires d'un point de vue cristallographique [Douillard et al., 2007]. Contrairement à ce qu'affirme Schrader, d'après Douillard l'énergie de surface de ce type de solides divisés semble dépendre plus fortement de la géométrie du cristal plutôt que du type d'atomes pointant à la surface, c'est-à-dire l'énergie de surface dépend plus de l'orientation des molécules que de la composition chimique. En lien avec la structure cristalline, Saito et al. ont étudié l'influence du broyage du talc sur sa structure cristalline[Filio et al., 1994] [Kano et Saito, 1998] [Kano et al., 2000]. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (technique décrite au chapitre 4.1.5) montrent que l'intensité des pics, en particulier les pics correspondant aux plans à 9,3, 18,8 et 28,4°, diminue avec le temps de broyage. Il est même possible d'amorphiser totalement la structure du talc pour des temps supérieurs à 60 minutes pour une vitesse de 300 rpm du broyeur à billes planétaire utilisé. Le taux d'amorphisation du talc a pu être corrélé avec l'énergie d'impact des billes. Plus tard, Terada [Terada et Yonemochi, 2004] a mis en relation l'évolution de la structure cristalline du talc après broyage avec son énergie de surface mesurée par montée capillaire. La diminution des pics indique que les plans sont sélectivement rompus par le broyage. La composante polaire de l'énergie de surface augmente considérablement, passant de 4,7 à 12,1 mJ.m^{-2} après 10 minutes de broyage induisant une augmentation de la polarité ($\gamma^p/(\gamma^p + \gamma^d)$) de 15 % (de 26 % à 41 %), expliquant l'augmentation de l'hydrophilie.
Dans une autre étude de Douillard [Malandrini et al., 1997], ils ont mesuré l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée directement sur un feuillet de talc (avant broyage) prélevé à la carrière. Ils obtiennent un angle d'avancée de 60° et un angle de retrait de 50°. Helmy et al. [Helmy et al., 2005] ont également dédié une étude à l'énergie de surface du talc mesurée par gravimétrie de sorption de vapeur. Ils obtiennent une valeur de 217,31 mJ.m^{-2}. Tout comme le tableau 1.1, le tableau de l'annexe 6 montre que pour une même poudre, différentes valeurs de θ et de γ_S peuvent être obtenues.

Sites acides et basiques du talc

Les surfaces basales du talc sont formées de liaisons siloxanes [Si-O-Si] qui possèdent un

faible caractère basique au sens de Lewis. Les surfaces latérales, quant à elles, présentent des liaisons silanol [Si-OH] et des liaisons [Mg-OH] qui possèdent toutes deux un caractère acide au sens de Brönsted (capable de céder un proton H^+). De plus, l'atome de magnésium présente une lacune électronique, ce qui en fait un acide également au sens de Lewis . Les surfaces latérales du talc exposent des sites superficiels capables de former des liaisons Hydrogène, qui confèrent à celles-ci une forte acidité. Mais globalement, la surface du talc est considérée comme amphotère avec une prédominance basique, due à la prédominance des surfaces basales.

Berg [Berg, 1993] a expliqué le rôle significatif des interactions acide-base d'un liquide interagissant avec des surfaces solides en déterminant quantitativement la contribution des interactions acide-base (W_a^{AB}) sur le travail d'adhésion global (W_a). La technique développée par Mälhammar [Malhammar, 1990] peut être utilisée pour estimer les sites de surface basiques et acides d'un échantillon de talc à partir de mesure de microcalorimétrie de flux. Dans cette méthode, le nombre de sites basiques du talc est déterminé par dosage avec un acide organique (acide trifluoroacétique, pK_a=0,2) à 0,01M, le dosage des sites acides se faisant avec une base oragnique (butylamine, pK_a=10,77) à 0,01 M, le tout sous ajout de toluène.

3.2.2 La silice nanométrique hydrophobe : Aérosil® R972

Les particules nanométriques d'Aérosil® R972 sont produites par Evonik. Ces particules sont obtenues par hydrolyse à haute température d'un chlorosilane dans une flamme oxhyrique (d'où le nom de silice fumée). Le dioxyde de silicium ainsi fabriqué, sous forme d'aérosol, est séparé de la phase gazeuse. Les traces d'acide chlorydrique encore présentes à la surface de l'Aérosil® sont ensuite éliminées par un procédé spécifique. Les propriétés de ces particules dont le nom générique est Aérosil® peuvent être modifiées de façon ciblée en utilisant des conditions spécifiques pour modifier leur surface. C'est le cas de l'Aérosil® R972 qui est obtenu après traitement des particules de dioxyde de silicium SiO_2 avec des groupements diméthyldichlorosilane. Ce traitement stable à l'hydrolyse permet de donner un caractère hydrophobe à la surface des particules de silice. D'après les données du fabricant, les particules élémentaires de poudre obtenues ont un diamètre moyen de 16 nm mais les particules ne se présentent pas sous forme isolée mais agglomérées avec une structure en forme de chaînes. Toujours d'après les données du fabricant, le pourcentage de SiO_2 est supérieur à 99,8 %. L'Aérosil ® R972 possède différentes propriétés :

- épaissir et renforcer les enduits d'étanchéité fabriqués à base de silicone,
- améliorer leur durée de conservation,
- rendre hydrophobe et/ou contrôler la rhéologie des systèmes liquides,
- agir en tant qu'agent anti-redéposition pour la stabilisation de pigments et améliorer la protection contre la corrosion,
- augmenter l'hydrophobicité et améliorer la rhéologie des encres d'impression,
- améliorer la coulabilité des poudres.

L'utilisation la plus courante de cette silice hydrophobe est donc dans le domaine des peintures, notamment pour aider à la dispersion des pigments et contrôler la rhéologie. Comme c'est le cas dans cette étude, l'Aérosil® R972 a déjà été utilisée pour l'enrobage à sec de particules, comme par exemple de paracétamol pour son relargage contrôlé [Sista et Niebergall, 1996].

Chapitre 4

Caractérisation et mise en dispersion des particules

4.1 Caractérisation physique des particules

Avant enrobage ou après enrobage à l'aide d'un des deux procédés décrits précédemment (Cyclomix® ou BBP), plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser physiquement, chacune des techniques ayant un rôle bien déterminé. Tout d'abord, les particules ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB). Cela permet, avant enrobage, d'observer les particules (morphologie, taille, agglomération...) et après enrobage, de se rendre compte de la qualité et du type d'enrobage (discret, monocouche, création d'un film...). Ensuite des mesures de granulométrie par diffraction laser ont été effectuées pour observer l'éventuelle influence des procédés d'enrobage sur la taille des particules. Ces mesures de taille ont été complétées par des mesures de surface spécifique par adsorption/désorption d'un gaz inerte ou d'autres sondes chimiques (isopropanol et octane analysés en CGI et DVS). Des mesures de densité vraie par pycnométrie ont également été effectuées pour caractériser les échantillons. Les propriétés d'écoulement ont été analysées par mesure de densités aérées et tassées et complétées par rhéologie à l'aide d'un rhéomètre universel Freeman Technology (FT4). Nous avons également observé les taux de cristallisation de certains échantillons par diffraction des rayons X.

4.1.1 Observations au microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique classique et très puissante pour l'observation de la surface de poudres. Elle permet d'obtenir des informations, certes qualitatives, mais souvent essentielles à la compréhension générale des phénomènes. Ce type de microscope est constitué d'un canon à électron permettant de créer un faisceau d'électrons, faisceau qui va interagir avec l'échantillon et les multiples interactions faisceau-échantillon vont être récoltées pour former une image de l'échantillon (figure 4.1). Le microscope utilisé ici est microscope électronique à balayage ESEM XL30 (Philips®).

Le canon à électrons est constitué d'un fil de tungstène qui est chauffé à une température à laquelle il va produire des électrons sous l'effet thermo-électrique. Ensuite un diaphragme de Wehnet chargé négativement permet de concentrer le faisceau. Ce faisceau est accéléré en passant dans l'anode qui est une pièce polarisée. Le faisceau passe ensuite dans une lentille

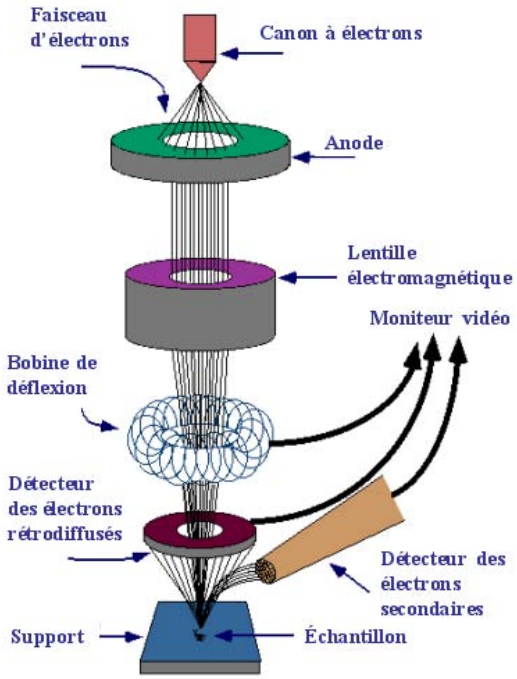

Figure 4.1 – *Représentation schématique du microscope électronique à balayage*

électromagnétique au travers de laquelle on peut faire passer un courant, le champs créé permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon à observer. Puis la bobine de déflexion, alimentée par un générateur de balayage, impose au faisceau un mouvement de balayage de l'échantillon. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon, se produisent différentes interactions (production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X), ces interactions pouvant être collectées par des détecteurs adéquats pour être converties en signal électrique. A l'aide du générateur de balayage, le moniteur d'observation est balayé en synchronisation avec le faisceau, il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image correspondant à ce point. Par effet de "brillance", l'image permet ainsi de se rendre compte de la topologie de la surface des particules. Il est à noter que pour que les interactions aient lieu, l'échantillon doit être conducteur. Si ce n'est pas le cas, comme dans cette étude, il est possible de le métalliser avec une fine couche de platine.
Dans le cas de l'enrobage, le grand intérêt de cette technique est d'observer la qualité de l'enrobage c'est-à-dire l'homogénéité de la répartition des particules invitées à la surface des particules hôtes (monocouche, enrobage discret, formation d'un film...), la façon dont elles sont réparties (agglomérats, particules individuelles) et la présence ou non de particules invitées qui n'interviennent pas dans l'enrobage et qui seraient alors présentes sur le support. Pour exemples, la figure 4.2 représente les photos de talc brut (talc *J*) et d'Aérosil® R972. On distingue facilement la structure lamellaire du talc ainsi que la taille nanométrique des particules de silice qui se regroupent sous forme d'agglomérats.

Une autre utilisation du MEB est d'observer l'influence de l'humidité sur des échantillons enrobés ou non. Pour cela, l'utilisation de la vapeur d'eau dans la chambre peut permettre

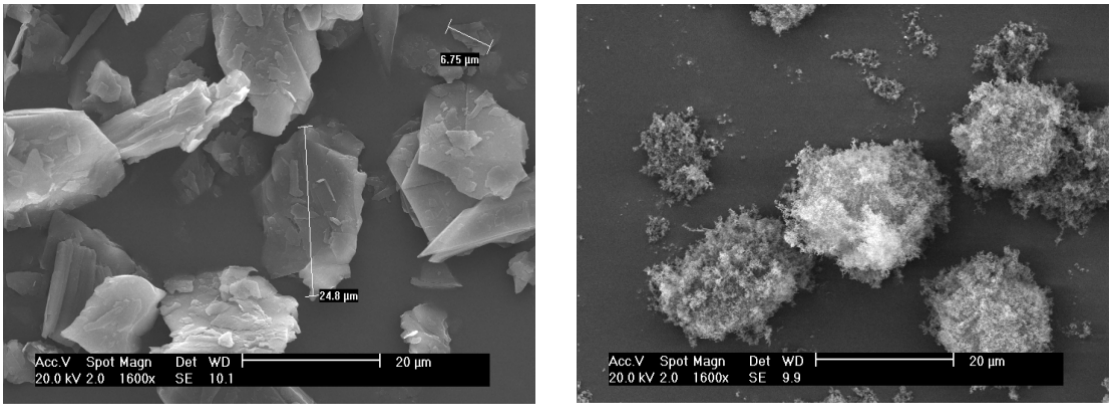

Figure 4.2 – *Images MEB des particules brutes de talc J (à gauche) et d'Aérosil® (à droite)*

de reproduire des conditions d'hygrométrie contrôlées par l'intermédiaire d'une platine de chauffage/refroidissement opérant par effet Peltier (dénommée « platine Peltier » par la suite), en contact direct avec l'échantillon observé. Le contrôle de la pression de vapeur dans la chambre d'observation (P_{ch}) et de la température (T_{pl}) de la platine Peltier permet, en se basant sur le diagramme d'état de l'eau, d'imposer une valeur d'hygrométrie à proximité de celle-ci.

4.1.2 La granulométrie des échantillons

La taille des particules est determinée à l'aide d'un granulomètre Mastersizer 2000 (Malvern®), le traitement des données étant réalisé à l'aide du logiciel Mastersizer. Pour la mesure des particules de talc enrobées ou non, la mesure se fait d'après le principe de la diffusion-diffraction de la lumière selon la théorie de Mie. L'angle de diffraction de la lumière évolue inversement par rapport à la taille des particules, en revanche la quantité de lumière diffractée est proportionnelle au nombre de particules ayant cette taille. Cela signifie que les grosses particules diffractent de fortes quantités de lumière sur de petits angles tandis que les petites particules diffractent de très faibles quantités de lumière mais qui s'étalent sur de plus grands angles (figure 4.3).

La distribution granulométrique obtenue peut être une distribution en volume ou une distribution en nombre. De même différents diamètres caractéristiques sont obtenus : d_x (avec x=10, 50 ou 90) tel que x pourcent des particules soient de taille inférieur à ce diamètre, le $d_{3/2}$ (diamètre moyen en surface ou diamètre de Sauter) et le $d_{4/3}$ (diamètre moyen en volume). Un exemple de résultat est présenté sur la figure 4.4, obtenu avec le talc $F2$ brut et une pression de 3,5 bars.

Ces résultats ont été obtenus en voie sèche. En pratique, la poudre est alimentée au moyen d'une trémie vibrante et dispersée dans l'air avec un système venturi. Il est possible de faire varier la pression du système venturi entre 0,5 et 3,5 bars pour contrôler la désagglomération des particules.
N'ayant pas accès à la voie sèche au laboratoire IMRAM (Japon) lors de l'enrobage au broyeur

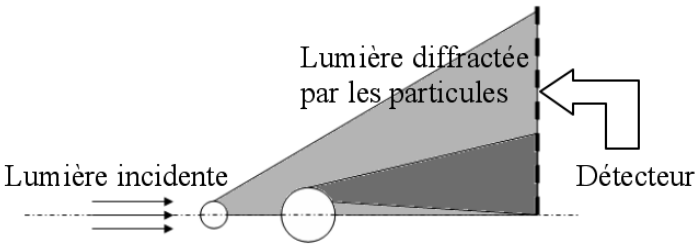

Figure 4.3 – *Angle de déviation et intensité de la lumière diffractée*

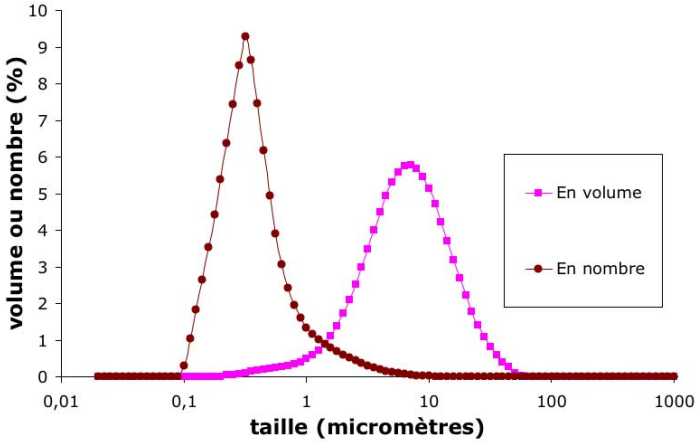

Figure 4.4 – *Distribution granulométrique du talc $F2$ brut en voie sèche (3,5 bars)*

à billes planétaire, les mesures granulométriques ont été effectués dans un premier temps en voie humide (après dispersion des échantillons dans une solution d'hexamétaphosphate de sodium : Calgon®, à 250 mg/L) à l'aide d'un granulomètre Laser Micronsizer LMS-30 (Seishin Enterprise). Ces mesures ont par la suite été de nouveau effectuées en voie sèche.

4.1.3 La surface spécifique S_{BET} : théorie Brunauer-Emmet-Teller

La mesure de la surface spécifique d'une poudre, qui inclut les pores ouverts, se fait par l'analyse d'une isotherme d'adsorption / désorption. L'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement "adsorbat" la molécule qui s'adsorbe et "adsorbant" le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. En 1907, la première relation décrivant une courbe d'adsorption est proposée par Freundlich. Ensuite, les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914) et Langmuir (1916). Langmuir a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide). Les travaux de ce dernier ont ensuite été utilisés par Brunauer-Emmett-Teller [Brunauer et al., 1938] qui ont étendu sa théorie. Une isotherme d'adsorption relie la quantité d'adsorbat adsorbée sur le solide en fonction de la pression partielle, c'est donc le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. Différents isothermes peuvent être obtenus et ils sont généralement classés comme dans la figure 4.5.

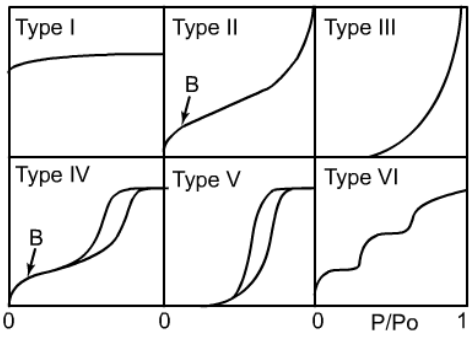

Figure 4.5 – *Les différents isothermes d'adsorption / désorption*

Dans cette étude, l'appareil Micromeritics® ASAP 2010 (Accelerated Surface Area Porosimetry Analyzers) permet la mesure de la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption / désorption du diazote N_2 dont la surface moléculaire est de 16,2 $Å^2$. Avant chaque mesure, les échantillons subissent un traitement de dégazage sous vide ($P \sim 0{,}1$ mm de mercure) à 105°C pendant au minimum 24h, sous balayage d'azote. Cette étape vise à désorber les espèce chimiques, les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface de la poudre. Ensuite, l'isotherme d'adsorption / désorption du diazote à la surface de l'échantillon est effectuée à la température de l'azote liquide (77 K). La mesure de la surface spécifique des échantillons peut également être obtenue en traitant les isothermes d'adsorption obtenues par les études en DVS (paragraphe 4.2.4) ou en CGI (paragraphe 4.2.5).
Quelle que soit la méthode, les isothermes sont ensuite exploitées par la théorie BET. La force

de cette théorie est de permettre de prévoir le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche sans que celle-ci soit effectivement remplie, ce qui est le cas dans la réalité où des multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit complète. La relation est la suivante :

$$\frac{N_{ads}}{N_0} = \frac{M_{ads}}{M_0} = \frac{C_{BET}(P/P^0)}{[1-(P/P^0)][1-(P/P^0)+C_{BET}(P/P^0)]} \tag{4.1}$$

Où :

$$C_{BET} = \frac{A_1 v_i}{A_i v_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \tag{4.2}$$

Avec
- N_{ads} (moles/g) nombre de moles adsorbées par unité de masse d'échantillon
- N_0 (moles/g) nombre de moles dans une monocouhe par unité de masse d'échantillon
- M_{ads} (g/g) masse adsorbée par unité de masse d'échantillon
- M_0 (g/g) masse dans une monocouhe par unité de masse d'échantillon
- P/P^0 pression partielle de vapeur
- C_{BET} constante BET
- A_1 coefficient de condensation (probabilité d'adsorption de la molécule à la collision)
- v_1 (Hz) fréquence de vibration perpendiculairement à la surface de la molécule adsorbée
- E_1 (J) énergie d'adsorption de la première couche ou énergie d'activation de la désorption
- E_L (J) énergie de liquéfaction de l'adsorbat à sa température de liquéfaction

Cette relation peut également être mise sous la forme suivante :

$$\frac{1}{N_{ads}[(P^0/P)-1]} = \frac{1}{C_{BET}N_0} + \frac{C_{BET}-1}{C_{BET}N_0}.(P/P^0) \tag{4.3}$$

Il est alors possible de retracer l'isotherme selon $\frac{1}{N_{ads}[(P^0/P)-1]}$ en fonction de P/P^0. On a alors une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'atteindre les valeurs de C_{BET} et N_0. La constante C_{BET} est extrêmement dépendante des interactions surface/adsorbat. Plus C_{BET} est grande, plus l'affinité de l'adsorbat pour le substrat est élevée.

4.1.4 La masse volumique ρ_S

La masse volumique des différents échantillons, a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Accupyc 1330, Micromeritics®). Le volume réel d'un échantillon de masse connue est mesuré en se basant sur le principe de déplacement d'un gaz. Dans un premier temps, une succession de purges est réalisée afin de nettoyer l'échantillon et de supprimer l'air et l'humidité. Ensuite, le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon de masse connue en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir la relation suivant :

$$V_E = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right) \tag{4.4}$$

Avec
- V_E (cm^3) volume de l'échantillon
- V_0 (cm^3) volume de l'enceinte de mesure

V_1 (cm^3)	volume de l'enceinte de référence
P_1 (Bars)	pression du gaz dans l'enceinte de référence
P_2 (Bars)	pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure

Connaissant le volume et la masse de l'échantillon, l'appareil détermine la masse volumique du solide ρ_S. Le gaz utilisé est l'hélium car la taille de cette molécule est faible et le volume accessible sera donc important.

4.1.5 La diffraction des rayons X

Comme cela est précisé dans le paragraphe 2.1.1, le passage du talc dans un appareil de mise en forme tel qu'un broyeur peut entraîner l'amorphisation [Kano et al., 2000][Kano et Saito, 1998] et donc l'hydrophilisation [Terada et Yonemochi, 2004]. Pour mesurer le taux d'amorphisation d'un échantillon de poudre, on utilise la diffraction des rayons X (DRX). Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoque une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence qui peuvent être détectées. Le diffractogramme obtenu se présente sous la forme de pics dont l'intensité varie en fonction de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur. Plus l'intensité des pics est importante, plus le taux de cristallinité est important sous l'angle observé. Dans cette étude, nous avons utilisé cette technique pour nous assurer qu'à la vitesse fixée sur le broyeur à bille planétaire (200 rpm) nous n'avions pas d'amorphisation du talc comme cela était suggéré par l'étude de Kano et al. [Kano et Saito, 1998].

4.1.6 Les propriétés d'écoulement

En plus des caractéristiques physiques précédentes, la mesure des propriétés d'écoulement est très importante dans cette étude. L'enrobage à sec peut ne pas modifier simplement la surface (le travail d'adhésion entre la poudre et le liquide) mais également modifier les propriétés d'écoulement qui peuvent expliquer certains changements de dispersibilité entre différents échantillons. Pour mesurer ces propriétés d'écoulement, nous avons utilisé des mesures de densités aérée et tassée ainsi que des mesures rhéologiques.

4.1.6.1 Les densités aérée et tassée

En plus de la densité vraie, la densité apparente ou aérée (masse de l'échantillon / volume initial de l'échantillon) et la densité tassée (masse de l'échantillon / volume initial de l'échantillon) ont pu être mesurées en utilisant un voluménomètre (Erweka SVM22) qui est un appareil pouvant provoquer environ 250 chocs par minute. Cette mesure de densités permet de rendre compte de la capacité d'une poudre à s'écouler et est caractéristique des forces inter-particulaires de cette poudre et donc de sa coulabilité. L'opération consiste à introduire une masse connue de poudre dans une éprouvette graduée de 250 cm^3. Le volume initial permet d'accéder à la densité aérée puis la densité est mesurée de nouveau après tassements. A partir d'un certain nombre de tassements, la densité atteint un seuil qui correspond à la densité tassée. Les valeurs de densités aérée et tassée permettent de calculer un indice de compressibilité (indice de Carr) et un rapport d'Hausner, représentatifs de la coulabilité de la poudre . Le tassement imposé permet le réarrangement des particules. Les valeurs de densité

aérée et tassée permettent de calculer l'indice de Carr et le rapport d'Hausner (équations 4.5) permettant la classification des poudres en fonction de leur coulabilité (tableau 4.1).

$$I_c = \frac{\rho_{\text{tassée}} \cdot \rho_{\text{aérée}}}{\rho_{\text{tassée}}}.100 \qquad H_R = \frac{\rho_{\text{tassée}}}{\rho_{(\text{aérée}} \tag{4.5}$$

I_c (%)	**Coulabilité**	H_R
< 10	Excellente	1,00-1,11
11-15	Bonne	1,12-1,18
16-20	Assez bonne	1,19-1,25
21-25	Passable	1,26-1,34
26-31	Mauvaise	1,35-1,45
32-37	Très mauvaise	1,46-1,59
>38	Médiocre	>1,60

Tableau 4.1 – *Interprétation de l'indice de Carr et du rapport d'Hausner*

4.1.6.2 L'angle de talus

La capacité à s'écouler d'une poudre peut être également mesurée à l'aide de son angle de talus aussi appelé angle de repos. Contrairement aux liquides, un système granulaire reste au repos tant que l'inclinaison de sa surface est inférieur à l'angle naturel de talus. C'est la force de friction statique qui induit un comportement du type solide, et donc même si la force de gravité exerce des efforts macroscopiques sur sa surface, les particules restent en place grâce aux forces inter-particulaires. Pour mesurer cet angle, on verse la poudre à l'aide d'un entonnoir installé sur une plate-forme vibrante (Powder Tester de chez Hosokawa Micron Corporation). Au fur et à mesure de l'ajout de la poudre, celle-ci va former un talus jusqu'à atteindre un angle de repos. Une fois cet angle atteint, les forces de gravité deviennent supérieures aux forces de friction donc tout nouvel ajout de poudre va entraîner un écoulement des particules le long de la pente afin de maintenir cet angle. En fonction de la forme du talus que prend le talus, il existe différentes façons de mesurer l'angle de talus (4.6).

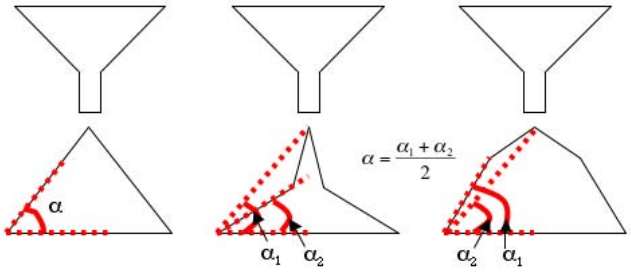

Figure 4.6 – *Mesure de l'angle de talus en fonction de la forme du talus*

4.1.6.3 Mesures au rhéomètre à poudre Freeman Technology (FT4)

Le rhéomètre à poudre FT4 est un outil qui permet de classifier les poudres en fonction de leur coulabilité. Le principe de cet appareil est d'étudier le comportement de la poudre

en dynamique à l'aide d'un test automatisé qui est rapide et relativement indépendant de l'opérateur. Ce rhéomètre est constitué d'une pale en forme d'hélice qui peut être simultanément mise en rotation et en mouvement suivant un axe vertical (figure 4.7).



Figure 4.7 – *Rhéomètre à poudre FT4*

Le test consiste à mesurer le couple de force au niveau de la pale, la trajectoire en bout de pale de celle-ci étant hélicoïdale sur toute la hauteur du lit de poudre présent dans une cellule de mesure. Il est à noter que nous avons utilisé une cellule de 25 mL afin de nous rapprocher au mieux de l'échelle d'observation de la mesure de la dispersion des poudres. Les masses de poudre ont été entre 6 et 8 g se rapprochant bien des 5 g utilisés pour la dispersion. Ce couple de force est induit par le lit de poudre et peut donc être relié à la cohésion de la poudre. Le protocole standard de ce rhéomètre consiste toujours en une phase de conditionnement par plusieurs allers et retours de la pale au sein de la poudre avec un changement de direction en fond de cellule, pour ne pas créer une forte compaction de la poudre au fond de la cellule (figure 4.8).

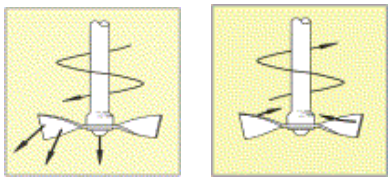

Figure 4.8 – *Mouvements descendant (1) et ascendant (2) de l'hélice du FT4 [Freeman, 2007]*

Dans cette étude, la phase de conditionnement comprend sept cycles (allers/retours) à une vitesse de 100 mm/s, nombre de cycles à partir desquels on considère que le lit de poudre est stabilisé ce qui s'observe par l'obtention d'un plateau de l'énergie mise en jeu (figure 4.9). Ensuite, quatre cycles sont réalisés à des vitesses décroissantes (100 mm/s, 70 mm/s, 40 mm/s et 10 mm/s) afin d'étudier l'influence de la vitesse sur la mesure du couple. Tous ces cycles permettent de mesures différents paramètres :

- BD (Bulk Density) : densité apparente au sein de la cellule après l'étape de conditionnement,
- SI (Stability Index) : rapport des énergies pour les cycles 7 et 1,
- BFE (Basic Flowability Energy) : énergie nécessaire pour mettre en mouvement la poudre conditionnée à une vitesse donnée (énergie du cycle 7),
- FRI (Flow Rate Index) : facteur de mesure du changement d'énergie requise au déplacement de la poudre lorsqu'on divise par 10 la vitesse de rotation (rapport des énergies des cycles 11 et 8).

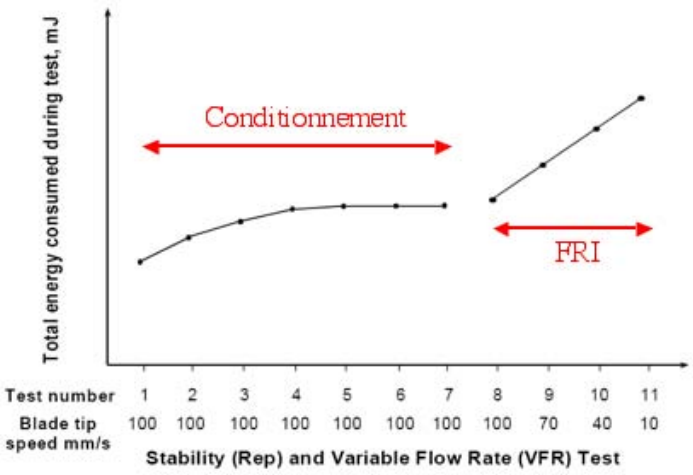

Figure 4.9 — *Exemple de résultat obtenu avec le rhéomètre FT4*

Ce rhéomètre est un très bon outil pour effectuer une étude comparative entre différents échantillons.

4.2 Caractérisation physico-chimique des particules

Après enrobage à sec, le travail d'adhésion de tous les échantillons a été déterminé par des mesures d'angles de contact grâce à la méthode de la goutte posée (angle de contact statique). Pour les angles inférieurs à 90°, la montée capillaire (angle de contact dynamique) a également pu être utilisée. Pour plus de sensibilité et afin d'atteindre des mesures d'énergie de surface et/ou de pression d'étalement, certains échantillons ont été analysés en DVS et en CGI.

4.2.1 Méthode de Stevens

En étude préliminaire, la méthode de Stevens a pu être appliquée pour se rendre compte facilement de l'influence de l'enrobage des particules sur leur mouillabilité. En pratique, le principe est simple : on saupoudre (à l'aide d'un tamis) la poudre au-dessus des solutions de différentes concentrations en isopropanol (fourni par Fluka avec une pureté supérieure à 99 %), auxquelles a été ajouté du bleu de méthylène pour une meilleure appréciation du mouillage partiel ou total (figure 4.10).

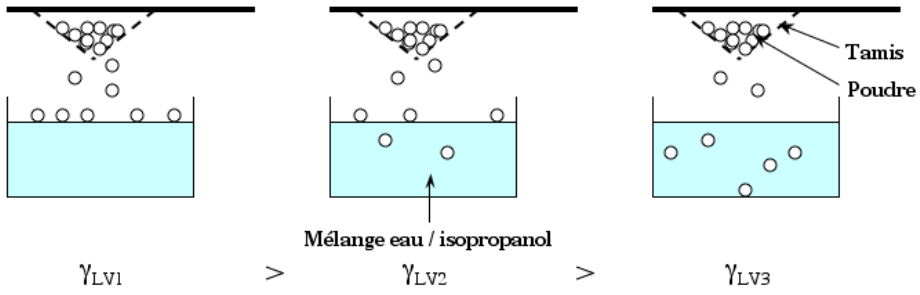

Figure 4.10 — *Principe de la méthode de Stevens*

Connaissant la tension de surface de chacune des solutions, mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy à l'aide d'un tensiomètre Kruss® K12, il est alors possible de déterminer l'énergie de surface critique γ_c de chaque échantillon (entre γ_{LV2} et γ_{LV3}).

4.2.2 Méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée est une technique relativement simple à mettre en place. Comme évoqué dans le paragraphe 1.3.5, dans un but comparatif entre différents échantillons, il peut être très utile de réaliser préalablement des compacts de poudre avant de réaliser les mesures. C'est ce qui a été effectué en comprimant 4 g de poudre à l'aide d'une presse Instron® avec une matrice de diamètre de 3 cm (volume = 85 cm^3). Le piston effectue une descente au sein de la matrice à une vitesse de 10 mm/s pour atteindre une force finale de 30 kN et revenir à son point initial une fois cette pression atteinte.
Le comprimé est ensuite utilisé pour y déposer, à l'aide d'une seringue automatisée (tensiomètre ILMS de marque GBX®), une goutte d'eau purifiée d'un volume inférieur à 10 μL (6 à 8 μL) pour que les forces de gravité restent négligeables et que la goutte ne soit pas déformée par son propre poids. Une fois la goutte formée à l'extrémité de la seringue, le comprimé y est approché à l'aide du support amovible. Le dépôt de la goutte au moment de son contact avec le comprimé est alors filmée à l'aide d'une caméra (25 images par seconde) et la vidéo obtenue est traité à l'aide du logiciel Windrop++® (figure 4.11).

Les images acquises lors de l'enregistrement sont ensuite analysées. Nous visualisons l'instant zéro pour lequel une goutte "stable" est formée à la surface du comprimé (figure 4.12). A partir de cette image et à l'aide du logiciel, nous déterminons précisément les angles de contact obtenus (angles de contact droite et gauche). La moyenne de ces angles et la valeur de la tension de surface de l'eau purifiée (72,8 mN/m à 20°C) permettent de calculer le travail d'adhésion à l'aide de l'équation de Young-Dupré (équation 1.33).

Dans certains cas, afin d'observer plus en détails les changements de surface des particules (chapitre 6), un deuxième liquide, autre que l'eau, a été étudié. Comme dans l'étude de Rudawska [Rudawska et Jacniacka, 2009], le diiodométhane (fourni par Fluka) a été utilisé. Connaissant ses composantes polaire et dispersive, respectivement 2,4 mN/m et 48,6 mN/m, ainsi que celles de l'eau (γ^p_{eau} = 51 mN/m et γ^d_{eau} = 21,8 mN/m), il est possible d'utiliser le modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (équation 1.17) afin de résoudre le système d'équations à deux inconnues obtenu. On calcule ainsi les composantes polaire et dispersive

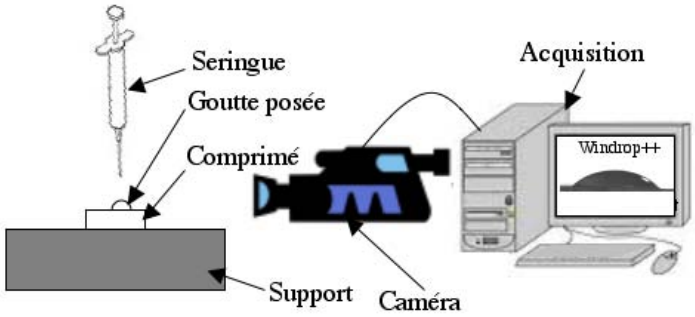

Figure 4.11 – *Représentation schématique de la goutte posée*

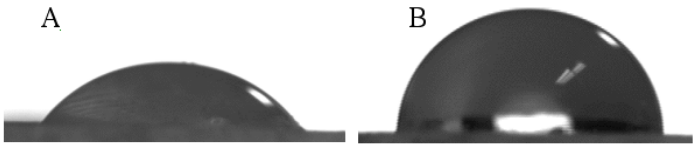

Figure 4.12 – *Image d'une goutte posée sur un comprimé de talc $F1$ non enrobé (A) et de talc $F1$ enrobé avec 5 % de silice hydrophobe*

des particules.

4.2.3 La montée capillaire

Comme décrit dans le paragraphe 1.3.2, l'angle de contact peut être déterminé par la montée capillaire grâce à l'équation de Washburn modifiée :

$$\frac{m^2}{t} = C.\frac{\rho_L^2 \gamma_L \cos\theta}{2\eta} \tag{4.6}$$

Expérimentalement, nous utilisons le tensiomètre ILMS de marque GBX® constitué d'une microbalance électronique. Préalablement, nous préparons les lits de poudre : dans un premier temps on place un filtre dans le fond d'une cellule en acier inoxydable puis on ajoute la poudre à analyser et enfin on centrifuge quatre cellules d'une même poudre en même temps (centrifugeuse Rotofix 32, Hettich®, 3500 rpm, 15 min). Pour s'assurer de la répétabilité des résultats, deux cellules sont analysées avec un liquide totalement mouillant (hexane) pour déterminer la constante C et les deux cellules restantes sont utilisées pour déterminer l'angle θ. Pour ce faire, la cellule est fixée à la microbalance du tensiomètre. En-dessous de cette cellule, on place un réservoir contenant le liquide à analyser (hexane ou eau purifiée) sur un plateau amovible. A l'aide de ce plateau , la surface du liquide est amenée au contact de la cellule (figure4.13), commence alors la montée capillaire et l'acquisition de la cinétique m^2=f(t). Les mesures sont ensuite exploitées à l'aide du logiciel Bal285®.

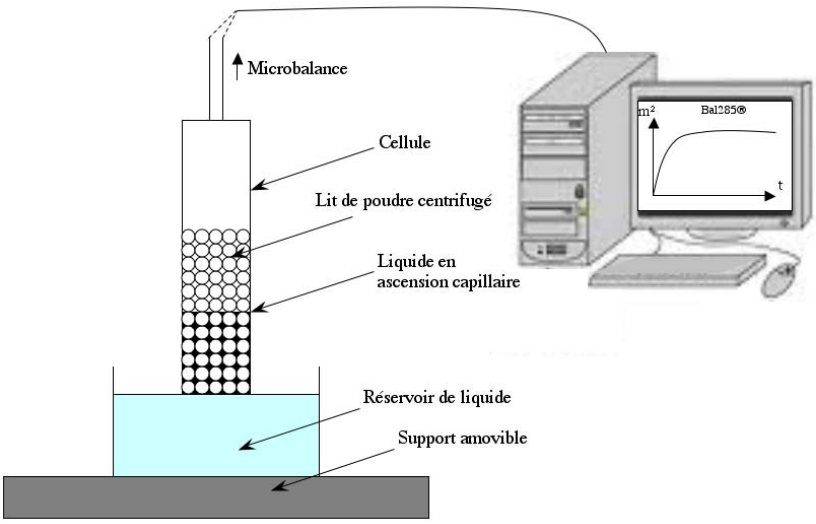

Figure 4.13 – *Représentation schématique de la montée capillaire*

4.2.4 La DVS

L'appareil que nous avons utilisé est un appareil de Sorption Dynamique de Vapeur (DVS-2) de la société Surface Measurement System® (figure 4.14).

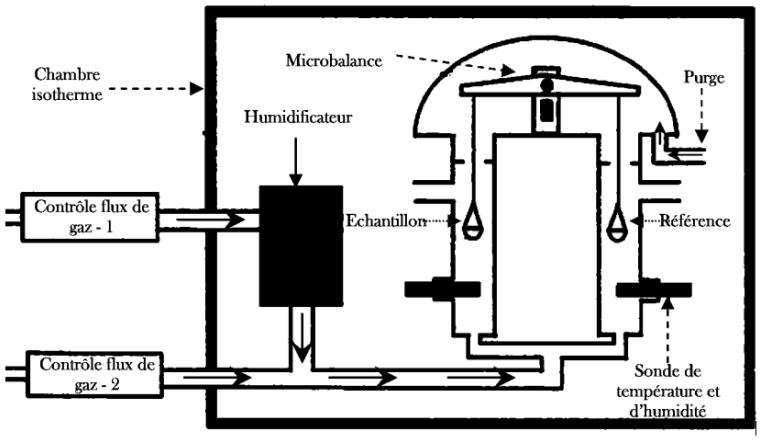

Figure 4.14 – *Principe de la DVS*

Comme indiqué dans la théorie (paragraphe 1.3.3), il est possible de déterminer la pression d'équilibre d'étalement π_e due à l'adsorption d'un gaz sur la poudre en analysant l'isotherme de sorption de ce gaz sur la poudre analysée grâce à l'équation de Gibbs rappelée ci-dessous :

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = \frac{RT}{MS} \int_0^{p^0} N \mathrm{d}\ln p \tag{4.7}$$

La mesure de π_e permet, si besoin, de remonter aux valeurs du travail d'adhésion et

des composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface. Techniquement, la DVS est équipée d'une microbalance placée dans une enceinte à température contrôlée et constante. Les analyses ont été réalisées à 25°C. Sur un côté de la balance, on place une référence, et de l'autre l'échantillon à analyser. Les références et échantillons sont placés dans des creusets en quartz. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (ici de l'azote) et d'un flux de gaz saturé en vapeur à analyser dans les proportions souhaitées. Des sondes d'humidité et de température placées juste sous les nacelles contenant l'échantillon et la référence, permettent de vérifier l'humidité relative et la température. Dans cette étude, différentes sondes ont pu être analysées : l'octane, l'isopropanol et l'eau. Des études précédentes [Goalard, 2005] ont permis de fixer les paliers d'humidité relative à analyser : tous les 5 % de 0 à 50 % et tous les 10 % de 50 à 90 %. A chaque nouveau palier la microbalance mesure l'augmentation de la masse de l'échantillon due à l'adsorption du gaz analysé. Un critère d'équilibre est défini correspondant à la valeur dm/dt en dessous de laquelle on estime que l'équilibre est atteint et pour laquelle le changement de palier a lieu. La désorption a lieu ensuite grâce au dégazage de 90 à 0 %. Trois vapeurs ont pu être utilisés : l'eau déminéralisée, l'isopropanol (Fluka, pureté > 99 %) et l'octane (Sigma-Aldrich, pureté > 99 %). L'analyse de l'isotherme obtenue par l'équation de Gibbs permet d'accéder à π_e et permet elle-même d'accéder au travail d'adhésion par l'équation de Young-Dupré 1.33 en considérant que θ=0 et donc :

$$W_{SL} = 2\gamma_{LV} \tag{4.8}$$

Il est également possible, par DVS, de mesurer le taux d'hydrophobicité c'est-à-dire de mesurer le taux de vapeur d'eau adsorbée en maintenant un taux d'humidité constant, ici 60 % de vapeur d'eau. Enfin, comme décrit dans le paragraphe 4.1.3, il est possible d'exploiter les isothermes obtenues par DVS avec la théorie BET (Brunauer-Emmett-Teller) pour accéder à une valeur de surface spécifique pour chaque vapeur utilisée, la surface moléculaire de l'octane, de l'isopropanol et de l'eau étant respectivement : 62,3 Å^2, 43,2 Å^2 et 10,4 Å^2.

4.2.5 La CGI

La première étape de la chromatographie gazeuse inverse consiste à remplir des colonnes en acier inoxydable de 6 mm de diamètre et de 10 cm de longueur avec la poudre à analyser. La quantité de poudre est pesée puisque cette donnée intervient dans les calculs qui suivent l'analyse. Ensuite, sous flux de gaz vecteur, on vérifie que la perte de charge ΔP induite par la poudre introduite ne soit pas trop importante. Généralement, on considère comme acceptable une perte de charge inférieure à 2 bars pour un débit de gaz vecteur (hélium) d'environ 30 mL/min afin de garantir l'étanchéité du système. Dans le cas où celle-ci est trop importante, on remplace une partie de la poudre par des billes de verre, traitées avec du 3-aminopropyltriethoxysilane, d'un diamètre compris entre 90 et 120 μm, qui occupent l'espace mais sont inactives dans le processus de rétention. Les colonnes préparées sont ensuite conditionnées à 120°C sous flux de gaz vecteur pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'humidité contenue dans la colonne et de désorber des molécules éventuellement adsorbées à la surface.

Trois chromatographes ont pu être utilisés en parallèle, les modèles étant les suivants : 6890 GC System et 7890A GC System de la marque Agilent®. La détection des sondes se fait par un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) fonctionnant à l'aide d'une flamme alimentée par un mélange air-dihydrogène qui permet d'ioniser les composés sortant de la

colonne. Les composés ionisés viennent alors se fixer sur deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique, amplifié par un électromètre qui transforme ce courant en une tension acquise par le logiciel RecordVIEW 3.0 développé par Inforep® (figure 4.15). Les chromatogrammes obtenus sont ensuite exploités à l'aide de logiciels développés par le professeur Balard de l'Université de Mulhouse [Balard, 1997].

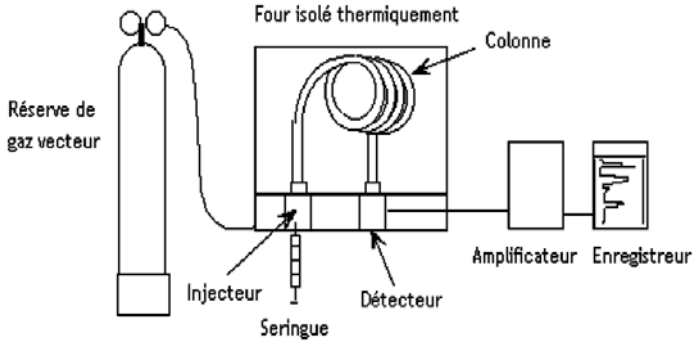

Figure 4.15 – *Représentation schématique de la CGI*

Les températures d'analyse sont différentes entre la CGI-DI et la CGI-CF. En CGI-DI, la température du four est fixée à 70°C, celle de l'injecteur à 150°C pour une vaporisation optimale des sondes et celle du détecteur également à 150°C pour permettre la combustion du mélange air-dihydrogène. En CGI-CF, les températures de l'injecteur et du détecteur sont également fixées à 150°C. Quant à la température du four, celle-ci est rarement supérieure à 50°C (35°C dans cette étude) afin de permettre une désorption lente des sondes et également pour que la contribution de la sonde au débit total de gaz sortant de la colonne, au sommet du pic, soit inférieure à 5 % du débit de gaz en l'absence de sonde. En fin d'analyse pour la CGI-CF, la thermodésorption des sondes est réalisée à la température de conditionnement des colonnes soit 120°C. Dans les deux types d'analyse, le débit d'hélium varie entre 28 et 32 mL/min garantissant une perte de charge ΔP entre 1 et 2 bars.

Comme décrit dans la partie théorique (cf. paragraphe 1.3.4), différentes sondes peuvent être utilisées dans les deux types d'analyse :

sondes en CGI-DI Le premier paramètre qu'on cherche à déterminer en CGI-DI est la composante dispersive de l'énergie de surface γ_S^d en injectant une série d'alcanes linéaires (méthane pour la détermination du temps mort de la colonne, pentane, hexane, heptane et octane). Le pentane et l'hexane sont fournis par la société Fluka et possèdent une pureté supérieure à 99 %. L'heptane et l'octane proviennent proviennent de la société Sigma-Aldrich, avec une pureté respectivement supérieure à 97 et 98 %. Ensuite, pour la détermination de l'indice de morphologie $I_M(\chi_T)$, on injecte une sonde cyclique (cycloheptane, Fluka, pureté > 97 %) et une sonde ramifiée (2,3,4 triméthylpentane [2,3,4 TMP], Sigma Aldrich, pureté > 98 %). L'interaction spécifique et le caractère acido-basique de la poudre sont tous les deux déterminés par injections de sondes polaires qui sont acides, basiques ou amphotères selon la classification établie par Gutmann [Gutmann, 1978]. Ainsi, on injecte du chloroforme ou du dichlorométhane, deux sondes acides, mais également du 1,4-dioxane ou du tetrahydrofurane (THF) qui sont deux sondes basiques ou encore de l'éthanol pour son caractère amphotère. Le chloroforme provient de la société Acros Organics. Le 1,4-dioxane est fourni par la société

Sigma-Aldrich. Les autres sondes proviennent de la société Fluka. Tous ces produits possèdent une pureté supérieure à 99 %.

sondes en CGI-CF En Chromatographie Gazeuse Inverse en Concentration Finie, on utilise deux sondes : l'isopropanol et l'octane. La première est une sonde polaire, sensible à la fonctionnalité et donc à la chimie de la surface, capable de détecter la présence de ponts hydrogène. En ce qui concerne le talc, l'isopropanol interagit avec les liaisons silanols et siloxanes, rendant compte du caractère acido-basique des surfaces latérales et basales. L'octane, quant à lui, est apolaire et sensible à la morphologie de la surface. Ces deux sondes donnent donc des résultats différents mais complémentaires en ce qui concerne les isothermes de désorption et les fonctions de distribution. L'octane est fourni par la société Sigma-Aldrich et l'isopropanol par la société Fluka, tous deux avec une pureté supérieure à 99 %. Tout comme dans le cas des isothermes obtenues en DVS, les isothermes obtenues en CGI-CF peuvent être utilisées pour déterminer la surface spécifique avec les sondes utilisées (isopropanol et octane) à l'aide du modèle BET (cf. paragraphe 4.1.3). On peut ainsi comparer les surfaces spécifiques obtenues avec les deux techniques DVS et CGI.

4.3 Le système de dispersion et la mesure des vitesses de dispersion

Sans nul doute l'étape d'enrobage à sec modifie la mouillabilité des particules composites talc / Aérosil® R972 par le liquide (interface solide-liquide), mais comment cela se répercute-t-il sur la mise en dispersion des particules ? Pour cela, l'influence de l'enrobage sur la dispersibilité des particules a être étudiée grâce à un système de mesure de la concentration de particules en suspension à un instant t.

4.3.1 Description du dispositif

4.3.1.1 Le capteur à fibre optique

La mesure de la concentration en particules se fait en utilisant la propriété de rétrodiffusion de la lumière par les particules en suspension. Pour cela, nous utilisons un capteur à fibre optique mis au point par Laurence Bergougnoux à l'IUSTI, Polytech'Marseille [Bergougnoux et al., 1999] [Bergougnoux et al., 1998]. Sur la figure 4.16, une seule fibre optique est représentée sur la vue de côté mais il s'agit en fait d'une couronne de fibres réceptrices comme représentée sur la vue de face.

A l'une des extrémités de la fibre optique émettrice, une diode électroluminescente (DEL) alimentée en continu par un courant de 20 mA fournit une lumière de longueur d'onde $\lambda = 635$ nm. Cette lumière est "transportée" par la fibre optique émettrice puis est émise au sein de la suspension avec un angle d'ouverture de 6°. La lumière est ensuite rétrodiffusée par les particules en suspension puis reçue par la couronne de fibres réceptrices. Enfin, grâce à convertisseur le signal lumineux est transcrit en tension électrique, tension acquise et traitée à l'aide du logiciel Labview®. L'intensité lumineuse est fonction de :

- la concentration de particules dans la suspension,
- la distance entre la fibre émettrice et les fibres réceptrices (750 μm),
- la distribution granulométrique des particules en suspension et leur forme,

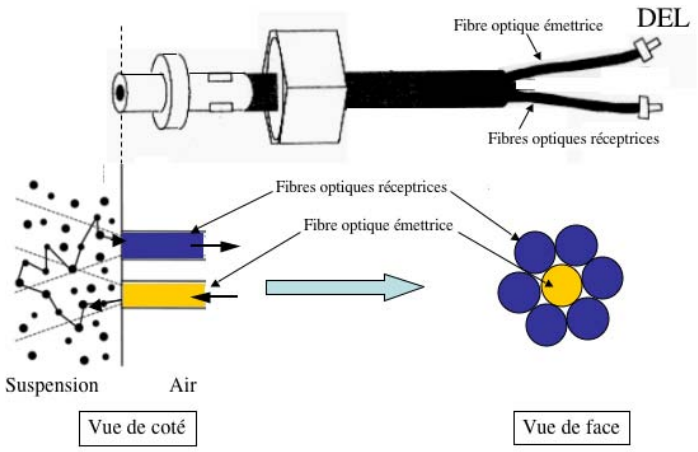

Figure 4.16 – *Représentation schématique du capteur à fibres optiques*

- leur indice de réfraction par rapport à celui du milieu,
- la longueur d'onde λ du faisceau incident.

Deux de ces éléments nous ont amenés à choisir l'Aérosil® R972 comme particules invitées. L'influence de leur taille nanométrique sur la taille totale des particules talc + Aérosil® est négligeable donc la variation du signal ne peut pas être due à une variation de taille entre particules enrobées et particules non enrobées. De plus, la dispersion d'Aérosil® seule dans le milieu dispersant n'entraîne pas de variations de signal ce qui signifie que du point de vue de leur taille nanométrique et de la faible différence entre leur indice de réfraction et celui du milieu dispersant, l'Aérosil® R972 est "invisible" vis-à-vis du capteur. Les différences de signal entre particules enrobées ou non seront donc uniquement dues à la concentration en particules de talc dispersées dans le milieu. Le capteur à fibre optique ainsi décrit est relié d'un côté à la cuve de dispersion et de l'autre au système d'acquisition pour former le montage expérimental complet (cf. paragraphe 4.3.1.2 : figure 4.17).

4.3.1.2 Le montage expérimental

La cuve de dispersion (photo 4.18) a été dimensionnée suivant les dimensions recommandées par Rushton [Roustan et al., 1999] à savoir :
- D_A : le diamètre du mobile d'agitation,
- $D_C = 3$ x D_A : le diamètre de la cuve,
- $h = D_A$: hauteur du mobile d'agitation par rapport au fond de la cuve,
- $H = D_C$: la hauteur du liquide.

Pour des soucis de clarté, les chicanes ne sont pas représentées sur ce schéma mais trois chicanes, d'une largeur de $10^{-1}D_C$ et décollées de la paroi de $10^{-2}D_C$, sont présentes.

Tous les éléments de la cuve d'agitation sont en acier inoxydable 316L afin de travailler dans l'obscurité pour obtenir un signal le plus précis possible et éviter que le signal lumineux rétrodiffusé par les particules et capté par la couronne de fibres réceptrices soit perturbé par la lumière ambiante. L'agitation se fait par un agitateur à hélice EUROSTAR, Power Control

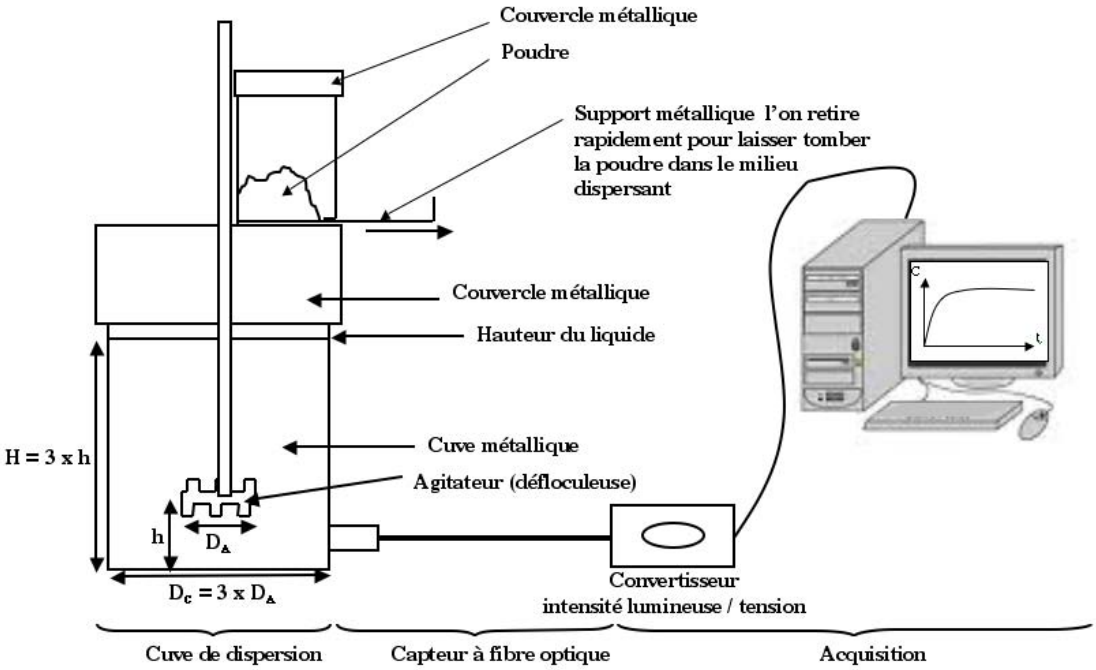

Figure 4.17 – *Représentation schématique du montage expérimental global*

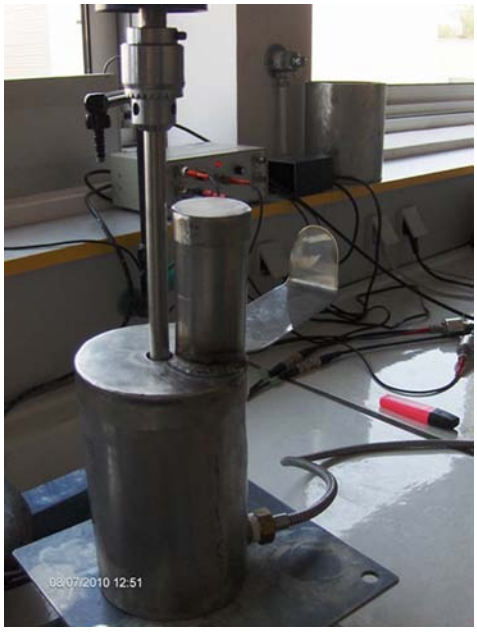

Figure 4.18 – *Photo de la cuve de dispersion*

Visc IK® -WERKE.

4.3.1.3 Caractéristiques d'agitation

Le tableau 4.2 répertorie les caractéristiques d'agitation (cf. paragraphe 2.2.2.2) en fonction des différentes vitesses d'agitation utilisées dans cette étude.

N_R (rpm)	N_R (s^{-1})	Re	Fr	P(W)	P/V(W/m^3)	v_p(m/s)	$Q(10^{-3}$ m^3/s)
1000	16,67	20417	0,99	0,26	300	1,83	0,28
1250	20,83	25520	1,55	0,50	585	2,29	0,36
1400	23,33	28580	1,94	0,71	825	2,56	0,40
1500	25,00	30625	2,23	0,87	1010	2,75	0,43
1900	31,67	38790	3,58	1,77	2055	3,48	0,54
2000	33,33	40830	3,96	2,06	2400	3,66	0,57

Tableau 4.2 – *Caractéristiques du système d'agitation*

4.3.2 Exemple de cinétique de dispersion : traitement du signal

Le volume d'eau déminéralisée présent dans la cuve d'agitation est de 860 mL de façon à respecter les dimensions de Rushton. Une quantité de 4,3 g de poudre est placée dans le réceptacle et au temps t=0, le support métallique qui retient la poudre est retiré rapidement pour que celle-ci s'écoule à la surface du liquide (figure 4.17) ce qui correspond à une dispersion de 0,5 % en masse. Il a été montré dans la thèse de Carol Goalard [Goalard, 2005] que cette concentration ne modifiait pas la rhéologie du système. Ensuite grâce au capteur à fibres optiques décrit précédemment, au fur et à mesure que la concentration de poudre dispersée augmente en fonction du temps, l'intensité lumineuse rétrodiffusée par les particules augmente proportionnellement ainsi que la tension obtenue à l'aide du convertisseur intensité lumineuse / tension (figure 4.17). Pour chaque dispersion réalisée, à la fin de la cinétique la vitesse d'agitation est accélérée à son maximum (2000 rpm) afin de disperser toutes les particules (ce dont on s'assure en ouvrant le couvercle de la cuve de dispersion juste à la fin de la dispersion après avoir coupé l'agitation). On obtient ainsi un plateau dont la valeur correspond à la tension maximale obtenue R_{max} pour une dispersion totale C_{tot}. Grâce à cette tension maximale, on peut normaliser la cinétique obtenue pour obtenir une concentration adimensionnée $X(t)$ entre 0 et 1 de particules dispersées en fonction du temps telle que :

$$X(t) = \frac{R(t)}{R_{max}} = \frac{C(t)}{C_{tot}} \tag{4.9}$$

La figure 4.19 représente un exemple de cinétique obtenue pour le talc $F2$ brut.

Pour caractériser cette cinétique et plus particulièrement la vitesse de dispersion des particules dans l'eau, nous avons choisi de définir S, la pente à l'origine de la courbe représentant la cinétique de dispersion, déterminée à l'aide de la fonction "courbe de tendance linéaire" du logiciel Excel®. La durée sur laquelle est définie cette courbe de tendance correspond à la durée maximale pour laquelle la partie de la cinétique est linéaire. Dans l'exemple ci-dessus la pente est déterminée sur l'ensemble t de 0 à 500 s. On obtient une pente S de 0,65 ms^{-1}. Pour chaque échantillon étudié, trois cinétiques de dispersion sont réalisées. Ensuite, la valeur

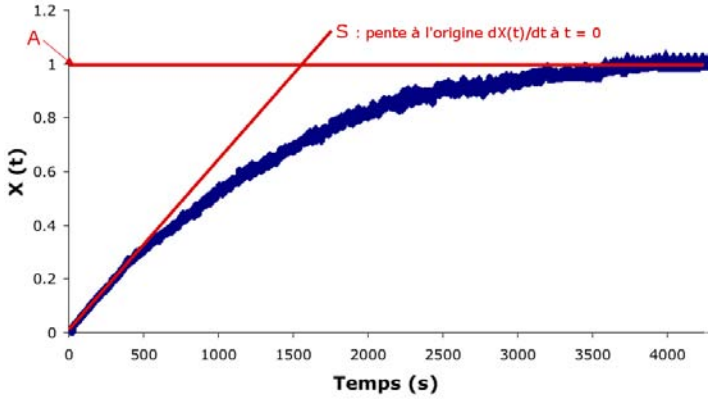

Figure 4.19 – *Cinétique de dispersion du talc $F2$ brut*

de la pente à l'origine la plus faible est soustrait de la valeur de la pente à l'origine la plus élevée, le tout étant divisé par deux ce qui nous donne une amplitude de vitesse pour chaque échantillon. Dans le graphique ci-dessus, S est donc plus exactement égale à 0,65 $\pm$ 0,10 ms^{-1}. La cinétique de dispersion est également caractérisée par A qui est le taux final de dispersion. Ce taux se définit par l'obtention d'un plateau (concentration seuil) obtenue sur une durée supérieure ou égale à 500 s. Dans l'exemple ci-dessus, on obtient ce plateau à partir de 3500 s, A étant égal à 1 cela signifie que la dispersion est totale (comme précisé précédemment, on s'en assure en augmentant la vitesse d'agitation à la vitesse maximale de 2000 rpm). Un certain équilibre thermodynamique est obtenu lorsque l'agitation est maintenu et lorsque l'agitation est arrêtée nous pouvons observer la sédimentation des particules.

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 5

Enrobage à sec du talc : mouillabilité et dispersibilité

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier la capacité de deux outils à enrober les particules de talc par la silice nanométrique hydrophobe : le mélangeur à haut cisaillement (Cyclomix®) et le broyeur à billes planétaire (BBP). Après enrobage, l'angle de contact de chaque échantillon, permettant d'atteindre une valeur de travail d'adhésion grâce à l'équation de Young-Dupré (équation 1.33), a été mesuré par la méthode de la goutte posée sur comprimé. Ensuite, l'influence de cette modification du travail d'adhésion sur la dispersibilité en phase aqueuse des particules composites a été étudiée par mesure de la cinétique de dispersion de chaque échantillon.

5.1 Méthodologie expérimentale

Trois paramètres ont été étudiés :
- la concentration en silice hydrophobe (Aérosil® R972) entre 0 % et 10 % en masse,
- le temps de traitement (entre 0 min et 60 min) en l'absence d'Aérosil® R972,
- le temps d'enrobage (entre 1 min et 60 min) pour une concentration de 3 % en masse d'Aérosil® R972.

Les paramètres d'utilisation pour chacun des appareils sont présentés ci-dessous.

5.1.1 Le Cyclomix®

Dans le cas du Cyclomix®, le volume de remplissage est de 66 % soit 0,66 L ce qui correspond à une masse m de talc. En présence de silice hydrophobe pour l'enrobage, cette masse est maintenue constante. Par exemple, dans le cas du talc $F2$, la masse m est de 180 g donc pour un enrobage avec 3 % d'Aérosil® R972, la masse de talc est de 174,6 g et celle de silice est de 5,4 g. L'ordre d'introduction des deux poudres n'a pas de réelle importance. La vitesse de rotation des pales est de 2240 rpm. Pour étudier l'influence de la concentration en silice hydrophobe, le temps d'enrobage est de 10 min. Ces paramètres ont fourni de bons résultats dans une étude précédente sans entraîner de réduction de taille des particules, ce

qui sera vérifié dans la suite de ce chapitre. Le tableau 5.1 résume les paramètres d'étude du Cyclomix®.

Paramètre étudié	Valeurs	Paramètres fixés
Concentration en Aérosil® R972	0 % à 10 %	Vitesse de rotation du Cyclomix® : 2240 rpm Temps de traitement : 10 min
Temps de traitement	0 min à 60 min	Vitesse de rotation du Cyclomix® : 2240 rpm Concentration en Aérosil® R972 : 0 %
Temps d'enrobage	1 min à 60 min	Vitesse de rotation du Cyclomix® : 2240 rpmn Concentration en Aérosil® R972 : 0 %

Tableau 5.1 — *Paramètres d'étude du Cyclomix®*

5.1.2 Le broyeur à billes planétaire BBP

Dans le cas du BBP, la masse m de poudre est fixée à 5 g. Une étude de l'effet de la vitesse et du temps de traitement a été réalisée afin de fixer les paramètres d'utilisation (figure 5.1). Comme le montre cette figure (à gauche), la vitesse de 200 rpm a été choisi car c'est la vitesse la plus élevée n'entraînant pas de modifications de la taille de particules sur une gamme de temps de 0 min à 60 min. Ces résultats obtenus pour une taille de billes de 15 mm, pour lesquelles l'énergie d'impact E_i mise en jeu est plus élevée que pour les billes de 10 mm (équation 3.4), sont en accord avec l'étude du Professeur Saito [Kano et Saito, 1998]. Quant au temps de traitement, nous avons choisi une durée de 30 min car c'est la durée minimum nécessaire pour obtenir une distribution granulométrique des particules enrobées à 3 % qui soit similaire à la distribution granulométrique du talc brut (figure 5.1, à droite).

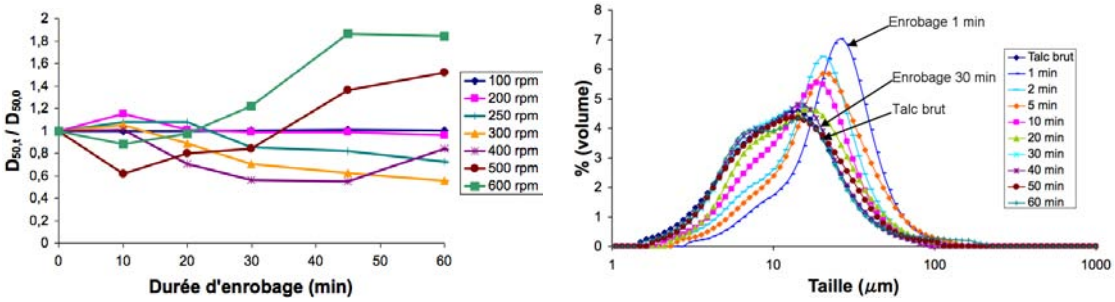

Figure 5.1 — *Granulométries en voie humide (taille de billes : 15 mm) : choix des paramètres d'utilisation du BBP*

Cependant, il faut traiter ces résultats granulométriques avec prudence. En effet, comme indiqué dans le paragraphe 4.1.2, la granulométrie des échantillons produits avec le talc J a dans un premier temps été réalisée en voie humide, la voie sèche n'étant pas disponible au laboratoire IMRAM. Or, lors de nouvelles expérimentations de granulométrie en voie sèche au centre RAPSODEE, j'ai pu constater une diminution importante de la taille des particules (de 22 μm à environ 5 μm) dès la première minute de passage au BBP. La taille reste ensuite plus stable entre 1 min et 60 min. Ces résultats seront discutés dans le paragraphe 5.3 traitant de l'influence du temps d'enrobage. Dans un premier temps, nous allons traiter de l'influence de

la concentration en silice hydrophobe. Pour cette partie, l'influence d'un quelconque broyage sur les particules importe peu puisque les échantillons de talc enrobés avec des concentrations de 1 % à 10 % sont comparés par rapport au talc non enrobé traité dans les mêmes conditions (2240 rpm / 10 min dans le cas du Cyclomix® et 200 rpm / 30 min dans le cas du BBP). Lorsque les billes de 10 mm sont utilisés, le broyeur à bille est noté BBP10 et le talc obtenu est noté $J10$, cette nomenclature étant également utilisée pour les billes de 15 mm : BBP15/$J15$. Les paramètres utilisés pour le BBP sont présentés dans le tableau 5.2.

Paramètre étudié	Valeurs	Paramètres fixés
Concentration en Aérosil® R972	0 % à 10 %	Vitesse de rotation du BBP : 200 rpm Temps de traitement : 30 min
Temps de traitement	0 min à 60 min	Vitesse de rotation du BBP : 200 rpm Concentration en Aérosil® R972 : 0 %
Temps d'enrobage	1 min à 60 min	Vitesse de rotation du BBP : 200 rpm Concentration en Aérosil® R972 : 0 %

Tableau 5.2 – *Paramètres d'étude du BBP10 et du BBP15*

5.2 Influence de la concentration en silice hydrophobe

5.2.1 Granulométrie, masse volumique et surface spécifique des échantillons

Tout d'abord le tableau 5.3 présente les tailles (en µm) des talcs F et J bruts en voie sèche (3,5 bars).

talc	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$D_{3/2}$	$D_{4/3}$
F1	3,3	12,4	33,6	6,8	15,8
F2	1,9	5,4	11,3	3,3	6,1
F3	2,0	6,0	12,9	3,5	6,8
J	7,3	21,8	45,2	11,5	24,4

Tableau 5.3 – *Granulométrie en volume des talcs F et J bruts*

Les figures 5.2, 5.3 et 5.4 représentent les granulométries (en volume à gauche et en nombre à droite) en voie sèche (3,5 bars) du talc après enrobage avec différentes concentrations de silice hydrophobe entre 0 et 10 % dans les enrobeurs respectifs suivants : le Cyclomix®, le BBP avec un diamètre de billes de 10 mm, noté BBP10, et le BBP avec un diamètre de billes de 15 mm, noté BBP15. Sur ces courbes de distribution granulométrique nous ne notons pas de différences significatives dues à la présence de silice hydrophobe.

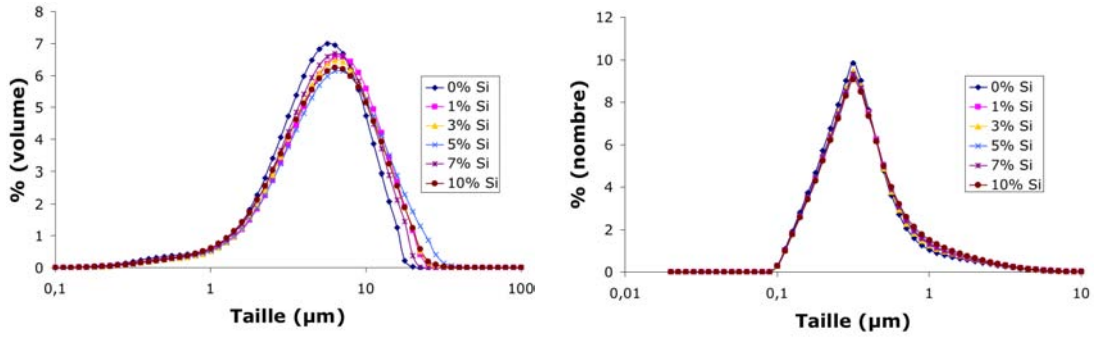

Figure 5.2 – *Granulométries en volume et en nombre du talc F2 enrobé au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

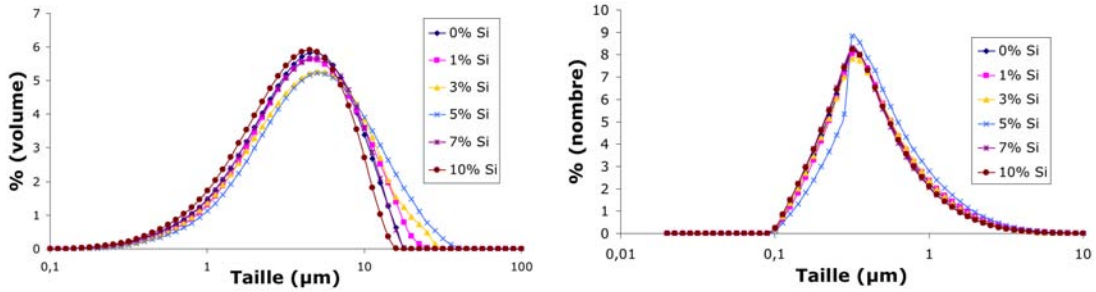

Figure 5.3 – *Granulométries en volume et en nombre du talc J enrobé au BBP10 avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

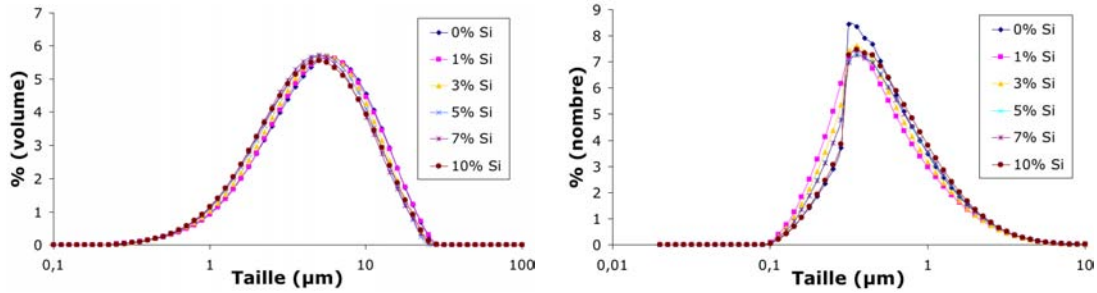

Figure 5.4 – *Granulométries en volume et en nombre du talc J enrobé au BBP15 avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

Le diamètre médian (D_{50}) en volume à 3,5 bars du talc $F2$ sans enrobage (0% Si) mais après passage au Cyclomix® est de 5,41± 0,06 μm et celui du talc J dans les mêmes conditions mais après passage au BBP10 est d'environ 4,18 ± 0,09 μm et d'environ 5,44 ± 0,10 μm après passage au BBP15. De la même façon, comme le montre le tableau 5.4, nous n'observons pas

de différence significative de la masse volumique en présence de silice hydrophobe d'enrobage. Les masses volumiques des talcs $F2$ et J bruts, c'est-à-dire avant passage au Cyclomix® ou au BBP15, sont respectivement 2,73 ± 0,03 et 2,79 ± 0,03 g/cm^3. Quant à la masse volumique de la silice hydrophobe, elle est de 1,96± 0,03 g/cm^3.

	masse volumique ρ_S (g/cm^3)	
C_{Si} (%)	Cyclomix®	BBP15
0	2,80	2,89
5	2,80	2,84
10	2,72	2,77
100	1,96	

Tableau 5.4 – *Masses volumiques des talcs $F2$ et $J15$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe d'enrobage*

La surface spécifique mesurée par la technique BET avec le diazote augmente quant à elle proportionnellement avec la concentration en silice hydrophobe. En effet, la silice hydrophobe possède une surface spécifique très importante (110 m^2/g) par rapport à celle des talcs ($F2$ et J) avant passage au Cyclomix® et au BBP qui est respectivement de 5,2 et 7,9 m^2/g (± 0,2 m^2/g). Donc lorsque la concentration en Aérosil® R972 augmente la surface spécifique des particules composites augmente. Dans le tableau 5.8 sont indiquées la surface spécifique mesurée des particules composites S_{N_2}, la surface spécifique théorique $S_{\text{théo}}$ (cf. équation 5.1) ainsi que la constante C_{BET} décrite dans le chapitre 4.1.3 (équation 4.2).

$$S_{\text{théo}} = \frac{(C_{\text{talc}}.S_{\text{talc}}) + (C_{\text{Si}}.S_{\text{Si}})}{100} \tag{5.1}$$

	Cyclomix®			BBP10		
C_{Si} (%)	S_{N_2} (m^2/g) ± 0,2	$S_{\text{théo}}$ (m^2/g)	C_{BET}	S_{N_2} (m^2/g) ± 0,2	$S_{\text{théo}}$ (m^2/g)	C_{BET}
0	5,2	5,2	102	12,6	12,6	291
0,5	6,8	5,75	51	-	-	-
3	8,1	8,5	75	15,4	15,9	155
10	15,3	16,2	50	20,2	22,3	143
100	109,9	109,9	45	109,9	109,9	45

Tableau 5.5 – *Surface spécifique des talcs $F2$ et $J10$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe*

Les valeurs de surface spécifiques mesurées sont cohérentes avec les surfaces spécifiques théoriques. On peut alors imaginer tracer une droite d'étalonnage à partir des points obtenus entre 0 et 10 % pour le Cyclomix® par exemple (figure 5.5). L'équation de cette droite peut éventuellement être utilisée pour avoir une idée de la surface spécifique qui sera obtenue après enrobage du talc $F2$ au Cyclomix® avec une concentration donnée en silice hydrophobe. Quant aux valeurs de C_{BET}, il est difficile de les exploiter quantitativement. Nous pouvons cependant noter qu'une valeur de constante de 45 obtenue avec la silice hydrophobe pure est bien inférieure aux constantes obtenues avec les talcs $F2$ et J sans enrobage (mais après passage au Cyclomix® et au BBP) de valeurs respectives 102 et 291. Cela signifie que l'affinité du diazote utilisé pour la mesure vis-à-vis de la silice hydrophobe est plus faible que vis-à-vis

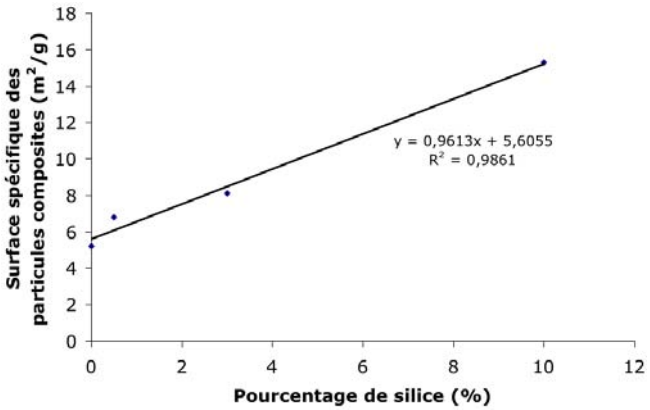

Figure 5.5 – *Surface spécifique des particules de talc $F2$ enrobées à différentes concentrations de silice hydrophobe*

du talc. La présence de silice hydrophobe sur les échantillons enrobés s'observe donc par la diminution de cette constante.

Sur la figure 5.5, on obtient une droite d'étalonnage d'équation $S_{N_2} = 0,96.C_{Si} + 5,61$ qui peut éventuellement être utilisée pour avoir une idée de la surface spécifique qui sera obtenue après enrobage du talc $F2$ au Cyclomix® avec une concentration donnée en silice hydrophobe.

5.2.2 Observations microscopiques de l'enrobage

Les figures 5.6 et 5.7 représentent les observations microscopiques faites au MEB des particules enrobées avec différentes concentrations de silice hydrophobe. Comme les caractéristiques physiques vues précédemment sont assez proches entre les talcs enrobés au BBP10 et au BBP15, nous avons choisi de limiter nos observations microscopiques au BBP10. Si nous comparons les enrobages obtenus avec le Cyclomix® (figure 5.6) et le BBP10 (figure 5.7), nous constatons que les enrobages sont très semblables. Il s'agit d'un enrobage discret et régulier d'agglomérats de silice hydrophobe. Ces agglomérats sont uniformément répartis à la surface des particules de talc. Durant les observations, aucune particule ou agglomérat de silice hydrophobe libre n'a été observé sur le support. On considère donc que toutes les particules de silice hydrophobe interviennent dans l'enrobage.

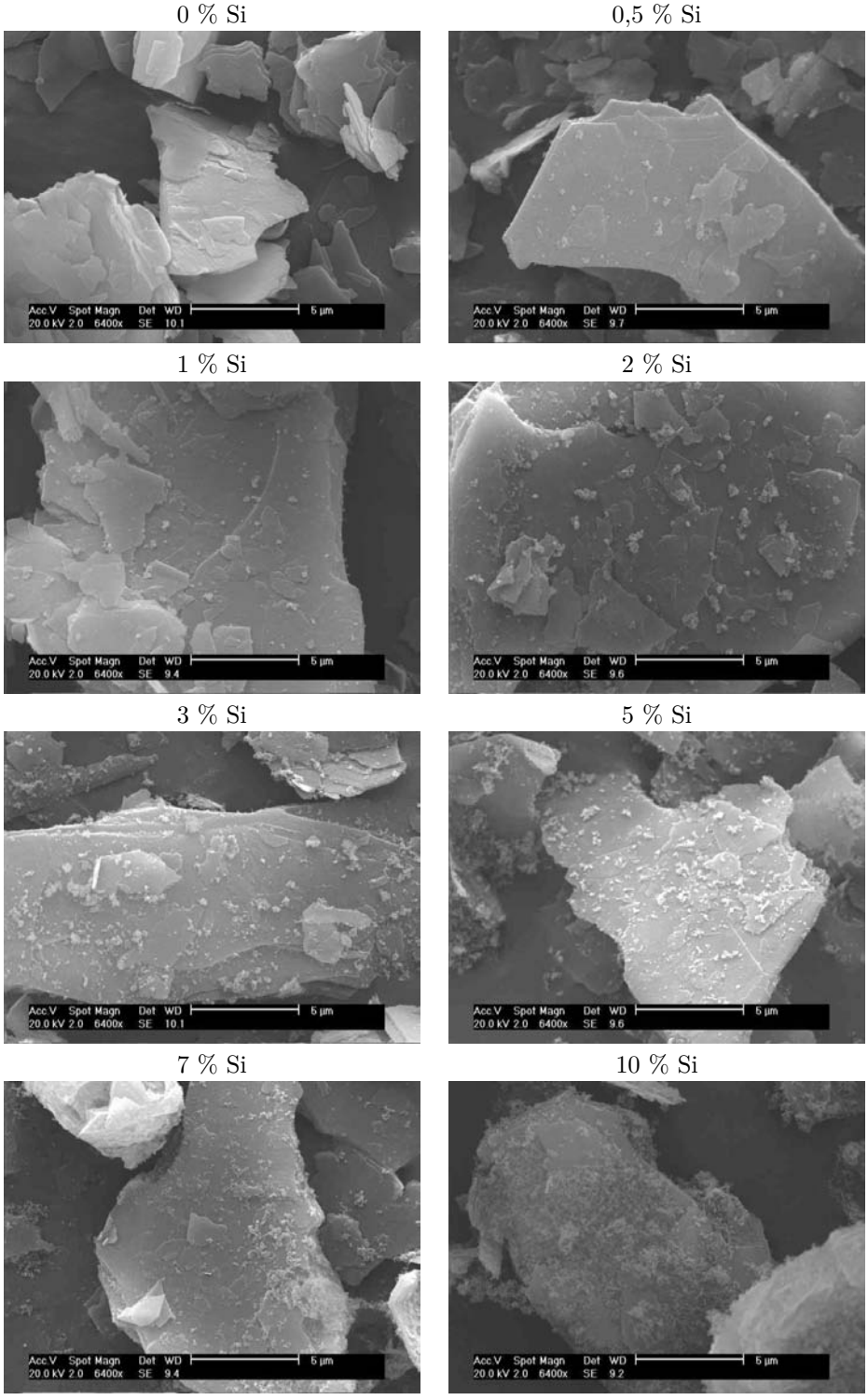

Figure 5.6 – *Talc F2 enrobé au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe (x 6400)*

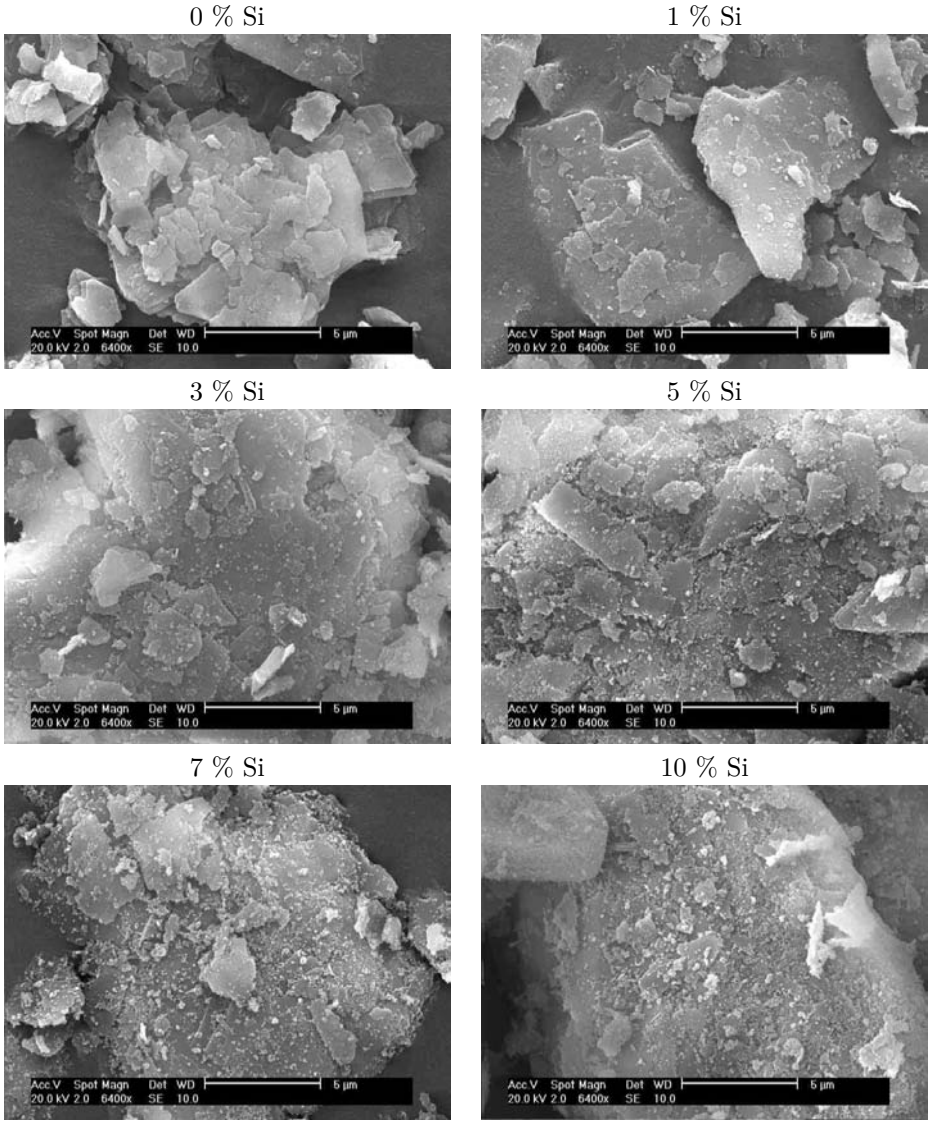

Figure 5.7 – *Talc J enrobé au BBP10 avec différentes concentrations de silice hydrophobe (x 6400)*

Dans le cas du BBP, on peut distinguer davantage de petites particules de talc, caractéristiques d'un certain broyage que nous discuterons dans le paragraphe 5.3. On observe très bien que plus la concentration initiale en silice hydrophobe augmente, plus la surface de talc recouverte par cette silice hydrophobe est importante. Pour une concentration en silice hydrophobe de 10 %, on observe un très fort taux de recouvrement s'approchant d'une monocouche d'agglomérats de silice hydrophobe, avec la création de multi-couches à certains endroits un peu plus concentrés en silice (figure 5.8).

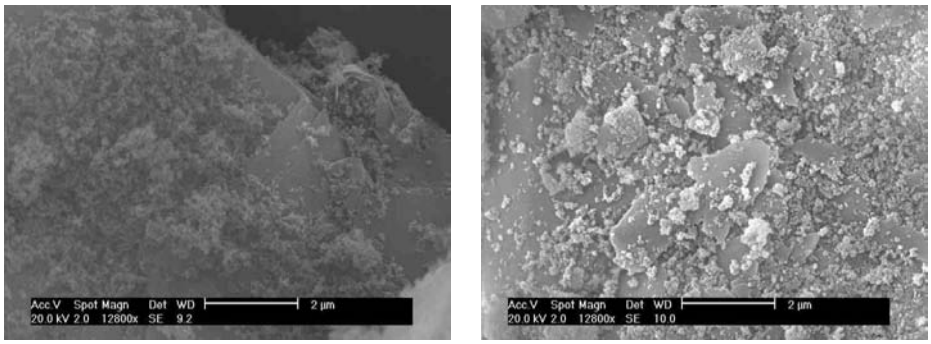

Figure 5.8 – *Talc F2 (à gauche) et talc J (à droite) enrobés avec 10 % de silice hydrophobe (x 12800)*

Ces observations sont en accord avec le calcul théorique de concentration en particules de silice nécessaire pour obtenir une monocouche (C_{Si_m}). Pour ce calcul, on suppose que les particules de talc et de silice hydrophobe sont sphériques et que les particules de silice hydrophobe sont toutes de la même taille. Le pourcentage massique de silice hydrophobe de diamètre D_{Si} requis pour recouvrir le talc de diamètre D_{talc} avec une monocouche est alors égal à :

$$C_{\mathrm{Si}_m} = \frac{N.D_{\mathrm{Si}}^3.\rho_{\mathrm{Si}}}{(D_{\mathrm{talc}}^3.\rho_{\mathrm{talc}}) + (N.D_{\mathrm{Si}}^3.\rho_{\mathrm{Si}})}.100 \tag{5.2}$$

Avec :

$$N = \frac{4(D_{\mathrm{talc}} + D_{\mathrm{Si}})^2}{D_{\mathrm{Si}}^2}.C_{2D} \tag{5.3}$$

C_{2D} désignant la compacité 2D d'un assemblage hexagonal critique : $C_{2D} = 0,9$.

La silice hydrophobe est présente à la surface du talc sous forme d'agglomérats de taille située entre 100 et 250 nm. En prenant un diamètre moyen des agglomérats de silice de 175 nm et un diamètre de 5 μm pour les particules de talc, on obtient une concentration massique en silice hydrophobe de 8,8 %, ce qui est en accord avec les observations microscopiques.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'influence de la concentration en silice hydrophobe sur le travail d'adhésion particules/eau. La méthode de Stevens est une première approche pour étudier l'adhésion solide / liquide sans agitation du liquide. Ensuite, nous avons utilisé le dépôt de goutte sur comprimé pour s'affranchir en partie de la porosité du lit de poudre et diminuer la pénétration de la goutte afin d'améliorer la précision de la mesure. Avec le MEB, nous avons comparé la morphologie des particules "libres" avec la morphologie d'un

compact pour s'assurer que l'enrobage des particules après compression était représentatif de l'enrobage des particules "libres" (figure 5.9).

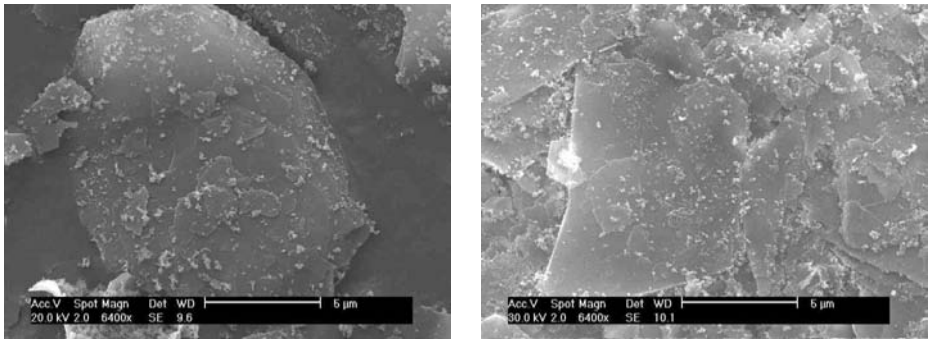

Figure 5.9 – *Talc F2 enrobé (5 % Si) libre (à gauche) et après compression à 30 kN (à droite) (x 6400)*

L'enrobage discret du talc recouvert par de petits agglomérats d'Aérosil® R972 est similaire sur les particules "libres" et sur les comprimés.

5.2.3 Caractérisation physico-chimique des particules

5.2.3.1 Méthode de Stevens

La méthode de Stevens, bien que peu précise, est une très bonne première approche permettant de se rendre compte de ce qui se passe dans un système statique. Ce test a été réalisé avec le talc $F2$ afin d'observer l'augmentation du caractère hydrophobe des particules composites due à l'augmentation de la concentration en silice hydrophobe (tableau 5.6).

		Pourcentage de silice hydrophobe d'enrobage (%)					
Isopropanol (%)	γ_L (mN/m)	0	1	3	5	7	10
15	39,3	-	-	-	-	-	-
16,25	37,7	-	-	-	-	-	-
17,50	37,2	+	-	-	-	-	-
18,75	35,9	+	+	-	-	-	-
20	34,4	+	+	+	-	-	-
21,25	34,2	+	+	+	+	-	-
22,50	33,6	+	+	+	+	+	-
23,75	32,6	+	+	+	+	+	+
25	31,9	+	+	+	+	+	+

Tableau 5.6 – *Test de Stevens avec le talc F2 enrobé avec différentes concentrations en silice hydrophobe*

Ce tableau permet de déterminer une énergie de surface critique γ_c, aussi appelée nombre de mouillage et déterminée dans le paragraphe 1.3.1 pour chacun des échantillons. Le signe "-" signifie que le liquide ne mouille pas ou que partiellement la poudre et le signe "+" signifie que le liquide mouille totalement la poudre). Par exemple, pour une concentration en silice

hydrophobe de 3 %, on considère l'énergie de surface critique située entre 34,4 et 35,9 mJ/m^2. On observe bien que plus la concentration en silice hydrophobe augmente, plus la tension de surface du liquide doit diminuer afin de mouiller totalement la poudre (figure 5.10).

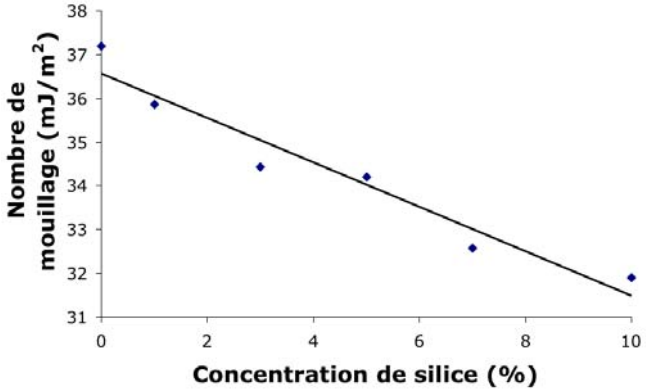

Figure 5.10 – *Méthode de Stevens : nombre de mouillage des particules enrobées en fonction de la concentration en silice hydrophobe*

5.2.3.2 Montée capillaire et goutte posée

La montée capillaire permet d'accéder à un angle de contact dynamique. Par exemple, pour le talc $F2$ après passage au Cyclomix® (0 % de silice hydrophobe), on obtient un angle de 84,9° (± 0,1°). L'inconvénient majeur de cette technique est que le talc ayant déjà un caractère hydrophobe, au-dessus de 3 % de silice hydrophobe, la montée capillaire n'a pas lieu ce qui signifie que l'angle de contact est supérieur à 90°. Pour les concentrations inférieures ou égales à 2 % de silice hydrophobe, on peut noter une augmentation de l'angle de contact dynamique avec l'augmentation de la concentration en silice (tableau 5.7).

C_{Si} (%)	$\theta_{dynamique}$ (°)
0	83,9 ± 0,1
0,5	84,6 ± 0,4
1	86,2 ± 0,2
1,5	88,0 ± 0,1
2	88,9 ± 0,1

Tableau 5.7 – *Angles de contact dynamiques mesurés en montée capillaire avec le talc F2 pour $C_{Si} \leq 2$ %*

Nous avons donc choisi la méthode de la goutte posée afin de mesurer l'angle de contact statique de tous les échantillons (tableau 5.8) et de calculer grâce à l'équation 1.33 le travail d'adhésion W_a correspondant (figure 5.11). En montée capillaire, l'angle de contact dynamique du talc non enrobé que nous avons obtenu et qui est proche de 90°, est plus représentatif du caractère hydrophobe du talc. L'angle de contact statique, quant à lui, se situe dans l'ordre de grandeur des angles statiques obtenus dans la littérature. C'est le cas de la goutte posée sur du talc préalablement déposé sur un film collant ($\theta = 61°$) [Schrader et Yariv, 1990] ou

la goutte posée directement sur un feuillet de talc avant broyage, pouvant s'apparenter à un comprimé (θ = 50 - 60°) [Malandrini et al., 1997].

	$\theta_{statique}$ (°)		
C_{Si} (%)	Cyclomix®	BBP10	BBP15
0	53,3 ± 2	53,8 ± 1,2	52,0 ± 1,6
0,5	52,4 ± 0,9	-	-
1	53,6 ± 0,6	54,2 ± 2,5	57,3 ± 2,8
1,5	58,6 ± 2,1	-	-
2	61,4 ± 1,4	-	-
3	77,5 ± 2,2	60,4 ± 2,0	80,3 ± 1,3
4	82,4 ± 1,9	-	-
5	103,9 ± 1,2	78,0 ± 3,0	108,0 ± 2,7
7	122,8 ± 1,6	104,1 ± 3,5	118,3 ± 2,0
10	133,4 ± 2,0	128,6 ± 3,2	130,2 ± 0,5
100	140,8 ± 0,4		

Tableau 5.8 – *Angles de contact statiques des talcs $F2$, $J10$ et $J15$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe d'enrobage*

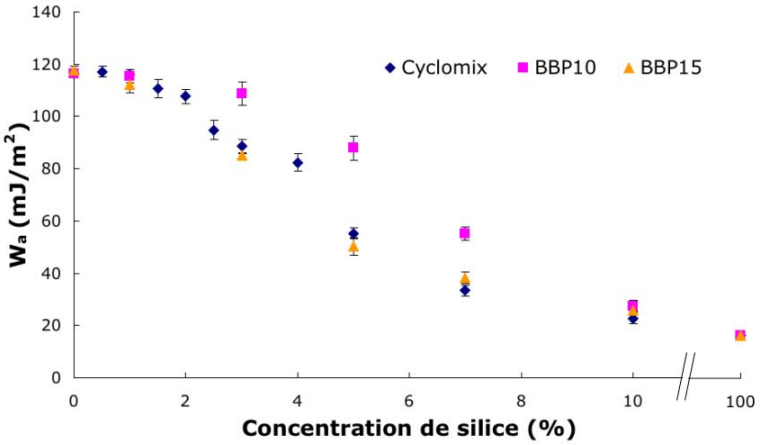

Figure 5.11 – *Evolution du travail d'adhésion en fonction de la concentration de silice hydrophobe*

Quel que soit le talc utilisé ($F2$ ou J), en l'absence de silice hydrophobe, le travail d'adhésion est identique. Il est d'environ 116 mJ/m^2 ce qui correspond à un coefficient d'étalement S_c de -30 mJ.m^{-2} (équation 1.6) confirmant un mouillage non spontané des particules de talc. Pour les très faibles concentrations ($C_{Si} \leq 1$ %), la présence de silice hydrophobe n'entraîne pas de grandes modifications de l'angle de contact statique et donc pas de grandes variations du travail d'adhésion qui reste à environ 115 mJ/m^2. Ensuite, on observe une forte diminution du travail d'adhésion lorsque la concentration de particules invitées augmente de 1 % à 7 % : le travail d'adhésion diminue de 115 mJ/m^2 à environ 35 mJ/m^2 dans le cas du Cyclomix® et du BBP15, et de 115 mJ/m^2 à 55 mJ/m^2 lorsque l'enrobage est effectué avec le BBP10. Cette différence d'évolution du travail d'adhésion entre l'enrobage avec le BBP10 et le BBP15 peut s'expliquer par la différence d'énergie mise en

jeu. D'après l'équation 3.4, plus le diamètre des billes est grand plus l'énergie d'impact E_i est élevée. Une énergie d'impact plus élevée entraîne une plus importante désagglomération des particules invitées et donc une plus grande répartition de la silice hydrophobe à la surface du talc ce qui expliquerait l'obtention d'un travail d'adhésion plus faible par enrobage avec le BBP15 qu'avec le BBP10. Enfin, pour une concentration en silice hydrophobe de 10 %, on obtient un travail d'adhésion d'environ 25 mJ/m^2 qui se rapproche fortement de la très forte hydrophobie obtenue avec la silice hydrophobe pure (16 mJ/m^2) ce qui confirme que pour une concentration de 10 % de silice hydrophobe, on s'approche d'un recouvrement total de la surface du talc par la silice hydrophobe. Pour la même silice hydrophobe pure, l'équipe du professeur Pezron [Forny et al., 2010] a obtenu par intrusion d'eau, technique évoquée dans le chapitre 1.3.2, des valeurs d'angle de contact de l'ordre de 102 à 109°. L'angle plus grand obtenu dans notre cas s'explique par la méthode de la goutte posée sur comprimé que nous utilisons, technique pour laquelle la rugosité intervient. En effet, à l'hydrophobie due à la chimie de surface de l'Aérosil® R972 s'ajoute l'hydrophobie due à la rugosité qui peut s'apparenter à un effet lotus dans le cas de la silice nanométrique hydrophobe. C'est pourquoi l'angle d'environ 140° approche un état de superhydrophobie, état pour lequel des angles supérieurs à 150° sont obtenus. Dans notre cas, il s'avère important de prendre en compte l'hydrophobie due à la rugosité de surface puisque ce phénomène intervient dans le procédé étudié à savoir la mise en dispersion des particules. Par la technique dite de dispersion préférentielle [Ohta et al., 2003], un angle de 143°, plus proche de notre résultat, a également été obtenu sur l'Aérosil® R974 une autre silice nanométrique possédant le même greffage et dont la surface spécifique est de 170 m^2/g.

5.2.4 Influence du travail d'adhésion sur la vitesse de dispersion

Comme nous l'avons décrit précédemment, les talcs initiaux (talcs $F2$ et J) utilisés pour comparer les deux techniques d'enrobage (Cyclomix® et BBP) ne sont pas les mêmes. Ceux-ci n'ayant pas le même comportement en dispersion, nous avons dû choisir deux vitesses d'agitation N_R différentes. Pour choisir ces deux vitesses, nous avons décidé que la vitesse idéale pour chacun des talcs serait suffisamment faible pour différencier au mieux les cinétiques de dispersion avec différentes concentrations de silice hydrophobe et suffisamment élevée pour que la dispersion ait lieu ($X(t) > 0$, cf. paragraphe 4.3.2) quelle que soit la concentration de silice hydrophobe, et ce dans un temps raisonnable ($t < 2$ h). Nous avons donc choisi une vitesse d'agitation de 1500 rpm pour le talc $F2$ et 1400 rpm pour le talc J.

5.2.4.1 Enrobage avec le Cyclomix®

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration en silice hydrophobe après enrobage au Cyclomix® sur la cinétique de dispersion des particules composites, sont présentés sur la figure 5.12.

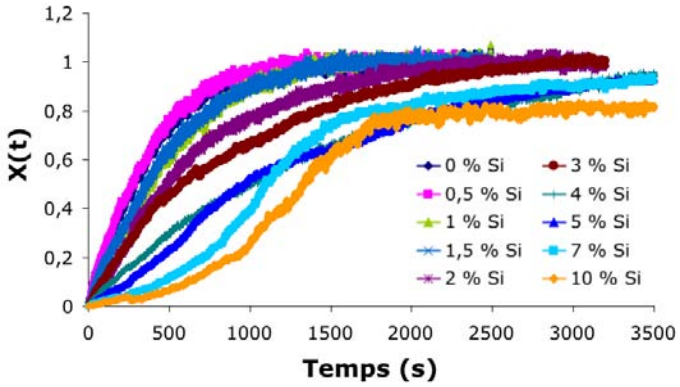

Figure 5.12 – *Cyclomix® : Influence de la concentration d'enrobage du talc F2 sur les cinétiques de dispersion brutes*

Pour plus de clarté, la figure 5.13 représente les mêmes cinétiques avec un point d'acquisition toutes les cent secondes.

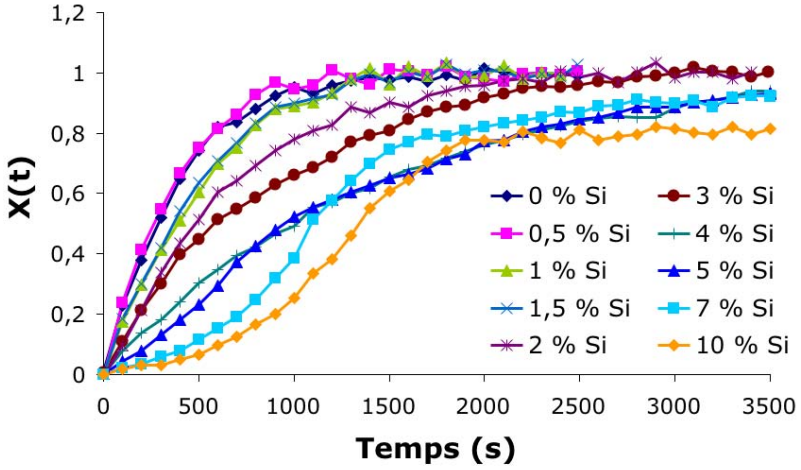

Figure 5.13 – *Cyclomix® : influence de la concentration en silice hydrophobe sur la cinétique de dispersion des particules F2 composites*

Sur cette figure, on observe très bien l'effet hydrophobe dû à l'enrobage du talc par la silice nanométrique hydrophobe. La vitesse de dispersion est caractérisée par la pente à l'origine S de chaque cinétique (cf. paragraphe 4.3.2). Plus la concentration en silice hydrophobe augmente, plus la vitesse de dispersion des particules diminue c'est-à-dire que S décroît. Par exemple, le temps nécessaire pour obtenir une dispersion totale (X(t) = 1) double en augmentant la

concentration en silice hydrophobe de 0 % à 3 %, passant ainsi d'environ 1500 s à environ 3000 s. Pour les très faibles concentrations (< 0,5 % Si), l'enrobage ne semble pas avoir d'effet à la vitesse d'agitation du liquide étudiée (1500 rpm), la cinétique pour la concentration de 0,5 % se superposant à la cinétique du talc sans enrobage. Ensuite, pour les concentrations en silice hydrophobe de 1 et 1,5 %, les cinétiques sont très proches et la vitesse de dispersion diminue légèrement, le temps nécessaire pour obtenir une dispersion totale augmentant lui très peu par rapport à celui obtenu pour les concentrations 0 et 0,5 % (d'environ 1200 s à 1400 s). La diminution de la vitesse de dispersion devient plus importante ensuite pour les concentrations supérieures, notamment entre 1,5 % et 5 % de silice hydrophobe. Au-dessus de la concentration de 5 %, au-delà du fait de diminuer la vitesse de dispersion, la courbe représentant la cinétique change de forme, prenant une forme en "S". Il devient encore plus difficile de mouiller les particules pour entraîner leur dispersion. Cela signifie qu'une plus forte énergie (apportée par les mouvements du liquide en surface favorisant la désagglomération de la poudre, le contact solide / liquide et donc le mouillage de la poudre par l'eau) doit être appliquée afin de mouiller les particules. Comme l'énergie mise en jeu, caractérisée par la vitesse d'agitation du liquide (1500 rpm), est toujours la même, c'est le temps nécessaire au mouillage qui se trouve augmenté. Par exemple, pour la concentration en silice hydrophobe de 7 %, on peut considérer ce temps de mouillage entre 0 et 1000 secondes. Pendant cette période, on observe tout de même la dispersion de particules (X(t) augmente) qui peut s'expliquer par la dispersion de particules moins enrobées ou de particules plus grosses. Pour la concentration de 10 % de silice hydrophobe, un nouveau phénomène apparaît. En effet, pour les échantillons dont la concentration est inférieure à 10 % de silice hydrophobe, le taux de dispersion final A (décrit dans le paragraphe 4.3.2") atteint une valeur de 1 c'est-à-dire que la dispersion est totale (ceci n'est pas visible sur l'échelle utilisée pour ce graphique mais pour les concentrations de 5 et 7 %, la dispersion est totale pour un temps de dispersion d'environ 4000 s). Pour la concentration de 10 %, ce taux de dispersion A atteint un palier à $A = 0{,}8$. Cela a été discuté dans le paragraphe 5.2.2 sur les observations microscopiques de l'enrobage : il semble que pour la concentration en silice hydrophobe de 10 %, nous nous approchons d'un enrobage en monocouche. Dans ce cas, le taux de dispersion de 0,8 obtenu signifie que 20 % des particules ne se dispersent pas, celles-ci pourraient correspondre à des particules totalement recouvertes de silice hydrophobe et atteignant un état de superhydrophobie les empêchant d'être dispersées.

A partir de ces cinétiques de dispersion, la vitesse de dispersion caractérisée par la pente à l'origine S_x, est déterminée pour chaque concentration x en silice hydrophobe comme indiqué dans la figure 4.19 (tableau 5.9 et figure 5.14).

C_{Si} (%)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	7	10
S_x (ms^{-1})	2,48 ±0,10	2,68 ±0,39	2,01 ±0,24	2,01 ±0,25	1,21 ±0,31	1,29 ±0,40	0,80 ±0,23	0,46 ±0,10	0,25 ±0,15	0,21 ±0,10

Tableau 5.9 – *Cyclomix® : pentes à l'origine S_x déterminées pour chaque cinétique de dispersion*

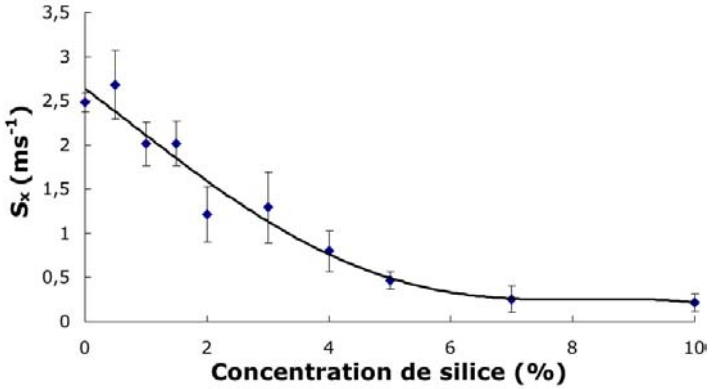

Figure 5.14 – *Cyclomix® : vitesse de dispersion initiale des particules enrobées au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

A partir de ces données, il devient possible de tracer l'évolution de la vitesse de dispersion des particules en fonction de leur travail d'adhésion. Cependant, afin de faire un parallèle par la suite entre les résultats obtenus avec le Cyclomix® et avec le BBP, au lieu de tracer $S_x = f(W_a)$, nous choisissons de tracer $S_x/S_0 = f(Wa)$. La pente S_0 correspond à la pente à l'origine de la cinétique de référence pour l'étude concernée. Pour l'étude de l'influence de la concentration en silice, la cinétique de référence correspond à celle obtenue pour le talc non enrobé mais ayant subi le même traitement au Cyclomix® (2240 rpm - 10 min) que le talc enrobé. Nous effectuons ainsi une normalisation des résultats par rapport à une référence, ce qui permet de comparer les résultats en s'affranchissant de l'influence du procédé (Cyclomix® ou BBP) utilisé. La représentation graphique est en figure 5.15.

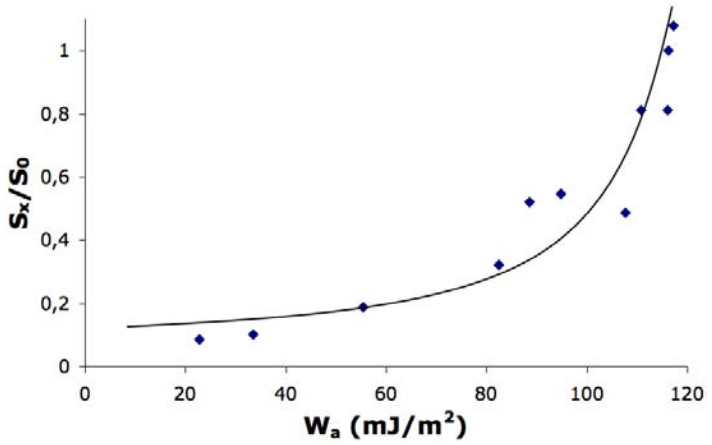

Figure 5.15 – *Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion des particules de talc $F2$ enrobées au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

Sur cette figure deux zones apparaissent : une zone entre environ 20 et 105 mJ/m^{-2} où le rapport S_x/S_0 varie peu lorsque le travail d'adhésion est modifié et une zone (entre 105 et

120 mJ/m^{-2}) où le rapport S_x/S_0 est très sensible au travail d'adhésion : une petite variation de W_a entraîne une forte modification de S_x/S_0.

5.2.4.2 Enrobage avec le BBP

Les figures 5.16-A et 5.16-B représentent les cinétiques de dispersion obtenus après enrobage du talc J avec respectivement le BBP10 et le BBP15.

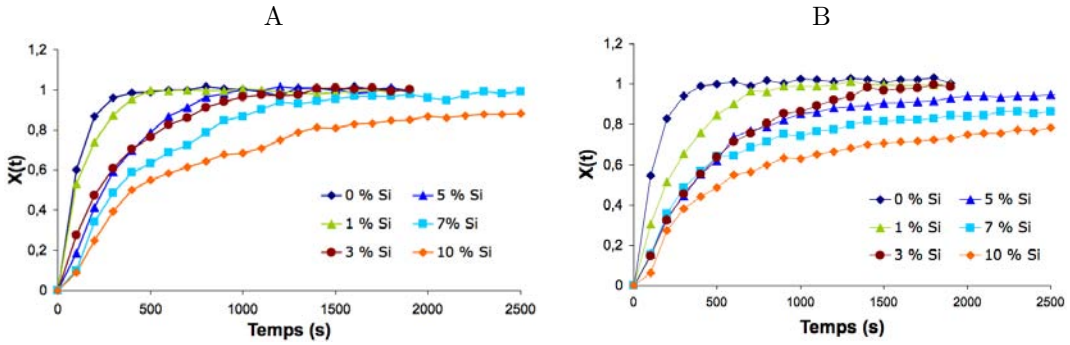

Figure 5.16 – *BBP : Influence de la concentration en silice hydrophobe sur la cinétique de dispersion des particules J10 (A) et J15 (B)*

De la même façon que pour l'enrobage avec le Cyclomix®, on observe sur ces deux graphiques une diminution de la vitesse de dispersion des particules lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente. Cependant, de la même façon que nous avons observé des différences de travail d'adhésion entre les particules enrobées avec le BBP10 et le BBP15 (cf. figure 5.11), nous pouvons observer des différences de dispersion entre ces broyeurs pour une même concentration. Si on prend par exemple la concentration en silice hydrophobe de 1 %, la dispersion est totale au bout de 500 s dans le cas du BBP10 tandis qu'environ 900 s sont nécessaires dans le cas du BBP15. De même pour d'autres concentrations, 1100 s sont nécessaires pour une dispersion des particules enrobées de 3 % de silice hydrophobe avec le BBP10 alors qu'il faut environ 1400 s dans le cas du BBP15. Ces différences de vitesses de dispersion s'observent sur la figure 5.17.

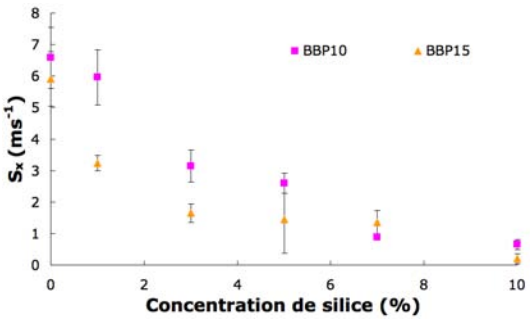

Figure 5.17 – *BBP : vitesse de dispersion des particules enrobées au BBP avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

Ces résultats sont donc en parfait accord avec les résultats de travaux d'adhésion : pour une même concentration de silice hydrophobe, le travail d'adhésion plus faible obtenu après enrobage avec le BBP15 entraîne une dispersion moins rapide qu'après enrobage avec le BBP10. Avec ces nouvelles mesures, nous obtenons le graphique 5.18 qui permet de confirmer les deux zones de W_a à savoir entre 20 et 105 mJ/m^{-2}, le rapport S_x/S_0 est peu sensible aux variations de travail d'adhésion tandis qu'il l'est beaucoup plus entre 105 et 120 mJ/m^{-2}.

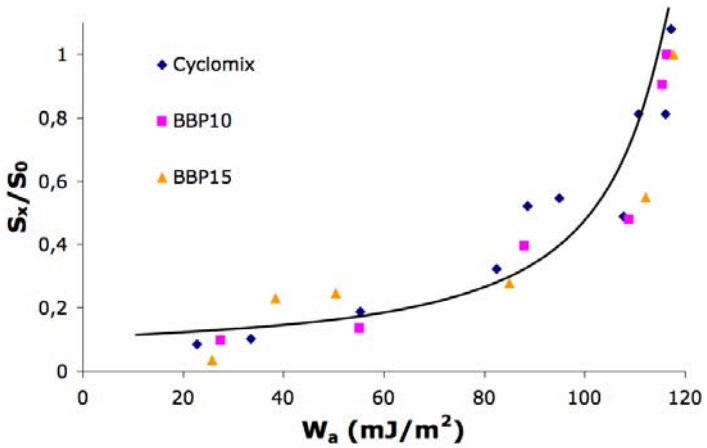

Figure 5.18 – *Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion pour chacun des procédés utilisés*

5.3 Influence du temps d'enrobage

Pour étudier l'influence de la durée de traitement, deux concentrations en silice hydrophobe ont été testées :

- 0 % pour observer si le procédé seul permet de modifier les propriétés du talc (mouillabilité et/ou la dispersibilité),
- 3 % pour observer le rôle du temps de traitement sur la qualité de l'enrobage obtenu et également son influence sur la mouillabilité et la dispersibilité.

5.3.1 Granulométrie, masse volumique et surface spécifique des échantillons

Dans le cas du Cyclomix®, comme le montre la figure 5.19, la distribution granulométrique en voie sèche (3,5 bars) des particules de talc $F3$ n'est pas modifiée par le temps de traitement quelle que soit la concentration en silice hydrophobe (0 % ou 3 %).

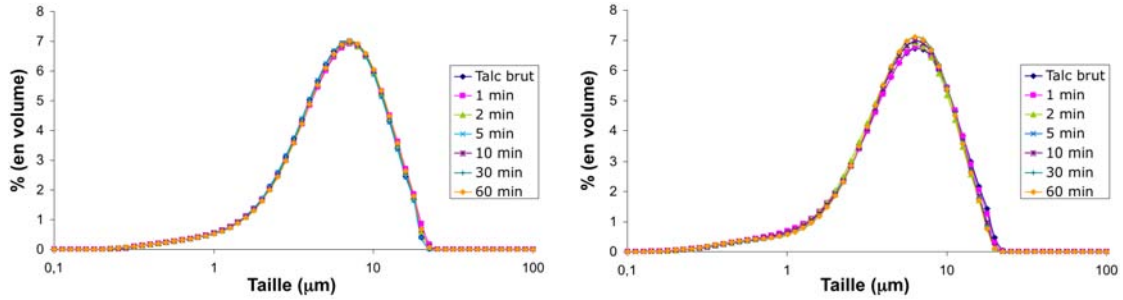

Figure 5.19 – *Influence du temps de passage au Cyclomix® sur la taille des particules de talc F3 non enrobées (à gauche) et enrobées de 3 % de silice hydrophobe (à droite)*

En revanche, dans le cas du BBP et dans les mêmes conditions de mesure (voie sèche, 3,5 bars), dès la première minute de passage au BBP, on observe une forte chute du diamètre médian des particules passant d'un D_{50} d'environ 22 μm à environ 5 μm (figure 5.20).

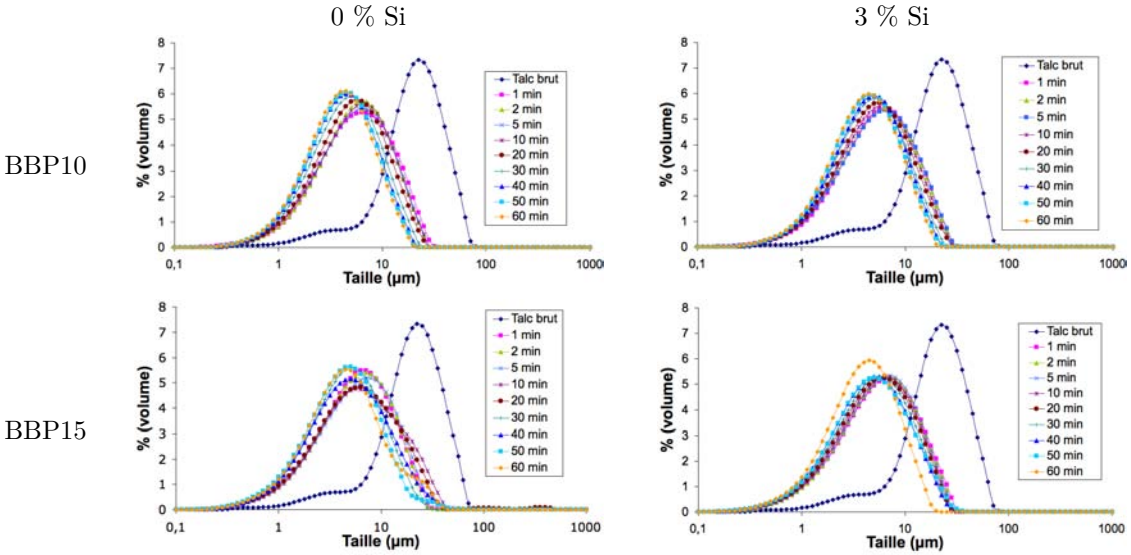

Figure 5.20 – *BBP : Influence du temps de passage au BBP10 et au BBP15 sur la granulométrie en voie sèche (3,5 bars) du talc J avec 0 % et 3 % de silice hydrophobe*

Il sera donc difficile dans le cas du talc J de comparer les résultats de dispersion du talc brut avec ceux des talcs passés au BBP. Ensuite, en augmentant le temps de passage au BBP de 1 min à 60 min on observe une faible diminution du diamètre médian d'environ 6 μm à environ 4 μm. En voie humide, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.21, nous n'avions pas observé de broyage après passage au BBP à 200 rpm, quelle que soit la durée de passage, c'est ce qui nous avait d'ailleurs amenés à choisir la vitesse de 200 rpm afin d'enrober sans réduire la taille des particules de talc.

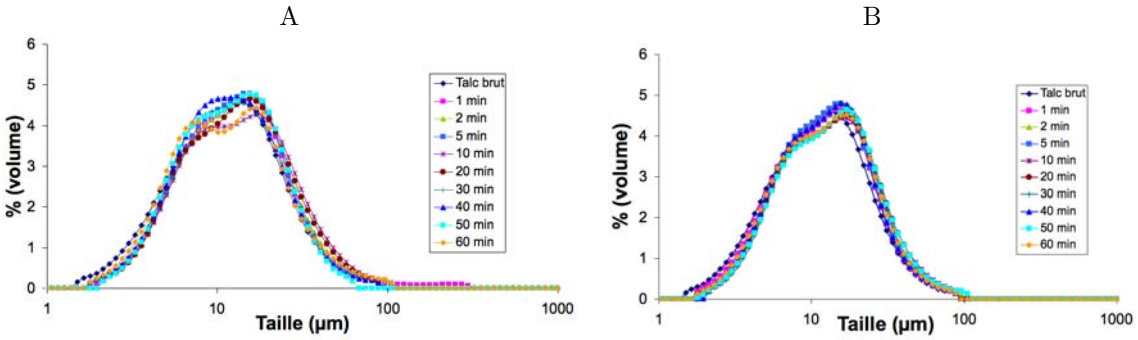

Figure 5.21 – *BBP : influence du temps de passage au BBP10 (A) et BBP15 (B) sur la granulométrie en voie humide sans silice hydrophobe*

Cette différence entre les résultats en voie sèche et en voie humide peut s'expliquer par le fait qu'en voie humide le système de dispersion constitué d'une faible agitation et d'une solution de dispersant (solution de Calgon® à 250 mg/L) ne soit pas suffisamment efficace en comparaison à la voie sèche (3,5 bars) pour disperser l'échantillon à l'état de particules. En voie humide, il est donc fort possible que nous mesurions la taille d'agglomérats de talc plutôt que la taille des particules individuelles. En ce qui concerne l'influence du temps d'enrobage avec le BBP, il faudra donc traiter les différents résultats en gardant à l'esprit ces éventuelles différences de taille des particules.

Dans le cas de la masse volumique, nous n'observons pas d'influence du temps quel que soit le procédé utilisé (tableaux 5.10 et 5.11).

Masse volumique (g/cm^3)			
Cyclomix® (talc $F2$)			
0 % Si		3 % Si	
Talc brut	2,71 ± 0,04	1 min	2,70 ± 0,05
60 min	2,70 ± 0,03	60 min	2,69 ± 0,04

Tableau 5.10 – *Masses volumiques du talc $F2$ après différents temps de traitement ou d'enrobage*

Masse volumique (g/cm^3)							
BBP10				BBP15			
0 % Si		3 % Si		0 % Si		3 % Si	
Talc brut	2,80 ± 0,04	1 min	2,79 ± 0,03	Talc brut	2,80 ± 0,04	1 min	2,86 ± 0,04
60 min	2,76 ± 0,03	60 min	2,82 ± 0,03	60 min	2,76 ± 0,04	60 min	2,84 ± 0,03

Tableau 5.11 – *Masses volumiques des talcs $J10$ et $J15$ après différents temps de traitement ou d'enrobage*

Concernant la surface spécifique du solide, comme on pouvait s'y attendre d'après les résultats granulométriques, en l'absence de silice hydrophobe le temps de passage au Cyclomix®

n'entraîne pas de modifications significatives de la surface spécifique. En revanche, dans le cas du BBP, plus le temps de passage est élevé, plus la taille des particules diminue et donc plus la surface spécifique augmente (figure 5.22). Nous n'observons pas de différence notable entre le BBP10 et le BBP15.

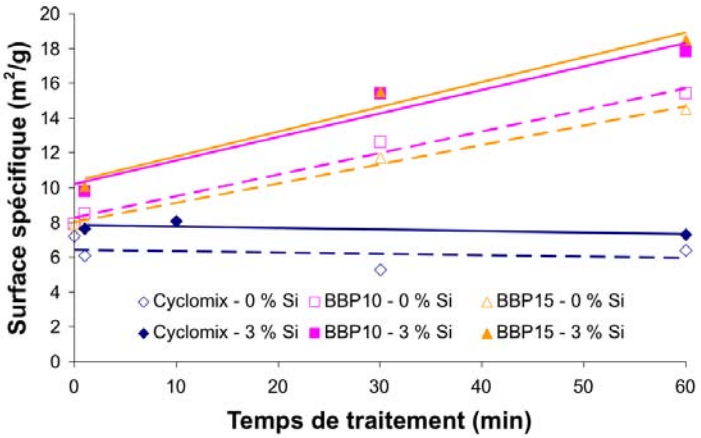

Figure 5.22 – *Surface spécifique du talc F3 (Cyclomix®) et du talc J (BBP10) en fonction du temps de traitement*

En présence de 3 % de silice hydrophobe qui possède une grande surface spécifique (110 m^2/g), la surface spécifique moyenne des particules composites (droites en trait plein) se trouve augmentée par rapport aux échantillons sans silice (droites en pointillés).

5.3.2 Montée capillaire et goutte posée

5.3.2.1 Influence du temps de traitement sur le talc seul : 0 % Si

Comme indiqué précédemment, la montée capillaire ne peut pas être utilisée pour des angles de contact supérieurs à 90°, ce qui est le cas par exemple pour les particules $F2$ enrobées avec au moins 3 % de silice hydrophobe. En revanche, pour une concentration de 0 % de silice hydrophobe, il est possible d'observer l'influence du temps de traitement sur l'angle de contact dynamique avec l'eau. Ainsi, le tableau 5.12 contient les résultats de montée capillaire des talcs $F3$ et $J10$ après passage pendant 1 min et 60 min respectivement au Cyclomix® et au BBP10.

$t_{procédé}$ (min)	$\theta_{dynamique}$ $F3$ (°)	$\theta_{dynamique}$ $J10$ (°)
1	86,0 ± 0,8	82,2 ± 0,1
60	84,6 ± 0,1	81,8 ± 1,1

Tableau 5.12 – *Influence du temps de traitement sur l'angle de contact dynamique des talcs F3 et J sans silice hydrophobe*

Aucune différence significative ne semble observée entre l'angle de contact dynamique des talcs $F3$ et J après 1 min ou après 60 min de passage au sein du Cyclomix® ou du BBP10. L'affinité du talc vis-à-vis de l'eau ne semble pas être modifiée ce qui est confirmé par les

résultats de travaux d'adhésion obtenus en statique par la méthode de la goutte posée (tableau 5.13).

	θ_{statique} (°) - 0 % Si			W_a (mJ/m^2) - 0 % Si		
$t_{\text{procédé}}$ (min)	$F3$	$J10$	$J15$	$F3$	$J10$	$J15$
0	61,2 ± 0,7	53,8 ± 0,8	53,8 ± 0,8	107,9 ± 0,8	115,8 ± 0,4	115,8 ± 0,4
1	62,2 ± 1,9	54,9 ± 2,0	53,0 ± 2,0	106,8 ± 2,1	114,6 ± 1,6	116,6 ± 2,1
2	60,4 ± 1,2	53,8 ± 0,8	52,1 ± 0,8	108,7 ± 1,3	115,9 ± 0,4	117,5 ± 0,8
5	58,3 ± 0,9	54,4 ± 1,7	53,0 ± 0,3	111,1 ± 1,0	115,2 ± 0,9	116,6 ± 0,4
10	57,3 ± 0,6	52,5 ± 2,1	51,0 ± 0,9	112,2 ± 0,6	117,2 ± 1,1	118,6 ± 0,9
20	-	54,8 ± 1,6	52,5 ± 0,7	-	114,7 ± 0,8	117,2 ± 0,8
30	53,8 ± 1,9	53,4 ± 1,5	52,0 ± 0,9	115,8 ± 2,0	116,2 ± 1,5	117,7 ± 0,9
40	-	54,0 ± 0,5	53,3 ± 2,4	-	115,6 ± 0,3	116,3 ± 2,5
45	53,2 ± 1,3	-	-	116,4 ± 1,3	-	-
50	-	53,2 ± 0,8	51,5 ± 0,6	-	116,4 ± 0,4	118,1 ± 0,5
60	54,3 ± 0,9	51,8 ± 0,6	52,3 ± 3,0	115,3 ± 1,0	117,8 ± 0,3	117,3 ± 3,1

Tableau 5.13 — *Influence du temps de traitement sur l'angle de contact statique et le travail d'adhésion avec l'eau des talcs F3 et J sans silice hydrophobe*

Avec les trois procédés, quel que soit le temps de traitement, le travail d'adhésion reste sensiblement le même, aux alentours de 110 à 115 mJ/m^2. On peut cependant noter une légère augmentation du travail d'adhésion dans le cas du Cyclomix® (talc $F3$) entre 1 min et 30 min.

5.3.2.2 Influence du temps d'enrobage pour une concentration de 3 % de silice hydrophobe

En présence de 3 % de silice hydrophobe, le temps d'enrobage a une réelle influence sur la qualité de l'enrobage et donc sur le travail d'adhésion solide/liquide, comme on peut le voir dans le tableau 5.14.

	θ_{statique} (°) - 3 % Si			W_a (mJ/m^2) - 3 % Si		
$t_{\text{procédé}}$ (min)	$F2$	$J10$	$J15$	$F2$	$J10$	$J15$
talc brut	55,1 ± 0,7	53,8 ± 0,8	53,8 ± 0,8	114,5 ± 0,8	115,8 ± 0,4	115,8 ± 0,4
1	113,6 ± 5,7	105,7 ± 2,3	116,2 ± 3,1	43,6 ± 7,4	53,1 ± 3,5	40,7 ± 4,1
2	103,6 ± 3,5	114,9 ± 3,7	108,6 ± 1,8	55,7 ± 2,7	42,1 ± 4,0	49,6 ± 3,5
5	73,3 ± 0,7	115,2 ± 1,5	113,9 ± 1,2	93,7 ± 0,4	41,8 ± 1,8	43,2 ± 2,2
10	77,5 ± 3,0	105,7 ± 3,7	115,1 ± 1,3	88,5 ± 2,8	53,1 ± 4,9	41,9 ± 1,4
20	-	87,0 ± 3,1	103,0 ± 4,4	-	87,0 ± 3,1	56,4 ± 5,4
30	60,6 ± 1,2	60,4 ± 5,1	80,3 ± 2,4	108,6 ± 1,9	108,8 ± 4,5	85 ± 1,2
40	-	55,2 ± 1,2	68,9 ± 1,8	-	114,4 ± 0,6	99,1 ± 2,2
45	60,4 ± 4,2	-	-	108,8 ± 3,6	-	-
50	-	58,4 ± 1,3	63,6 ± 0,8	-	110,9 ± 0,7	105,2 ± 0,9
60	56,0 ± 2,7	54,8 ± 1,9	54,8 ± 0,9	113,5 ± 2,7	114,8 ± 0,9	114,8 ± 1,6

Tableau 5.14 — *Influence du temps d'enrobage sur l'angle de contact statique et le travail d'adhésion avec l'eau des talcs F2 et J en présence de 3 % de silice hydrophobe*

Les résultats des tableaux 5.13 et 5.14 sont regroupés au sein de la figure 5.23.

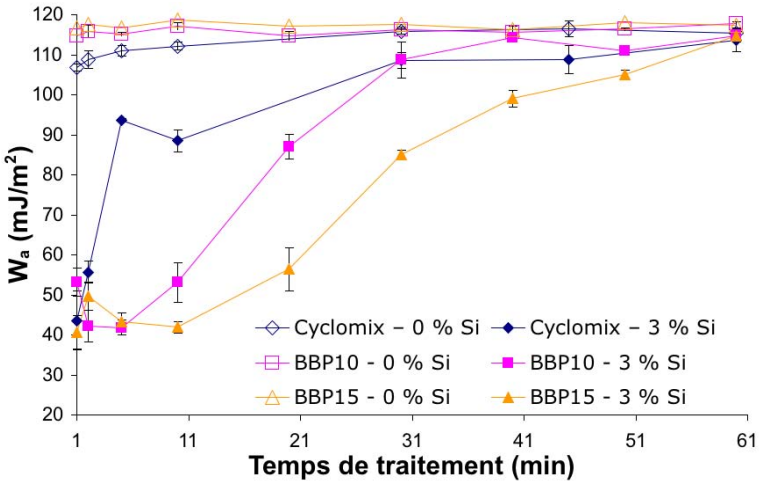

Figure 5.23 – *Evolution du travail d'adhésion en fonction du temps de traitement*

Après une minute d'enrobage en présence de 3 % de silice hydrophobe, on observe une très forte chute du travail d'adhésion dès la première minute de procédé passant d'environ 110-115 mJ/m^2 pour le talc brut sans silice hydrophobe à environ 45-50 mJ/m^2 en présence de silice hydrophobe. L'Aérosil® R972 joue donc parfaitement son rôle en hydrophobisant les particules de talc. Ensuite, lorsque le temps de traitement augmente, le travail d'adhésion augmente. Dans le cas du Cyclomix®, dès la 5ème minute la valeur du travail d'adhésion double passant de 45 mJ/m^2 à environ 90 mJ/m^2 tandis que dans le cas du BBP (BBP10 et BBP15) le travail d'adhésion évolue peu entre 1 min et 5 min restant à environ 45 mJ/m^2. Dans le cas du BBP, le travail d'adhésion augmente plus progressivement que dans le cas du Cyclomix®, il semblerait que les forces de cisaillement de ce dernier aient plus d'effets que les forces d'impact du BBP dans les temps courts. A cela s'ajoute le fait que dans le cas du BBP, en plus d'enrober on broie également le talc ce qui entraîne une diminution de la concentration surfacique de silice hydrophobe à la surface du talc et donc un retard sur le changement de W_a. Ensuite, quel que soit le procédé utilisé, en présence de 3 % de silice hydrophobe le travail d'adhésion continue d'augmenter lorsque le temps d'enrobage augmente pour finalement obtenir un résultat plutôt inattendu : au bout de 60 min toutes les courbes se rejoignent en un point à une valeur de travail d'adhésion d'environ 115 mJ/m^2. Cela signifie qu'après un certain temps de traitement, même en présence de 3 % de silice hydrophobe (cf. figure 5.24), le travail d'adhésion entre les particules composites et l'eau retrouve la même valeur que celui des particules sans Aérosil® R972. Nous allons observer l'influence du temps de traitement sur la dispersibilité des particules avant d'interpréter ces résultats.

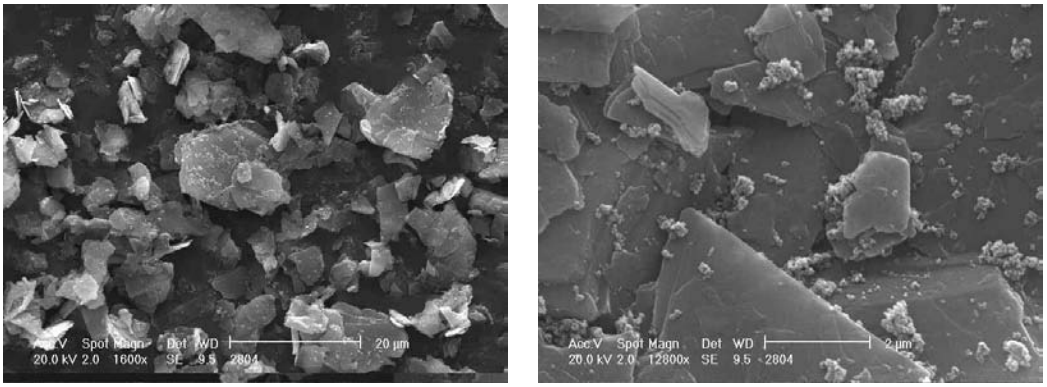

Figure 5.24 – *Images MEB attestant de la présence de silice hydrophobe à la surface du talc $F2$ après 60 min d'enrobage en présence de 3 % de silice hydophobe*

5.3.3 Influence du temps de traitement sur la vitesse de dispersion

5.3.3.1 Talc sans silice hydrophobe

Dans un premier temps, si on regarde l'influence du temps de traitement pour une concentration en silice hydrophobe de 0 % (figure 5.25), on note très clairement que plus le temps de traitement (Cyclomix® ou BBP) augmente, plus la vitesse de dispersion des particules est élevée.

Dans le cas du Cyclomix®, les cinétiques se positionnent parfaitement les unes au-dessus des autres au fur et à mesure de l'augmentation du temps de traitement jusqu'à atteindre un palier avec deux cinétiques superposées pour 45 min et 60 min. La valeur de la pente à l'origine S double passant de 2,3 ms^{-1} pour le talc $F3$ brut à 4,8 ms^{-1} pour le talc traité 60 min au Cyclomix®. Dans le cas du BBP10 et du BBP15, on observe une augmentation de la vitesse de dispersion pour des temps de traitement entre 1 et 10 min. Ensuite, pour les temps supérieurs à 20 min, le palier semble déjà atteint puisqu'il est difficile de distinguer les différentes cinétiques correspondant aux temps entre 20 min et 60 min. Là encore, la valeur de la pente à l'origine double, passant de 3,8 ms^{-1} pour le talc J brut à 7,3 ms^{-1} pour un temps de 40 min dans le cas du BBP10 et à 7,4 ms^{-1} pour un temps de 50 min dans le cas du BBP15. Les valeurs de S sont répertoriées dans le tableau 5.15.

Il est intéressant de noter qu'une étude parallèle dans le cadre du stage d'Aurélie Clément [Clément, 2009] a permis de montrer des résultats similaires en modifiant la vitesse de rotation du Cyclomix®. Trois vitesses ont été testées : 1000, 2240 et 3000 rpm. Une très légère augmentation du travail d'adhésion (respectivement 117,9, 118,2 et 119,6 $mJ.m^{-2}$) a alors été mise en parallèle avec une augmentation significative de la vitesse de dispersion avec des valeurs respectives de S de 2,02, 3,90 et 6,31 ms^{-1}.

Dans le cas du temps de traitement étudié ici, comme nous l'avons vu précédemment (tableau 5.13), celui-ci peut avoir une légère influence sur le travail d'adhésion, notamment dans le cas du Cyclomix® : entre 0 min et 30 min de traitement, W_a augmente de 107,9° à 115,8°. Cette diminution pourrait expliquer l'augmentation de la vitesse de dispersion d'autant plus que la variation de travail d'adhésion a lieu dans la zone entre 105 et 120

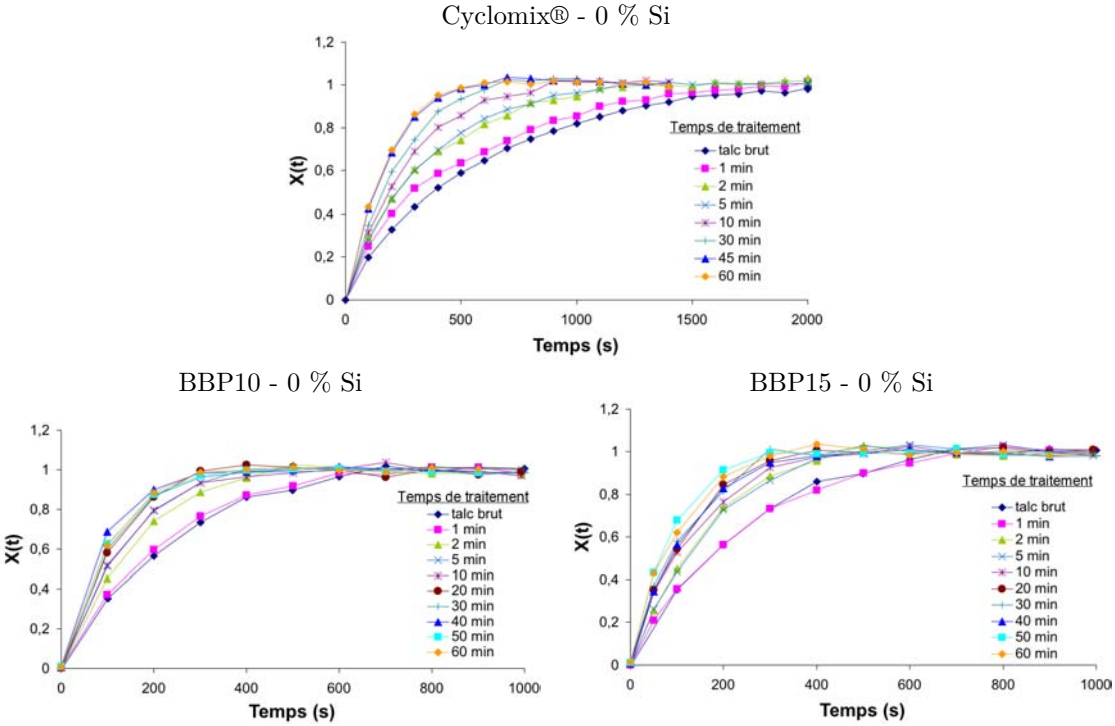

Figure 5.25 – *Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les cinétiques de dispersion des particules de talc F3 (Cyclomix®) et J (BBP10 et BBP15)*

	S (ms^{-1}) - 0 % Si		
$t_{procédé}$ (min)	$F3$	$J10$	$J15$
0	2,29 ± 0,10	3,78 ± 0,50	3,78 ± 0,50
1	2,76 ± 0,20	3,99 ± 0,50	4,07 ± 0,40
2	3,24 ± 0,44	4,41 ± 0,52	4,41 ± 1,13
5	2,92 ± 0,35	5,34 ± 1,04	4,67 ± 0,51
10	3,44 ± 0,30	5,14 ± 0,48	5,66 ± 0,25
20	-	6,42 ±1,02	± 0,7
30	3,81 ± 0,58	6,58 ± 1,09	5,77 ± 0,34
40	-	7,28 ± 0,64	5,91 ± 0,87
45	4,30 ±0,26	-	-
50	-	6,43 ± 0,98	7,44 ± 0,85
60	4,77 ± 1,0	6,27 ± 0,32	7,01 ± 0,83

Tableau 5.15 – *Influence du temps de traitement des talcs F3 et J sans silice hydrophobe sur leur vitesse de dispersion*

mJ.m^{-2} pour laquelle une très petite variation de W_a entraîne une forte variation de S_x/S_0 et donc de la vitesse de dispersion. En revanche, entre 30 min et 60 min de traitement avec le Cyclomix®, tout comme entre 0 min et 60 min de traitement avec le BBP (BBP 10 et BBP 15), les variations de W_a sont négligeables pourtant la vitesse de dispersion augmente. Afin de nous assurer que nous n'étions pas en présence d'amorphisation du talc, témoin d'une hydrophilisation (cf. paragraphe 3.2.1.3) qui ne serait pas détectée par les techniques de goutte posée et de montée capillaire, nous avons réalisé une mesure de diffraction des rayons X à deux temps de traitement différents (talc J brut et talc passé 60 min au BBP10) : figure 5.26. L'aire des pics est identique pour les deux talcs (brut at 60 min) donc nous n'observons pas d'amorphisation du talc après 60 min dans les conditions utilisées (BBP10 - 200 rpm). Cette amorphisation est en revanche très visible lorsqu'elle a été provoqué par le passage au BBP avec des billes de 12,5 mm de diamètre avec une vitesse de rotation de 300 rpm : figure 5.27 [Kano et Saito, 1998].

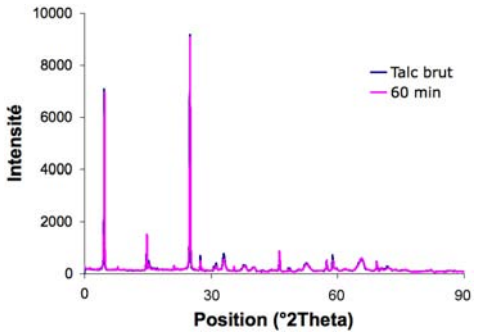

Figure 5.26 – *Résultat DRX du talc J brut et après 60 min de passage au BBP10 (200 rpm, diamètre de billes 10 mm)*

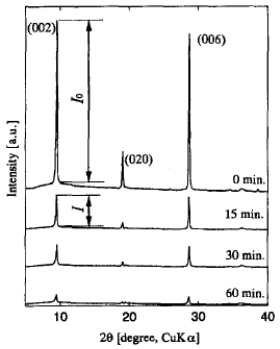

Figure 5.27 – *Résultat pour une vitesse de rotation du BBP de 300 rpm et un diamètre de bille de 12,5 mm, tiré de [Kano et Saito, 1998]*

Dans le cas du BBP, l'augmentation de la vitesse de dispersion va même dans le sens opposé de ce à quoi nous aurions pu nous attendre. En effet, nous avons vu dans le chapitre 5.3.1 que le talc J subit un broyage au cours du temps et que par conséquent sa surface spécifique augmente (elle double quasiment). Or, à travail d'adhésion identique entre les différents temps de traitement (environ 115 mJ/m^2), si la surface de poudre à mouiller augmente avec ce même temps de traitement, le travail final pour mouiller l'ensemble de l'échantillon devrait augmenter, ce qui se traduirait par une augmentation du temps de mouillage et donc une augmentation du temps de dispersion. De plus, la diminution de la taille des particules devrait entraîner une augmentation de leur flottabilité et donc également une diminution de la vitesse de dispersion des particules [Goalard, 2005]. Il semble que le temps de traitement dans les appareils utilisés modifient d'autres paramètres que le travail d'adhésion afin d'améliorer la dispersion des particules. Une hypothèse permettant d'expliquer ces résultats est donné par Zbik [Zbik et Smart, 2002] [Zbik et Smart, 2005]. Ces auteurs comparent un talc micronisé brut avec le même talc micronisé après broyage dans un broyeur à anneau. Selon lui, le contour des particules de talc micronisé brut est formé de replis au niveau des surfaces latérales (figure

5.28).

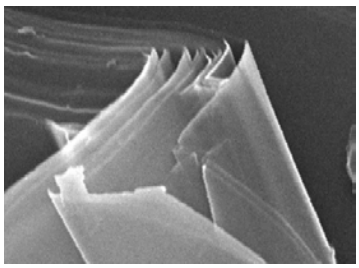

Figure 5.28 – *Image MEB de replis renfermant une nano-porosité à l'extrémité d'une particule de talc [Zbik et Smart, 2002]*

Ces replis forment des espaces de vide d'une distance de 50 à 300 nm entre les feuillets des particules. Les espaces contenus entre les extrémités de deux feuillets exposant chacune à leur surface basale des liaisons siloxanes forment une nano-porosité capables de piéger de l'air. Le broyage entraîne la cassure de l'extrémité de ces feuillets ce qui amène la réduction de cette nano-porosité ce qui limite leur flottaison et améliore leur dispersibilité. Ce broyage entraîne également la diminution de la taille des particules comme c'est le cas avec le BBP mais on peut également imaginer un procédé comme le Cyclomix® dont les forces de cisaillement entraîneraient seulement la cassure de ces extrémités plus fragiles formant la nano-porosité, sans entraîner de modification réelle de la taille des particules de talc. Cette hypothèse sera étayée par les résultats en chromatographie gazeuse inverse : paragraphe 6.3. Toujours d'après Zbik [Zbik et Smart, 2005], cette diminution de ces espaces "vides" entraîne une augmentation de la masse volumique de la poudre ce qui se vérifie par les mesures de densité aérée et tassée dans le cas des échantillons traités au Cyclomix® (figure 5.29). Ces modifications des particules vont dans le sens d'une augmentation de la vitesse de dispersion.

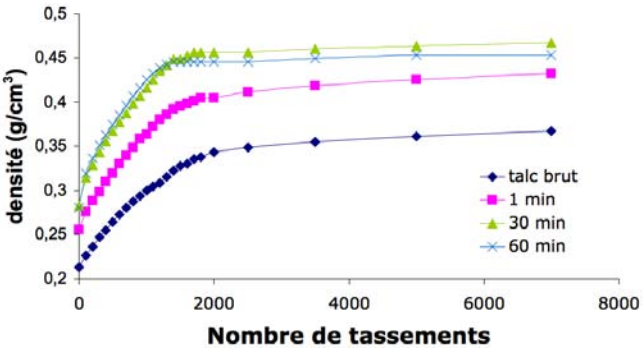

Figure 5.29 – *Influence du temps de traitement sur les densités aérée et tassée du talc F3*

Après 1 min de passage au Cyclomix®, la densité aérée augmente de presque 20 % par rapport à celle du talc brut, passant de 0,21 g/cm^3 à 0,26 g/cm^3. Ensuite cette densité augmente d'environ 16 % entre 1 min et 30 min de passage au Cyclomix® ce qui fait une augmentation totale de 36 % entre la densité aérée du talc brut et celle du talc traité 30 min au Cyclomix®. Entre 30 min et 60 min de procédé, on n'observe pas de différence, la

densité est d'environ 0,28 g/cm^3. Cette augmentation de la masse volumique peut traduire une diminution de la porosité mais également une modification de l'écoulement des particules. Cela se confirme par les indices de Carr et les rapports d'Hausner calculés à l'aide de la densité tassée (après 7000 tassements) : tableau 5.16.

$t_{procédé}$	I_c (%)	H_R
0	42,0	1,72
1	40,8	1,69
30	39,5	1,65
60	38,0	1,61

Tableau 5.16 – *Influence du temps de traitement (0 % Si) sur l'indice de Carr et le rapport d'Hausner du talc F3*

En comparant ces résultats au tableau d'interprétation de ces indices (tableau 4.1), on constate que pour tous les échantillons, la coulabilité est médiocre ($I_c > 38$ % et $H_R > 1{,}60$). On note cependant une diminution de ces deux indices avec le temps de passage au Cyclomix®. Pour un temps de 60 min on est même à la limite du changement de palier passant d'une coulabilité médiocre à une coulabilité mauvaise. Cette amélioration de la coulabilité peut s'expliquer par deux phénomènes. Le premier c'est l'abrasion expliquée précédemment c'est-à-dire le fait de casser les extrémités des feuillets ce qui tend à "arrondir" les angles des particules et donc à améliorer leur écoulement les unes par rapport aux autres. Le deuxième phénomène serait la création d'un très léger enrobage des particules de talc par les extrémités de ces feuillets qui sont cassés pendant le traitement et qui viendraient se fixer à la surface des particules mères par des forces de Van der Waals (figure 5.30). Cet enrobage des particules mères de talc par des fines peut s'observer sur les images MEB de la figure 5.31 : après 60 min de traitement au Cyclomix®, nous distinguons plus de particules fines de fixées à la surface des particules de talc. Ce léger enrobage pourrait expliquer la diminution de l'angle de contact dans le cas du traitement au Cyclomix® entre 0 et 30 min vue précédemment (tableau 5.13). En effet, après compression de la poudre, la surface exposée à la goutte est majoritairement la surface basale des particules de talc. Après traitement, cette surface basale est recouverte d'un plus grand nombre de particules "fines" dont la surface latérale hydrophile est non négligeable par rapport à leur surface totale, ce serait alors cette quantité de surface latérale hydrophile qui tenderait à diminuer l'angle de contact statique mesuré en goutte posée.

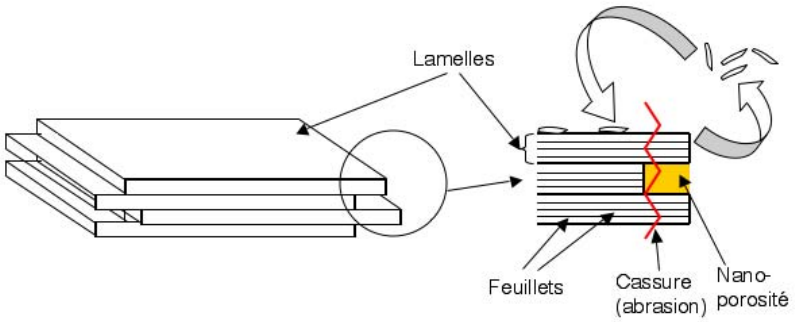

Figure 5.30 – *Abrasion des extrémités des lamelles du talc, diminution de la nano-porosité*

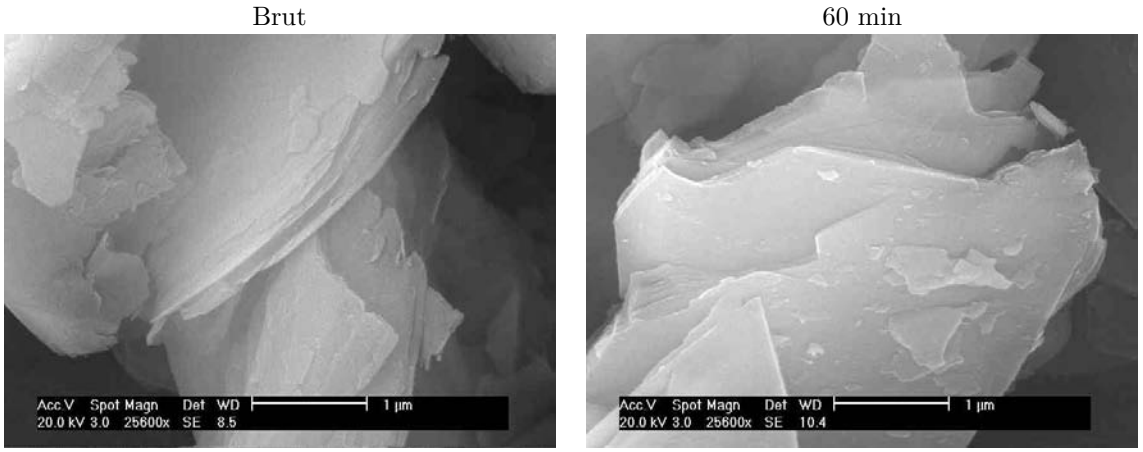

Figure 5.31 – *Images MEB du talc F3 brut et après 60 min de traitement au Cyclomix®*

Ces très fines particules de talc se plaçant entre les particules mères, elles diminuent les forces de cohésion entre celles-ci entraînant une amélioration de la coulabilité [Yang et al., 2005]. Afin de compléter ces résultats, les mêmes échantillons ont été étudiés au rhéomètre à poudre Freeman Technology (FT4). Cet outil permet une étude comparative entre les différents échantillons. Le graphique de gauche sur la figure 5.32 représente l'étude rhéologique complète et le graphique de droite est un zoom sur la phase de conditionnement décrite dans le paragraphe 4.1.6.3. Cette phase sera exploitée ici. Un premier point important à noter est que toutes les courbes se placent les unes au-dessus des autres dans l'ordre du temps de passage au Cyclomix®. Les résultats des paramètres associés à ce graphique sont répertoriées dans le tableau 5.17. La signification de ces paramètres est dans le chapitre 4.1.6.3.

$t_{procédé}$	SI	BFE (mJ)	BD (g/mL)	FRI
0	2,25	16,2	0,243	3,76
1	2,21	19,4	0,273	3,52
2	1,56	23,8	0,299	3,62
5	1,77	25,2	0,298	3,55
10	1,85	26,6	0,297	3,73
30	1,64	30,4	0,312	3,31
60	1,60	34,1	0,320	3,27

Tableau 5.17 – *Caractéristiques selon les tests standards FT4 : influence du temps de passage au Cyclomix® sur la rhéologie du talc F3*

D'après ces résultats, on peut remarquer dans un premier temps que l'indice BFE (Basic Flowability Energy) est croissant avec l'augmentation du temps de broyage ce qui s'explique sûrement par une densification de la poudre comme le suggère les valeurs de BD (Bulk Density) mesurées au rhéomètre et ce qui est confirmé par les valeurs de densités aérée et tassée mesurées au voluménomètre. Plus concrètement, malgré l'augmentation du BFE avec le temps de broyage, on ne peut pas dire que la poudre gagne en cohésion mais cela s'interpréterait plutôt par l'augmentation de la présence de fines non détectées en granulométrie, tout en réduisant la proportion d'agglomérats, ce qui entraîne une densification et non une augmentation de

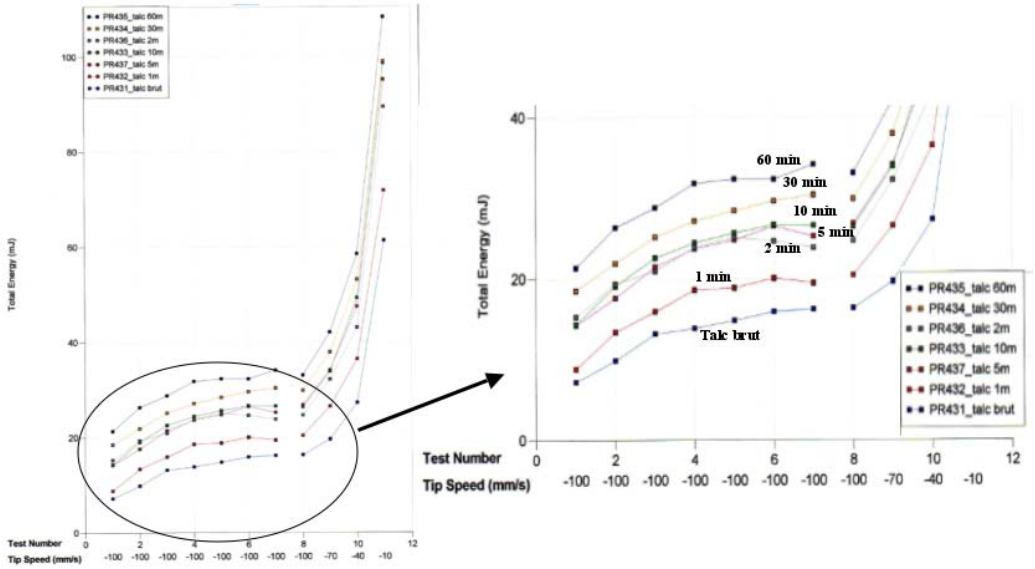

Figure 5.32 – *Résultats du rhéomètre à poudre FT4 : influence du temps de passage au Cyclomix® sur la rhéologie du talc F3*

la cohésion. En pratique, une réelle prise de cohésion apporterait une différence bien plus marquée sur le BFE, le multipliant par 5 voire plus. Une autre remarque importante concerne la stabilité des tests 1 à 7 (qui sont identiques), plus le temps de traitement augmente plus l'échantillon gagne en stabilité puisque la valeur de SI (Stability Index) se rapproche de 1. Cela pourrait s'expliquer par la présence assez importante d'agglomérats dans le talc brut et par le fait que leur proportion diminue ou que leur cohésion diminue avec le temps de traitement. Cela est en accord avec la création d'un "enrobage" des particules de talc mères par des fines qui conduirait à une diminution de la cohésion des agglomérats. Pour finir, les quatre derniers tests (de 8 à 11) où la vitesse de pénétration est décroissante, nous constatons des variations pour tous les échantillons sans réelle cohérence, avec des valeurs de FRI (Flow Rate Index) autour de 3,5. Cette série de tests n'est donc pas discriminante pour les différents échantillons analysés.

L'amélioration de la coulabilité est en revanche plus difficile à observer avec des mesures d'angles de talus. Comme la coulabilité augmente, l'angle de talus devrait diminuer. Or, nous observons sur le talc $F3$ une augmentation de cet angle de talus (tableau 5.18).

$t_{procédé}$	angle de talus (°)	écart-type
0	48,3	1,5
1	52,7	1,4
10	53,7	2,0
60	58,8	0,41

Tableau 5.18 – *Influence du temps de passage au Cyclomix® sur l'angle de talus du talc F3*

Cependant, l'angle de talus reste une mesure qui peut être difficile à appréhender. Dans ce cas précis, on n'obtient pas un angle unique (cf figure 4.6) pour tous les échantillons. Dès

la première minute de passage au Cyclomix®, on observe la formation d'un petit sommet de poudre entraînant la mesure de deux angles et c'est la moyenne de ces deux angles qui devient supérieure à l'angle initial obtenu pour le talc $F3$ brut (cf figure 4.6). Ce sommet est petit et il semble peu résistant et si il s'écoulait, l'angle unique obtenu diminuerait avec le temps de traitement.

5.3.3.2 Talc enrobé avec 3 % de silice hydrophobe

De la même façon que pour le talc traité seul au Cyclomix® et au BBP, l'influence du temps d'enrobage de talc avec 3 % de silice hydrophobe a été étudié. La figure 5.33 représente les cinétiques de dispersion des talcs obtenus pour chacun des appareils d'enrobage.

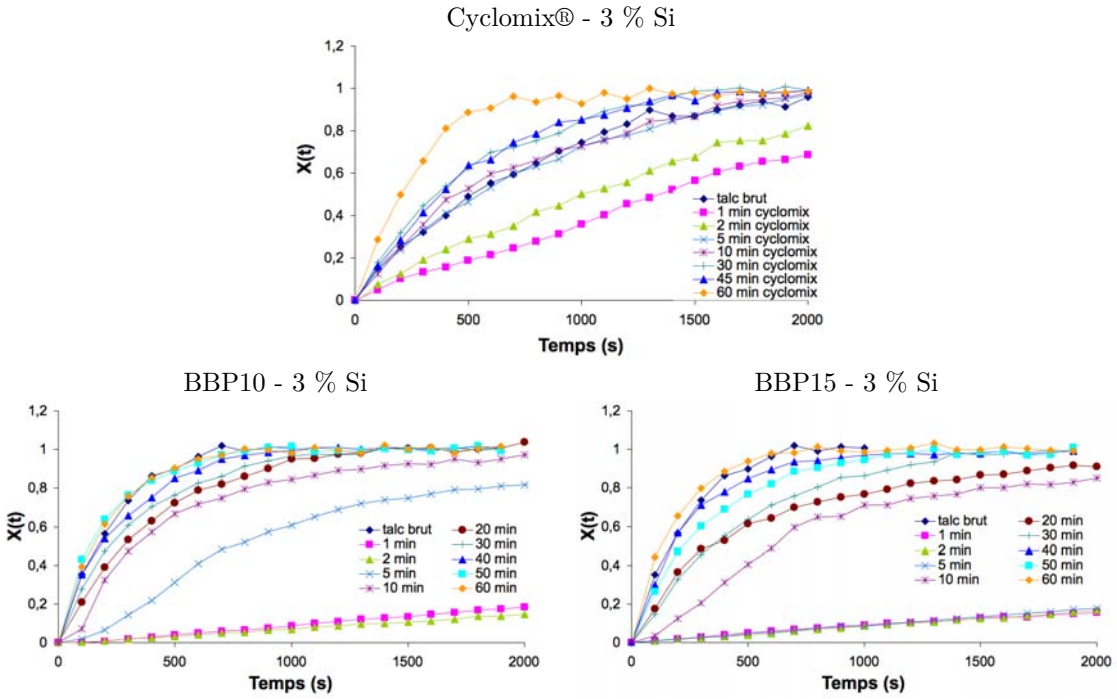

Figure 5.33 – *Influence du temps de traitement (3 % Si) sur les cinétiques de dispersion des particules de talc F2 (Cyclomix®) et J (BBP10 et BBP15)*

Sur cette figure, on remarque tout d'abord une cohérence des résultats, à savoir que quel soit l'appareil d'enrobage utilisé, les cinétiques de dispersion se placent dans le même ordre : plus le temps d'enrobage augmente, plus la vitesse de dispersion augmente. Pour les temps très courts, à savoir 1 et 2 min dans le cas du Cyclomix® et du BBP10 et 1, 2 et 5 min dans le cas du BBP15, on observe une très mauvaise dispersion par rapport aux temps d'enrobage supérieurs. Pour ces courtes durées d'enrobage, le taux de dispersion au bout de 2000 secondes est aux alentours de 70 % dans le cas du Cyclomix® et il atteint à peine 20 % de particules dispersées dans le cas du BBP (BBP10 et BBP15). Ensuite, il semble exister une durée d'enrobage "seuil" à partir de laquelle la dispersion est considérablement améliorée. Cela s'observe particulièrement dans le cas du BBP : si on prend le cas du BBP10, cette durée se situe entre 2 et 5 min et entre 5 et 10 min dans le cas du BBP15. En-dessous de cette durée

d'enrobage, les cinétiques semblent quasiment identiques puisqu'elles se superposent. Lorsque cette durée d'enrobage est dépassée, on observe une augmentation considérable de la vitesse de dispersion. Dans le cas du Cyclomix®, même si les courbes représentant les cinétiques pour les très faibles durées d'enrobage (1 et 2 min) semblent se détacher des autres courbes, on peut cependant noter que les forces de cisaillement mises en jeu au niveau du Cyclomix® semblent avoir plus d'effets que les forces d'impact du BBP. Ce résultat a déjà été observé dans le cas du travail d'adhésion : W_a augmente plus facilement avec l'augmentation du temps d'enrobage dans le cas du Cyclomix® que dans le cas du BBP (cf. figure 5.23).

Quoiqu'il en soit, il semble clair que l'amélioration de la vitesse de dispersion, lorsque le temps d'enrobage en présence de 3 % de silice hydrophobe augmente, est principalement due à l'augmentation du travail d'adhésion. Dans un premier temps, l'étude de l'enrobage en microscopie électronique à balayage peut aider à comprendre l'évolution du travail d'adhésion et de la dispersibilité des particules. La figure 5.34 représente l'enrobage au BBP10 après 1 min et 30 min d'enrobage.

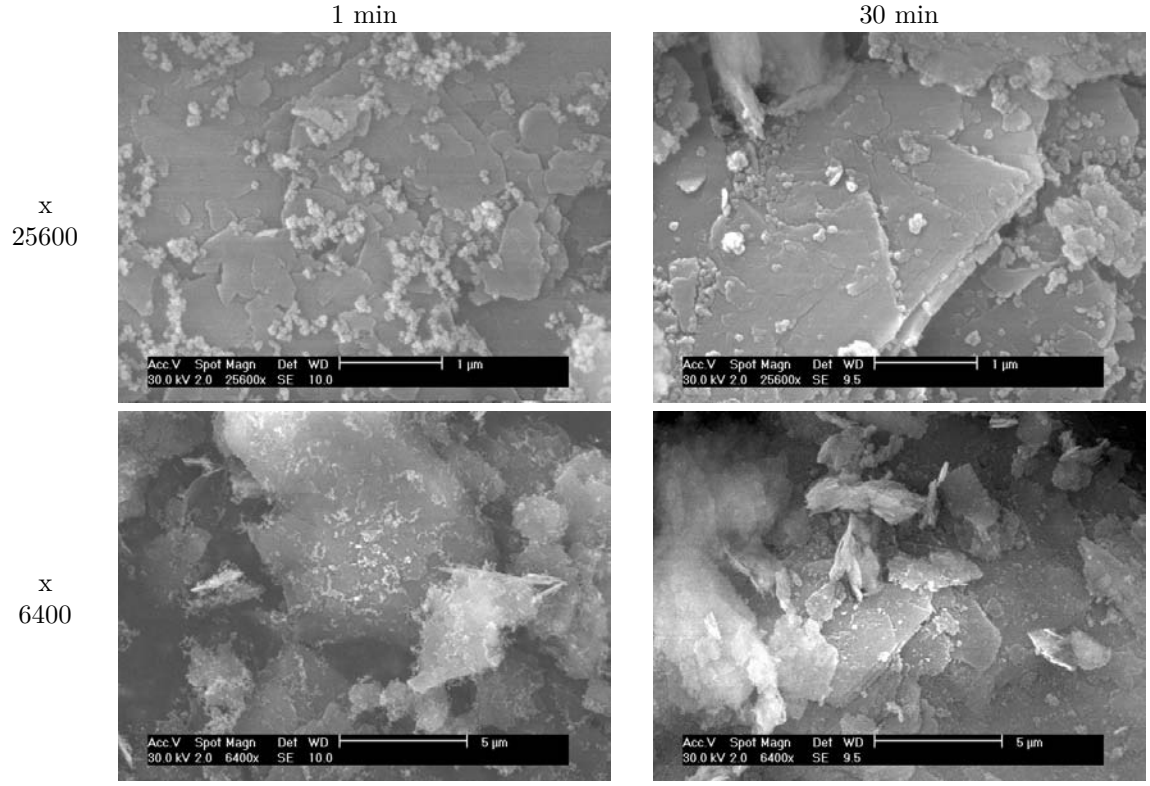

Figure 5.34 – *BBP10 : Influence du temps de passage (1 min et 30 min) sur la morphologie des particules de talc J enrobées avec 3 % de silice hydrophobe, observées au MEB*

Après 1 min d'enrobage, la silice hydrophobe est répartie de façon homogène à la surface du talc, cependant sa structure est assez "lâche". Si on regarde le grossissement x 6400 de la figure 5.34, de nombreuses particules d'Aérosil® R972 semblent détachées de la particule de talc qu'elles enrobent et elles ont une structure en forme de chaînes proche de l'Aérosil® R972 brute. Certaines particules de silice hydrophobes sont donc fixées à la surface du talc et elles

retiennent d'autres particules de silice hydrophobe par des forces de cohésion silice hydrophobe-silice hydrophobe. Lorsque le temps d'enrobage augmente, les particules de silice hydrophobe présentes à la surface du talc s'agglomèrent entre elles formant un enrobage homogène et discret d'agglomérats compacts de silice à la surface du talc pour les temps d'enrobage élevé. Les agglomérats adhèrent plus fortement au talc aboutissant à une nano-rugosité moins élevée, nano-rugosité qui pourrait expliquer la très faible dispersion de particules pour les temps très courts. En effet, si on considère une particule de talc enrobée durant un temps très court, lorsque celle-ci sera à la surface de l'eau ce seront les particules de silice hydrophobes qui sont les plus détachées du talc qui seront en contact avec l'eau. Cela confère à la particule de talc une rugosité nanométrique bien plus élevée que pour les particules enrobées pour des temps plus longs (figure 5.35). Cette nano-rugosité pouvant s'apparenter à un effet lotus, elle entraîne une très forte hydrophobie ralentissant considérablement la dispersion des particules.

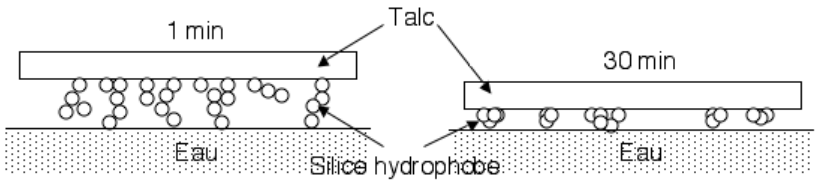

Figure 5.35 – *Agglomération de la silice hydrophobe avec le temps d'enrobage*

A cette diminution de rugosité nanométrique avec le temps d'enrobage s'ajoute la diminution de surface de silice hydrophobe exposée à la surface de l'eau due à l'agglomération des particules. Cette observation est bien visible sur les images au microscope des échantillons enrobés au Cyclomix® (images des comprimés de la figure 5.36) : après 60 min d'enrobage l'agglomération des particules de silice hydrophobe donne l'impression que la quantité de silice à la surface du talc est plus faible qu'après 1 min d'enrobage. Rappelons que quelle que soit la durée d'enrobage, en fin d'expérimentation, tout le contenu de l'échantillon est récupéré et il ne reste pas de poudre (notamment pas de silice hydrophobe) sur les parois du Cyclomix® ou des jarres du BBP.

En plus de l'agglomération, un autre phénomène peut également expliquer la diminution de surface de silice hydrophobe exposée à la surface du talc. Il s'agit de l'insertion de la silice hydrophobe dans les interstices du talc notamment dans les espaces entre deux lamelles de talc (figure 5.37). Cette hypothèse sera complétée par les résultats obtenus en chromatographie gazeuse inverse (chapitre 6.2).

En conclusion de ce chapitre, on peut considérer qu'en présence de 3 % de silice hydrophobe les particules de talc subissent les mêmes changements en fonction du temps de traitement qu'en l'absence de silice, à savoir la diminution de la nano-porosité (renforcée par la présence de silice hydrophobe dans les interstices du talc) et la diminution de la cohésivité des particules. Cela pourrait expliquer le fait que dans le cas du Cyclomix® lorsque le talc est enrobé pendant plus de 10 min avec 3 % de silice hydrophobe, il se disperse mieux que le talc brut (cf. figure 5.33). On peut en effet considérer que l'effet hydrophobe de l'Aérosil® R972 à la surface du talc est "compensé" par la diminution de la flottabilité et de la cohésivité apportée par les modifications de la morphologie du talc. Dans le cas du BBP, un autre paramètre entre en jeu il s'agit du broyage du talc qui fait qu'à ces effets d'hydrophobicité, de flottabilité et de cohésivité s'ajoute la réduction de taille des particules qui diminue leur dispersibilité. Ainsi

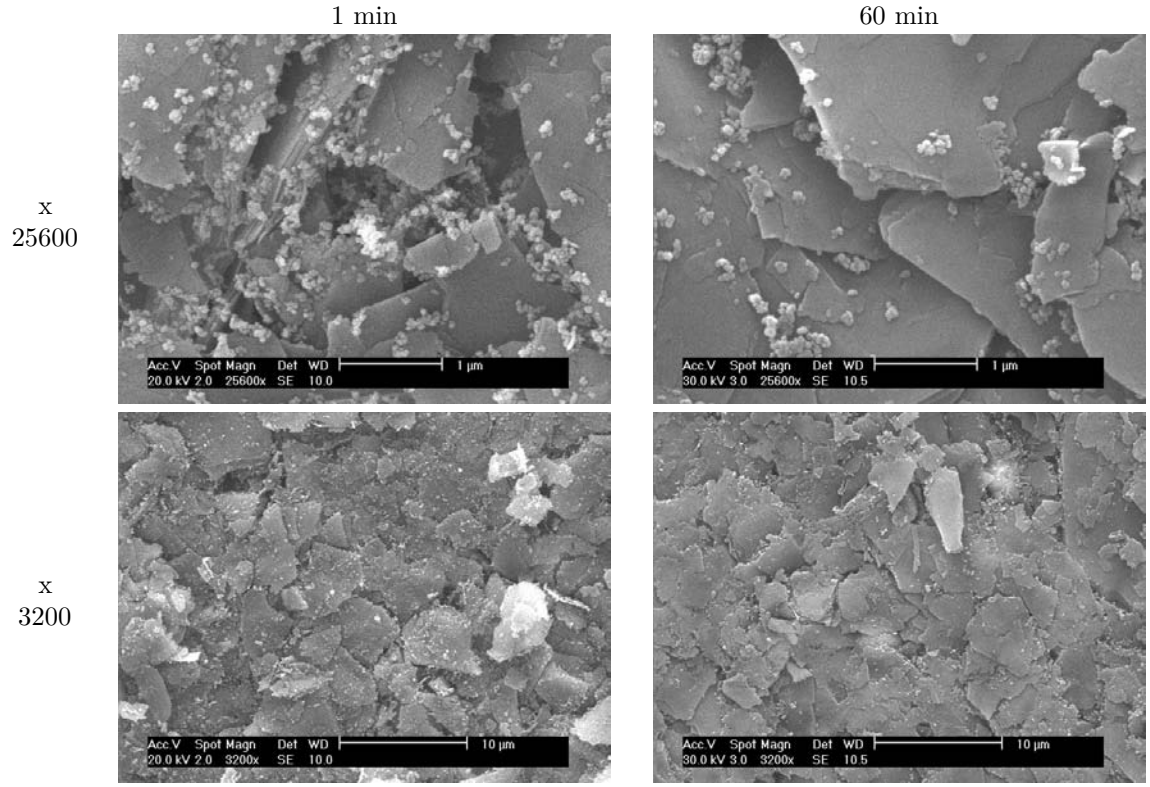

Figure 5.36 – *Cyclomix® : Influence du temps de passage (1 min et 60 min) sur la morphologie des particules de talc F2 enrobées avec 3 % de silice hydrophobe, observées au MEB (images des comprimés)*

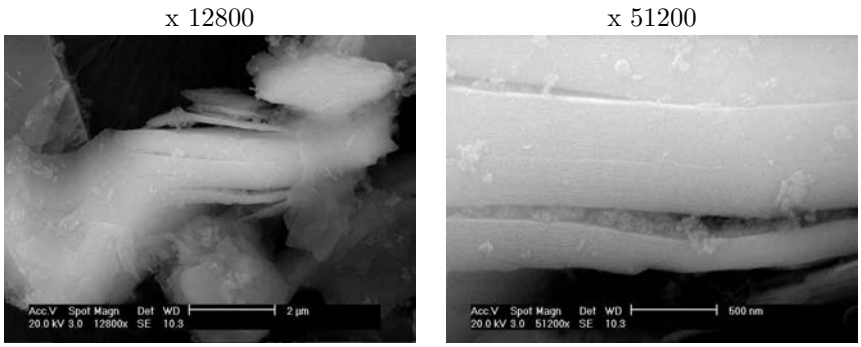

Figure 5.37 – *Insertion de la silice hydrophobe dans les interstices des particules de talc*

avec le BBP, même après 60 min d'enrobage en présence de 3 % de silice hydrophobe, la dispersibilité n'est pas meilleure que celle du même talc brut (les courbes se superposent).

Le graphique $S_x/S_0 = f(W_a)$ peut être complété avec les résultats de l'influence du temps avec 3 % de silice hydrophobe en prenant toujours comme pente de référence S_0 la pente à l'origine de la cinétique du talc non enrobé (0 % de silice) traité durant le même temps. Par exemple pour le talc enrobé de 3 % de silice avec le BBP10 durant 5 min, S_0 correspond à la pente de la cinétique du talc traité durant 5 min au BBP10 sans silice. Cela aboutit au graphique 5.38

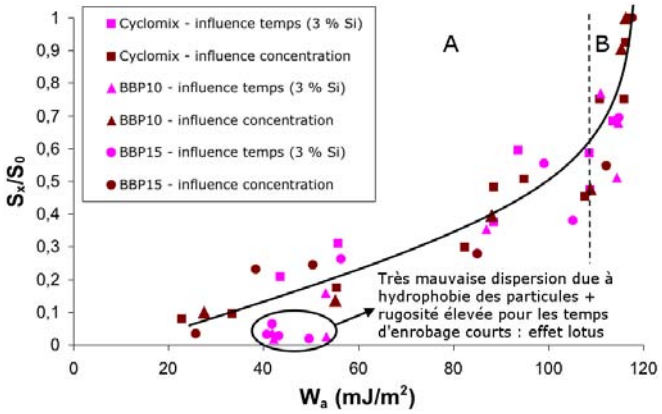

Figure 5.38 – *Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion pour l'influence de la concentration en silice et l'influence du temps d'enrobage pour 3 % de silice avec chacun des procédés utilisés*

En premier lieu sur ce graphique, on remarque des points dont le rapport S_x/S_0 est très faible par rapport au travail d'adhésion (entre 40 et 55 mJ/m^2). Ce sont les points correspondant aux temps d'enrobage très courts (entre 1 et 5 min) amenant une forte rugosité due à la silice hydrophobe "détachée" des particules de talc entraînant un effet lotus et donc une très mauvaise dispersion. Ensuite, le nuage de points laisse apparaître une première zone A pour laquelle le rapport S_x/S_0 semble augmenter linéairement jusqu'à atteindre un travail d'adhésion seuil (environ 110 mJ/m^2). Ensuite, dans la zone B (110 et 120 mJ/m^2), de très faibles changements du travail d'adhésion entraîne d'importantes modifications du rapport S_x/S_0.

D'autres paramètres tels que la nano-porosité, la densité apparente et la cohésion peuvent entrer en jeu pour modifier la vitesse de dispersion, paramètres mis en évidence par l'influence du temps de traitement sur le rapport S_x/S_0 en l'absence de silice (figure 5.39).

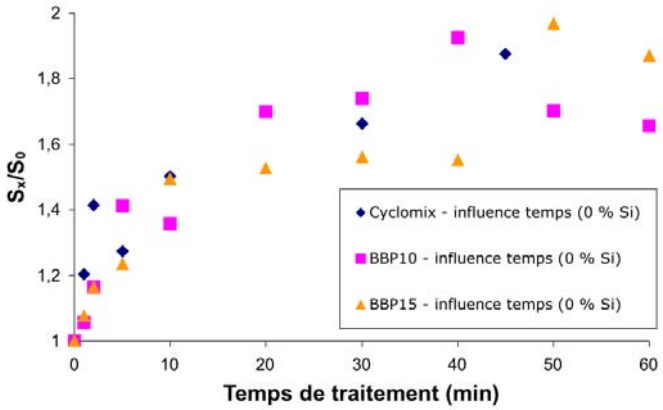

Figure 5.39 – *Variations de S_x/S_0 en fonction du temps de traitement pour 0 % de silice avec chacun des procédés utilisés*

L'une des mesures qui prend en compte ces paramètres de densité et de cohésion de la poudre c'est la valeur du BFE (Basic Flowability Energy) mesurée au rhéomètre FT4 qui correspond à l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement la poudre à une vitesse donnée. Donc lorsque le travail d'adhésion stagne entre 110 mJ/m^2 et 115 mJ/m^2, c'est la morphologie de la poudre (modifiant sa densité et sa cohésion) que l'on peut caractériser par les mesures de BFE, qui régit la vitesse de dispersion des particules et donc le rapport S_x/S_0 (figure 5.40).

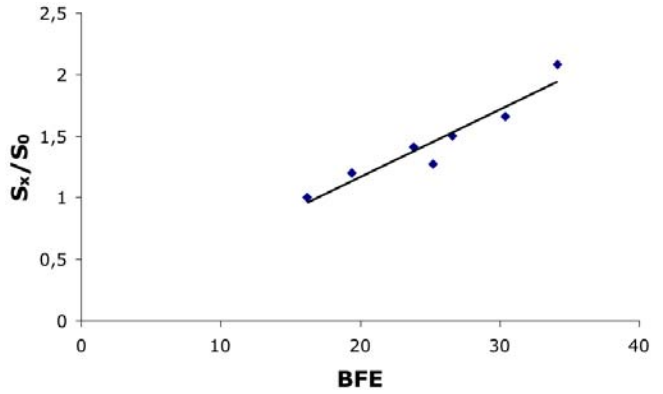

Figure 5.40 – *Variations de S_x/S_0 en fonction du BFE du talc traité au Cyclomix® à différents temps*

Afin d'apporter de nouveaux éléments, le chapitre suivant traitera des études effectuées en CGI afin d'étudier les phénomènes d'adsorption / désorption de sondes ainsi que des mesures de composantes polaires et dispersives par goutte posée. Une étude préliminaire en DVS sera également étudiée.

5.4 Conclusion

Les deux appareils utilisés (Cyclomix® et BBP) pour l'enrobage permettent d'obtenir le même type d'enrobage : un enrobage discret et uniforme de petits agglomérats ($D_{50} \simeq$ 175 nm) d'Aérosil® R972 à la surface des particules de talc. Le traitement au Cyclomix® n'entraîne pas de modification de la taille des particules de talc ni de leur surface spécifique ou de leur masse volumique. En revanche, les études granulométriques en voie sèche (3,5 bars) révèlent que le traitement au BBP entraîne une réduction de la taille des particules. La taille chute de 22 μm à 6 μm dès la première minute de traitement puis d'environ 6 μm à environ 4 μm entre 1 min et 60 min de traitement. Cette diminution de taille des particules a pour conséquence une augmentation de la surface spécifique de la poudre. Ces modifications sont similaires dans le cas du BBP10 et du BBP15.

Le premier paramètre étudié a été l'influence de la concentration en Aérosil® R972 sur la mouillabilité des particules et leur dispersibilité dans l'eau. Les éventuelles modifications de taille ou de surface spécifique n'ont pas d'effet puisque les échantillons enrobés avec différentes concentrations de silice hydrophobe sont comparés à un échantillon non enrobé mais traité dans les mêmes conditions (2240 rpm / 10 min pour le Cyclomix® et 200 rpm / 30 min pour le BBP). L'augmentation du caractère hydrophobe des particules lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente a d'abord été mise en évidence par la méthode de Stevens qui confirme que la tension de surface du liquide doit diminuer pour mouiller spontanément les particules. L'angle de contact dynamique mesuré en montée capillaire avec l'eau augmente de 83,9° à 88,9° lorsque la concentration en Aérosil® R972 augmente de 0 % à 2 %. Pour les concentrations supérieures, la montée capillaire n'a pas lieu traduisant un angle de contact dynamique supérieur à 90°. L'angle de contact statique, mesuré par la méthode de la goutte d'eau posée sur comprimé, augmente d'environ 53° pour 0 % de silice à environ 130° pour 10 % de silice, valeur proche des 140° obtenus pour l'Aérosil® R972 pure. Cela traduit un recouvrement presque total du talc par la silice pour une concentration de 10 %. Ces mesures sont équivalentes à une diminution de travail d'adhésion de 115 mJ/m^2 à 25 mJ/m^2. Cette chute du travail d'adhésion a pour conséquence de diminuer la vitesse de dispersion des particules, caractérisée par la pente à l'origine des courbes représentant les cinétiques de dispersion S_x pour une concentration x en silice hydrophobe. Afin de comparer les résultats obtenus, tout en s'affranchissant de l'influence du procédé d'enrobage utilisé, S_x/S_0 a été tracé en fonction du travail d'adhésion W_a. La pente à l'origine S_0 est celle obtenue à partir de la cinétique du talc (F ou J) non enrobé mais traité avec l'un des appareils (Cyclomix®, BBP10 ou BBP15). Ainsi, les courbes $S_x/S_0 = f(W_a)$ laissent apparaître deux zones distinctes : une zone de travaux d'adhésion entre 20 et 105 mJ/m^{-2} pour laquelle une variation de W_a fait peu varier le rapport S_x/S_0 et une zone entre 105 et 120 mJ/m^{-2} pour laquelle ce rapport est beaucoup plus sensible à W_a.

Le temps de traitement du talc seul a également été étudié (entre 0 min et 60 min). Dans le cas du Cyclomix®, comme évoqué précédemment, les paramètres physiques tels que taille des particules, masse volumique et surface spécifique ne sont pas modifiés. Le travail d'adhésion, quant à lui subit une légère augmentation de 108 à 115 mJ/m^2 entre un temps de traitement de 0 à 30 min. Or, cette légère augmentation du travail d'adhésion a lieu dans la zone pour laquelle le rapport S_x/S_0 est très sensible à W_a. Cela peut donc expliquer en partie l'augmentation de la vitesse de dispersion entre 0 et 30 min de Cyclomix®. Cependant, entre 30 et 60 min de traitement au Cyclomix® et quelle que soit la durée de traitement

au BBP (10 ou 15), les modifications de W_a semblent négligeables. Pourtant, la vitesse de dispersion augmente tout de même. Un autre paramètre, étudié par Zbik [Zbik et Smart, 2002] [Zbik et Smart, 2005], semble être la cause de cette augmentation de la vitesse de dispersion. Il s'agit de la diminution de la nano-porosité due à l'abrasion de l'extrémité des feuillets de talc au niveau des surfaces latérales renfermant ces nano-pores. Les extrémités de talc abrasées peuvent se fixer à la surface des particules de talc mères diminuant ainsi la cohésion des particules, ces résultats étant confirmés par une étude au rhéomètre à poudre Freeman FT4. La diminution de la nano-porosité et l'amélioration de la coulabilité des particules sont également visibles par l'augmentation des densités aérée et tassée. Cette modification de morphologie des particules serait la cause d'une flottabilité réduite et d'une meilleure coulabilité et donc de l'amélioration de la dispersibilité des particules dans l'eau. Dans le cas du BBP, les résultats sont quelque peu différents puisqu'à l'abrasion de l'extrémité des feuillets s'ajoute la réduction de taille des particules. Quoi qu'il en soit, le résultat final est le même à savoir une amélioration de la dispersion des particules dans l'eau lorsque le temps de traitement augmente.

Enfin, le temps d'enrobage avec 3 % d'Aérosil® R972 a été étudié entre 1 min et 60 min d'enrobage. Pour les temps très courts (entre 1 min et 5 min), une dispersion quasiment nulle est obtenue dans le cas du BBP supposant un effet superhydrophobe dû à l'absence d'agglomération des particules de silice hydrophobe. Cette silice se trouve alors sous forme d'une structure lâche (figure 5.35) produisant une forte rugosité et pouvant créer un effet lotus d'où la très faible dispersibilité. Cet effet est beaucoup moins prononcé pour les temps courts (1 min et 2 min) dans le cas du Cyclomix® laissant penser que les forces de cisaillement favorisent l'agglomération des particules de silice par rapport aux forces d'impact. Ensuite, lorsque le temps d'enrobage augmente, la vitesse de dispersion augmente dépassant même celle du talc brut dans le cas du Cyclomix®. Les modifications de morphologie vues précédemment peuvent être la cause de cette augmentation, notamment la diminution de la nano-porosité par abrasion de l'extrémité des feuillets mais également par insertion de silice hydrophobe entre les feuillets. De plus, résultat plutôt inattendu, le travail d'adhésion des particules enrobées (3 % Si) après 60 min retrouve la valeur du travail d'adhésion d'un talc brut, quel que soit l'appareil utilisé (figure 5.23). Une certaine dégradation de la silice hydrophobe provoquée par le temps de traitement pourrait être à l'origine de ce résultat.

Afin de comprendre plus précisément les effets qu'entraînent au niveau de la surface les modifications évoquées dans ce chapitre 5 (concentration de silice hydrophobe, temps de traitement sans silice et temps d'enrobage avec 3 % de silice), une étude sur le talc $J15$ a été réalisée en chromatographie gazeuse inverse (CGI) et en goutte posée avec deux liquides, dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Etude par CGI, goutte posée et DVS

6.1 Etude du talc J et de l'Aérosil® R972 bruts

6.1.1 Le talc J brut

6.1.1.1 La CGI-DI

Tout d'abord, afin de se rendre compte de la reproductibilité des résultats, plusieurs analyses ont été réalisées sur le même talc J brut. Trois colonnes différentes de ce talc ont été analysées avec trois injections de sonde successives par colonne. Les résultats obtenus sur ce talc J brut en terme de composante dispersive γ_S^d, d'indice de morphologie $I_M(\chi_T)$ et de composante spécifique de l'enthalpie d'adsorption ΔG_a^{sp} sont présentés dans le tableau 6.1. Ces paramètres sont présentés dans le chapitre 1.3.4.1.

	γ_S^d (mJ/m^2)	$I_M(\chi_T)$		ΔG_a^{sp} (kJ/mol)
Sondes	C_5 - C_6 - C_7	2,3,4 TMP	Cyclo 7	$CHCl_3$
Moyenne	164,0	0,54	0,16	13,90
Ecart-Type	±2,0	±0,01	±0,01	±0,11

Tableau 6.1 – *Analyses en CGI-DI du talc J brut à 70°C*

Les sondes indiquées dans ce tableau sont les suivantes : une série d'alcanes linéaires (C_5 - C_6 - C_7), une sonde ramifiée (2,3,4 triméthylpentane [2,3,4 TMP]), une sonde cyclique (cycloheptane [Cyclo 7]) et une sonde acide (chloroforme [$CHCl_3$]). Les mesures sont reproductibles, l'erreur pouvant être attribuée à l'hétérogénéité du solide. En effet, le talc étant un solide naturel et la poudre étant obtenu par broyage, sa composition peut varier légèrement entre différents prélèvements. Une part d'erreur, bien plus faible, peut également être due à l'injection des sondes et au traitement du signal. Grâce à l'écart-type pour chacune des mesures, il sera aisé d'interpréter la significativité des résultats. Dans ce tableau 6.1, les sondes basiques et amphotères n'apparaissent pas. En effet quelle que soit la sonde basique ou amphotère utilisée (1,4-dioxane, tetrahydrofurane [THF] ou éthanol), aucun pic témoignant de la sortie de la sonde n'est détecté, même après plusieurs heures d'analyse. Il est alors impossible de déterminer les composantes d'acidité K_A et K_B du talc comme indiqué dans le

paragraphe 1.3.4.1. Cependant, l'absence de pics chromatographiques avec les sondes basiques indique une forte interaction entre le talc et ces sondes, ce qui témoigne de la prédominance énergétique des surfaces latérales des particules de talc, bien que minoritaires en nombre. En effet, comme indiqué dans le paragraphe 3.2.1.3, les surfaces latérales contiennent des groupements silanols acides capables d'interagir fortement avec les sondes basiques telles que le dioxane ou le THF ou encore d'établir des liaisons Hydrogène avec les sondes alcools telles que l'éthanol.

La valeur élevée de la composante dispersive de l'énergie de surface (160 mJ/m^2) est une valeur classique pour le talc [Michot, 1990]. Cette valeur est caractéristique des solides lamellaires. En effet, comme indiqué sur la figure 6.1 les alcanes linéaires s'introduisent entre les feuillets du talc, ils sont alors en interaction avec la surface basale de deux feuillets et sont davantage retenus par des particules lamellaires comme le talc.

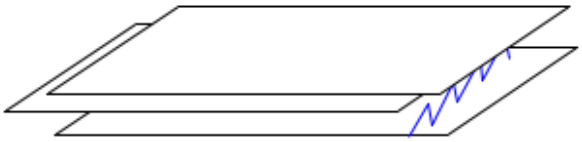

Figure 6.1 – *Insertion d'un alcane linéaire entre deux feuillets de talc*

La structure lamellaire du talc explique également les indices de morphologie inférieurs à 1. Pour rappel, quand l'indice de morphologie est faible devant 1, il témoigne d'une discrimination par la surface entre les sondes alcanes linéaires et les sondes cycliques ou ramifiées, résultant d'une rugosité de surface. Ainsi, les résultats obtenus pour le talc brut révèlent un phénomène d'exclusion de taille par la surface du talc : les sites d'insertion accessibles aux alcanes linéaires, notamment les espaces libres entre feuillets, ne le sont pas aux sondes ramifiées ou cycliques plus encombrantes. De plus, l'indice de morphologie obtenu avec la sonde cyclique est plus faible que celui avec la sonde ramifiée, cette différence ayant déjà été observée sur d'autres solides comme des argiles [Boudriche et al., 2010]. Cela témoigne d'une accessibilité à la rugosité de surface plus limitée avec la sonde cyclique qu'avec la sonde ramifiée ce qui peut s'expliquer par la différence d'encombrement stérique des deux sondes : la sonde ramifiée a un comportement plus proche des alcanes linéaires.

Enfin, la composante spécifique de l'enthalpie d'adsorption, ΔG_a^{sp}, a été mesurée avec le chloroforme, une sonde acide. Cette composante est donc une mesure du caractère basique de la surface du talc. Elle sera utilisée par la suite pour observer l'influence des temps de traitement ou des concentrations en silice hydrophobe.

6.1.1.2 La CGI-CF

Isothermes et surfaces spécifiques La figure 6.2 représente les isothermes de désorption obtenues par la méthode de l'élution du point caractéristique (ECP) en CGI-CF avec les sondes organiques. Ces isothermes permettent d'avoir une idée de la quantité d'isopropanol désorbé ou adsorbé réversiblement pour une pression partielle de vapeur donnée.

L'analyse de ces isothermes permet de calculer la surface spécifique par la méthode BET (ainsi que l'indice d'irréversibilité I_{irr}) que l'on peut comparer avec les résultats obtenus avec le diazote (tableau 6.2).

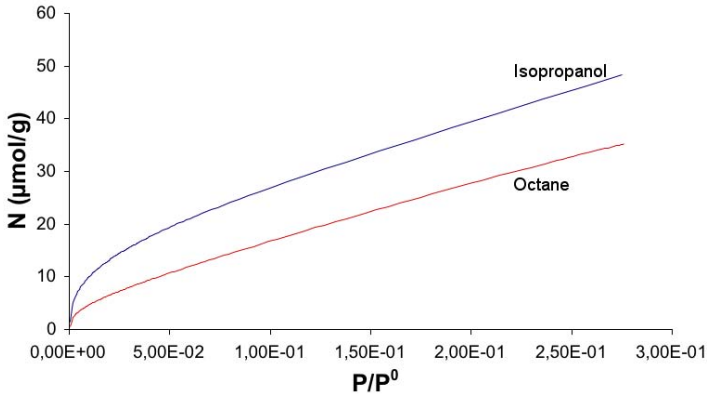

Figure 6.2 – *Isothermes obtenues avec le talc J brut*

	Surface spécifique (m^2/g)	Constante BET	I_{irr}
Diazote	7,9 ± 0,1	494	
Isopropanol	8,0 ± 0,1	12	25,0 ± 0,4
Octane	13,8 ± 0,0	7	5,6 ± 0,5

Tableau 6.2 – *Surfaces spécifiques du talc J brut mesurés avec le diazote (ASAP 2010) et avec l'isopropanol et l'octane en CGI-CF (35°)*

L'octane conduit à une surface spécifique plus élevée que l'isopropanol. Cependant, l'indice d'irréversibilité plus élevé avec l'isopropanol qu'avec l'octane indique une part d'adsorption irréversible plus importante avec la sonde alcool ce qui tend à diminuer la surface spécifique mesurée. En effet, en CGI, la quantité de sonde adsorbée irréversiblement (à la température d'analyse 35°C) à la surface du solide n'est pas prise en compte pour le calcul de la surface spécifique. Les surfaces obtenues avec les deux sondes organiques restent comparables à celle obtenue avec le diazote.

Hétérogénéité de surface Les FDRJ de la figure 6.3 représentent les fonction de distribution χ des sites d'énergie d'adsorption ε obtenues pour chacune des deux sondes octane et isopropanol. La FDRJ obtenue à partir de l'injection d'octane apparaît sous la forme d'un pic monomodal fortement dissymétrique vers les hautes énergies. Celle obtenue à partir de l'injection d'isopropanol sous forme bimodale, avec un pic principal et un pic moins intense également vers les hautes énergies.

Ces fonctions rendent compte de l'hétérogénéité de la surface du talc et notamment de sa lamellarité avec la présence de surfaces latérales et basales. En effet, le premier pic observable et le plus intense, à 17 kJ/mol pour l'isopropanol et 22 kJ/mol pour l'octane, est attribué aux surfaces basales. Comme attendu, celles-ci sont largement prédominantes en nombre mais moins énergétiques que les surfaces latérales, auxquelles est attribué le pic aux alentours de 37 kJ/mol pour l'isopropanol et l'épaulement vers les hautes énergies pour l'octane. Les deux sondes ne sont pas sensibles aux mêmes éléments de la surface. L'isopropanol est plutôt sensible à la fonctionnalité et donc à la chimie de surface, il est capable d'interagir avec la surface par le biais de ponts Hydrogène via sa fonction alcool. Les surfaces basales tout comme les surfaces latérales sont susceptibles de former ces liaisons Hydrogène. L'octane, lui, est apolaire, il est

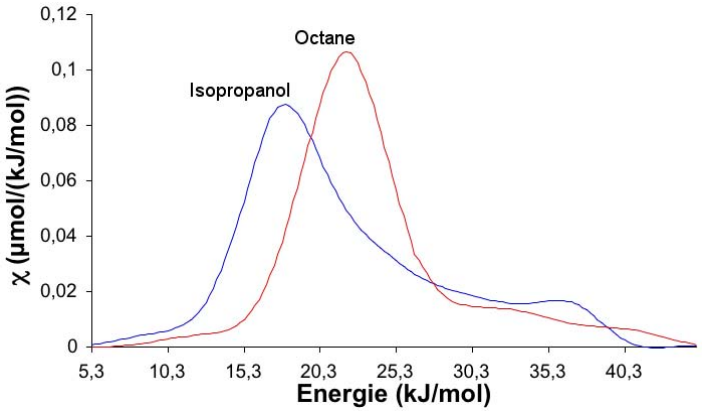

Figure 6.3 – *FDRJ obtenues avec le talc J brut*

plus sensible à la morphologie de la surface. Il est également capable de distinguer les surfaces basales, planes en terme de morphologie de la surface, des surfaces latérales présentant des défauts de structure notamment au niveau de la rupture des plans cristallins. A partir de ces FDRJ, un indice d'hétérogénéité I_h est calculé, permettant également de rendre compte de l'hétérogénéité énergétique de la surface. Ainsi, l'isopropanol a une vision très hétérogène (I_h = 33 %) de la surface du talc alors que l'octane a une vision plus homogène (I_h = 13 %). Ces différences sont également dues à la perception différente des sondes de la surface du talc.

6.1.1.3 La méthode de la goutte posée

La méthode de la goutte posée sur comprimé permet de déterminer l'angle de contact θ avec l'eau et le diiodométhane qui sont respectivement 53,8° ± 0,8 et 30,4° ± 2,5. Selon le modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, la résolution du système de deux équations obtenu permet d'accéder aux composantes polaire (γ_S^p) et dispersive (γ_S^d) du talc J brut : tableau 6.3.

	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Talc J	34,4 ± 1,0	22,6 ± 3,4	57,0 ± 4,4

Tableau 6.3 – *Composantes dispersive et polaire du talc J brut calculées par le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (méthode de la goutte posée)*

La valeur d'angle de contact avec l'eau (53,8°) se rapproche de la valeur obtenue dans certaines études [Schrader et Yariv, 1990] [Douillard et al., 2002] (annexe 6). Les valeurs d'énergies de surface sont de l'ordre de grandeur de celles obtenues par Schrader [Schrader et Yariv, 1990] (γ_S^d = 35,5 mJ/m^2 et γ_S^p = 12,2 mJ/m^2) avec cependant une composante polaire plus élevé dans le cas de notre talc J.

Nous ne pouvons cependant pas comparer la valeur de composante dispersive obtenue par goutte posée avec celle obtenue par CGI-DI (164 mJ/m^2). En effet, contrairement à la CGI-DI où la sonde s'adsorbe sur les sites les plus énergétiques en l'occurrence sur les surfaces latérales, dans le cas de la goutte posée, la sonde (eau) recouvre la totalité de la surface exposée à la goutte sans distinction de surface. Cela explique pourquoi dans le cas du talc, solide énergétiquement hétérogène, on obtient une énergie de surface moyenne dont la

composante dispersive est inférieure à celle obtenue en CGI-DI, et qui se rapproche plus de l'énergie des surfaces basales prépondérantes en surface.

6.1.2 L'Aérosil® R972 brute

6.1.2.1 La CGI-DI

Le tableau 6.4 présente les résultats de la composante dispersive et de l'indice de morphologie obtenus pour la silice hydrophobe brute. Cette silice nanométrique (ou "silice fumée") est une silice dont les groupements silanols ont été modifiés par réaction avec du diméthyldichlorosilane afin de la rendre hydrophobe. Certains auteurs [Kellou et al., 2008] [Ridaoui et al., 2008] ont étudié différentes fumées de silice ayant été silanisées, montrant ainsi que le taux de silanisation de la silice n'était pas celui attendu.

	γ_S^d (mJ/m^2) ± 0,2	$I_M(\chi_T)$ ± 0,1	
Sondes	C_9 - C_{10} - C_{11}	2,3,4 TMP	Cyclo 7
Aérosil® R972	32,8	0,99	0,78

Tableau 6.4 — *Analyses en CGI-DI de l'Aérosil® R972 à 70°C*

La composante dispersive de l'énergie de surface de l'Aérosil® R972 déterminée par CGI-DI est bien inférieure à celle du talc. Nous remarquons également que l'effet d'exclusion de taille des sondes ramifiée et cyclique est bien moindre qu'avec le talc. L'indice de morphologie de 0,99 avec la sonde [2,3,4 TMP] indique même une surface plane de l'Aérosil ® R972 à l'échelle de cette sonde ramifiée. A la température d'analyse du talc (70 °C), la valeur de ΔG_a^{sp} ne peut être calculée du fait de la sortie trop rapide de la sonde polaire utilisée (chloroforme). Nous pouvons cependant en déduire, que les interactions entre cette sonde et l'Aérosil ® R972 sont très faibles, la surface de la silice hydrophobe présente donc un très faible caractère basique mesuré par la sonde acide, preuve du greffage hydrophobe et de la disparition des fonctions silanols.

6.1.2.2 La CGI-CF

Isothermes et surfaces spécifiques Le tracé des isothermes de désorption est présenté sur la figure 6.4.

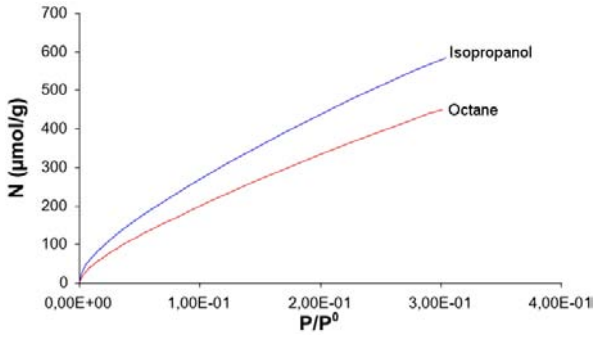

Figure 6.4 — *Isothermes obtenues avec l'Aérosil® R972 brute*

Le (tableau 6.5) présente les surfaces spécifiques calculées à partir des isothermes pour chacune des sondes utilisées.

	Surface spécifique (m^2/g)	Constante BET	I_{irr}
Diazote	109,9 ± 0,1	45	
Isopropanol	96,1 ± 2,1	8	0,6 ± 0,0
Octane	163,4 ± 4,2	7	0,2 ± 0,0

Tableau 6.5 – *Surfaces spécifiques de l'Aérosil® R972 brute mesurées avec le diazote (ASAP 2010) et avec l'isopropanol et l'octane en CGI-CF (35°)*

La valeur de surface spécifique très élevée déterminée par l'octane pourrait s'expliquer par une affinité très élevée entre cette sonde apolaire et le greffage diméthyldichlorosilane également apolaire de la silice, lui aussi apolaire. En effet, l'affinité d'une sonde pour une surface est d'autant plus élevée que leurs paramètres sont proches. La valeur obtenue avec l'isopropanol est beaucoup plus proche de celle obtenue avec le diazote. Quant aux indices d'irreversibilité, ils sont très faibles, preuve de l'absence de sites hautement énergétiques.

Hétérogénéité de surface Le tracé des FDRJ pour les deux sondes isopropanol et octane permet de voir que les sites d'adsorption à la surface de l'Aérosil® R972, bien qu'importants en nombre, sont peu énergétiques (figure 6.5). Les distributions sont monomodales et respectivement centrées sur 19 et 22 kJ/mol.

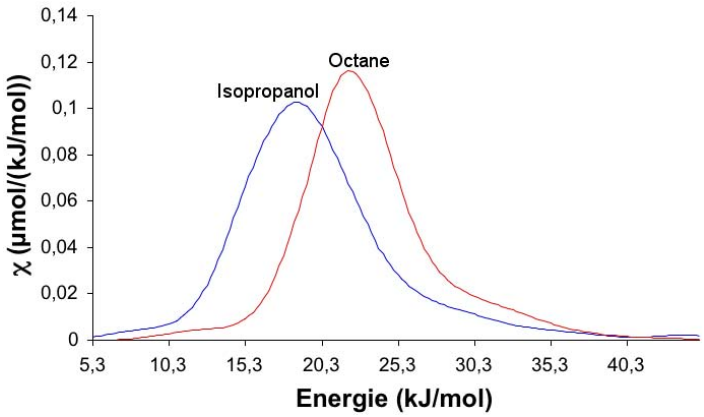

Figure 6.5 – *FDRJ obtenues avec l'Aérosil® R972*

Pour comparaison, une silice non hydrophobisée présente une FDRJ bimodale, un pic à faible énergie étant attribué aux fonctions siloxanes, Si-O-Si, et un deuxième pic à haute énergie, aux fonctions silanols [Khalfi, 1998]. Les FDRJ monomodales obtenues avec l'Aérosil® R972 sont en accord avec le greffage hydrophobe faisant disparaître les fonctions silanols. Les indices d'hétérogénéité pour l'isopropanol et l'octane, respectivement 22 % et 13 %, indiquent toutefois une hétérogénéité énergétique de la surface non négligeable.

6.1.2.3 La méthode de la goutte posée

L'angle de contact obtenu avec le diiodométhane est de 47,9 ± 2,4. Celui avec l'eau est de 140,8° ± 0,4. Les composantes de l'énergie de surface de l'Aérosil® R972 brute, obtenues par résolution du modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble, sont présentées dans le tableau 6.6.

	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Aérosil® R972	46,9 ± 1,8	2,5 ± 1,4	49,4 ± 3,2

Tableau 6.6 – *Composantes dispersive et polaire de l'Aérosil® R972 brute calculées par le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (méthode de la goutte posée)*

Les énergies de surface du talc J et de l'Aérosil® R972 mesurées par goutte posée sont proches (respectivement 57 et 49,4 mJ/m^2) ce qui indique une surface beaucoup plus homogène pour la silice hydrophobe que pour le talc. Cependant, la composante polaire γ_S^p de la silice hydrophobe est beaucoup plus faible que celle du talc J, ce qui est dû au greffage apolaire (diméthyldichlorosilane) à la surface des particules de silice.

Les poudres brutes étant parfaitement analysées, les différents paramètres décrits vont être utilisés afin d'observer l'influence du BBP15 sur la surface des particules en terme de concentration en silice hydrophobe, de temps de traitement (pour une concentration de 0 %) et de temps d'enrobage (pour une concentration de 3 %).

6.2 Etude des mélanges : Influence de la concentration d'Aérosil® R972

6.2.1 La CGI-DI

Cinq concentrations ont été testées entre 0 et 10 % d'Aérosil® R972 et les résultats obtenus en CGI-DI sont présentés dans le tableau 6.7. La concentration de 0 % correspond au talc J passé au BBP15 durant le même temps que les échantillons enrobés avec de la silice à savoir 30 min.

	γ_S^d (mJ/m^2) ± 2,0	$I_M(\chi_T)$ ± 0,01		ΔG_a^{sp} (kJ/mol) ± 0,11
	Alcanes linéaires	2,3,4 TMP	Cyclo 7	$CHCl_3$
Talc 0 % Si	161,0	0,54	0,14	13,85
Talc 1 % Si	157,7	0,40	0,14	13,38
Talc 3 % Si	152,3	0,41	0,15	13,50
Talc 5 % Si	151,0	0,49	0,15	13,40
Talc 10 % Si	149,9	0,39	0,15	13,53

Tableau 6.7 – *Influence de la concentration en silice hydrophobe analysée en CGI-DI*

Lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente, la composante dispersive de l'énergie de surface mesurée en CGI-DI diminue. De faibles concentrations entraînent une diminution de γ_S^d et ensuite celui-ci tend à se stabiliser pour des concentrations plus élevées. Entre 0 % et 5 %, la composante dispersive diminue de 10 mJ/m^2 alors que pour une nouvelle augmentation d'Aérosil® R972 de 5 % (de 5 à 10 %), γ_S^d ne varie plus. Peu de silice semble

donc nécessaire pour rendre difficilement accessible une partie des sites d'adsorption des alcanes linéaires, notamment les espaces inter-feuillets (figure 6.1) ce qui irait dans le sens d'une insertion de silice dans ces espaces (figure 5.37). Cette évolution de γ_S^d en deux paliers entre 0 et 5 % et 5 et 10 % peut être mise en parallèle avec l'évolution de la pente à l'origine S_x décrite dans le paragraphe 5.2.4 (figures 5.14 et 5.17).

De même, une très faible concentration de silice hydrophobe (1 %) fait chuter l'indice de morphologie observé avec la sonde ramifiée [2,3,4 TMP] de 0,54 à 0,40, ensuite cet indice de morphologie se stabilise. Cela signifie que l'accessibilité à certains sites d'adsorption communs aux alcanes linéaires et à la sonde ramifiée est modifiée par la présence d'Aérosil® R972. En l'absence de silice, l'indice de morphologie calculé avec la sonde cycloheptane est quand à lui très faible signifiant une très faible accessibilité de cette sonde aux espaces interfeuillets. L'ajout d'Aérosil® R972 ne modifie pas ce résultat. Ces indices de morphologie indiquent que le 2,3,4 TMP est plus apte à détecter l'influence de l'enrobage que le cycloheptane. Le ΔG_a^{sp} diminue lorsque l'on compare le talc avant et après enrobage. En revanche il ne varie pas en fonction du taux de silice hydrophobe.

En conclusion, du point de vue de la CGI-DI, l'enrobage du talc avec l'Aérosil® R972 contribue à la diminution des composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface du talc, interprétées par la disparition des sites d'adsorption accessibles aux alcanes linéaires et au chloroforme situés sur les surfaces latérales. Ces résultats vont donc dans le sens d'une insertion de la silice hydrophobe dans les interstices du talc évoquée dans le paragraphe 5.3.3.2.

6.2.2 La CGI-CF

Les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité obtenus avec l'isopropanol et l'octane et déterminés à partir des isothermes de désorption sont comparées aux résultats obtenus avec le diazote (tableau 6.8).

	Diazote	CGI-CF			
		Octane		Isopropanol	
	S_{N_2} (m^2/g)	S_{oct} (m^2/g) ± 0,3	I_{irr} (%) ± 0,5	S_{iso} (m^2/g) ± 0,2	I_{irr} (%) ± 1,3
Talc 0 % Si	11,7	15,3	6,1	9,9	19,7
Talc 1 % Si	11,9	18,7	5,8	11,1	21,0
Talc 3 % Si	15,5	24,4	3,0	17,6	12,0
Talc 5 % Si	16,4	20,9	2,4	14,5	13,6
Talc 10 % Si	20,6	22,9	2,0	15,9	12,6

Tableau 6.8 — *Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité*

L'augmentation de la surface spécifique observée avec le diazote lorsque la concentration en Aérosil® R972 est confirmée par les surfaces spécifiques obtenues avec les deux sondes organiques. La surface spécifique avec l'octane est supérieure à celle avec l'isopropanol. Comme expliqué précédemment (tableau 6.2), l'indice d'irréversibilité plus élevé obtenu avec l'isopropanol, causé par une interaction plus forte entre le talc et cette sonde (liaisons Hydrogène avec les surface basales [Si-O-Si] et latérales [Si-OH]), tend à diminuer la surface spécifique car la quantité adsorbée irréversiblement n'entre pas en compte dans le calcul de la surface.

De plus, l'enrobage a pour effet de diminuer I_{irr} avec les deux sondes lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente. Ces diminutions reflètent la disparition des sites de haute énergie à la surface du talc que l'Aérosil® R972 vient masquer.

Le tracé des FDRJ avec les deux sondes octane et isopropanol (figure 6.6) permet lui aussi d'interpréter l'enrobage du talc par la silice hydrophobe.

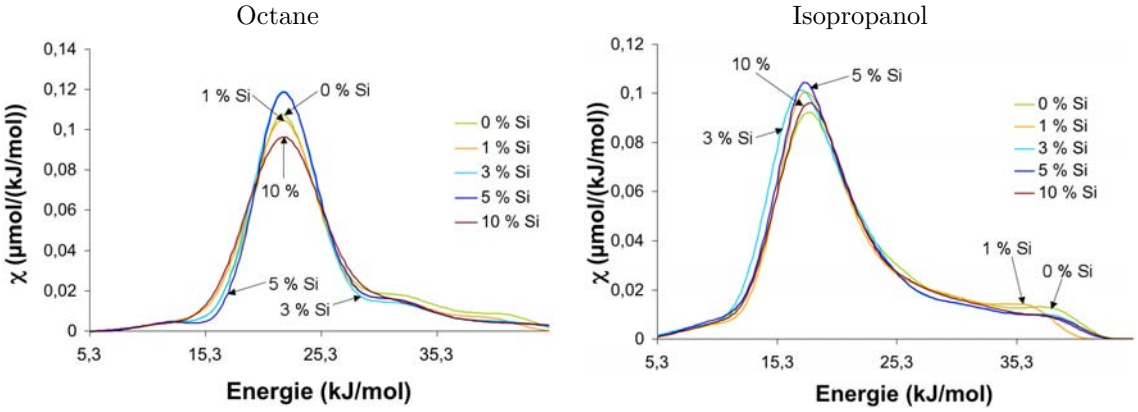

Figure 6.6 – *Tracé des FDRJ en fonction du taux d'enrobage*

Sur le tracé des FDRJ de l'isopropanol, nous observons facilement une augmentation du nombre de sites de basse énergie, sites attribués à la fois aux surfaces basales du talc et à la silice hydrophobe (pic à 19 kJ/mol). Cela traduit une augmentation de sites de basse énergie due à la présence de silice hydrophobe. De plus, sur ce même graphique des FDRJ avec l'isopropanol, les sites de haute énergie attribués aux surfaces latérales s'estompent, ce qui peut signifier que l'Aérosil® R972 se fixe en partie sur les surfaces latérales. Cela se confirme sur le tracé des FDRJ avec l'octane : les deux épaulements vers les hautes énergies tentent à s'estomper.

Les indices d'hétérogénéité avec l'isopropanol (tableau 6.9) qui découlent de ces FDRJ tendent à diminuer lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente.

	I_h (%)	
	Octane	Isopropanol
Talc 0 % Si	13,3 ± 0,9	33 ± 0,8
Talc 1 % Si	18 ± 0,7	29 ± 4,1
Talc 3 % Si	12 ± 3,6	27 ± 2,0
Talc 5 % Si	12 ± 4,2	25 ± 2,7
Talc 10 % Si	22 ± 0,6	25 ± 2,7

Tableau 6.9 – *Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du taux d'enrobage de silice hydrophobe*

Cette diminution s'explique une fois encore par la disparition d'une part des sites de haute énergie au niveau des surfaces latérales masqués par l'Aérosil® R972. Il est difficile de définir

une tendance franche avec l'octane.

Les résultats en CGI-CF confirment la présence de l'enrobage et vont dans le sens d'un masquage des sites de haute énergie au niveau des surfaces latérales par l'adsorption d'Aérosil® R972 au niveau de ces sites.

6.2.3 La méthode de la goutte posée

Le tableau 6.10 présente les angles de contact obtenus avec les deux liquides sondes utilisés (eau et diiodométhane) ainsi que les valeurs de composantes de l'énergie de surface calculées à l'aide du modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble.

	θ_{eau} (°)	$\theta_{\text{diiodométhane}}$ (°)	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Talc 0 % Si	52,0 ± 1,6	32,3 ± 0,4	33,1 ± 0,5	20,0 ± 1,2	53,1 ± 1,6
Talc 1 % Si	57,3 ± 2,9	32,3 ± 1,1	34,3 ± 1,3	20,0 ± 1,6	54,3 ± 2,9
Talc 3 % Si	80,3 ± 1,3	31,5 ± 1,4	40,7 ± 1,1	21,1 ± 2,0	61,8 ± 3,1
Talc 5 % Si	108,0 ± 2,7	34,1 ± 0,4	47,7 ± 1,1	17,5 ± 0,6	65,3 ± 1,7
Talc 10 % Si	130,2 ± 0,5	35,6 ± 0,4	53,1 ± 0,4	15,5 ± 0,6	68,7 ± 1,0

Tableau 6.10 – *Influence de la concentration d'Aérosil® R972 sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées*

L'hydrophobisation des particules s'observe lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente puisque l'angle de contact avec l'eau augmente dès le premier pourcent de silice ajouté. Cette augmentation de θ_{eau} est très importante puisqu'elle atteint une valeur de 130° pour une concentration de 10 % de silice. L'angle de contact obtenu avec le diiodométhane augmente quant à lui de façon très modérée. L'augmentation de θ_{eau} se traduit par une augmentation de γ_S^d. Le diiodométhane, quant à lui est un liquide avec une composante polaire très faible (2,4 mJ/m^2). L'augmentation de $\theta_{\text{diiodométhane}}$ rend plus prépondérante cette faible composante polaire. Cela se caractérise par la diminution de γ_S^p témoignant également de l'hydrophobisation des particules enrobées due à la présence du greffage apolaire à la surface de la silice.

6.3 Influence du temps de traitement du talc seul (0 % Si)

Dans le paragraphe 5.2.1, l'influence du temps de traitement au BBP15 sur la réduction de taille des particules de talc a été mise en évidence. L'objectif ici est d'analyser l'influence de celui-ci en terme d'énergie de surface.

6.3.1 La CGI-DI

L'influence du temps de traitement sur les paramètres étudiés en CGI-DI est présentée dans le tableau 6.11.

	γ_S^d (mJ/m^2) ± 2,0	$I_M(\chi_T)$ ± 0,01		ΔG_a^{sp} (kJ/mol) ± 0,11
	Alcanes linéaires	2,3,4 TMP	Cyclo 7	$CHCl_3$
Talc brut	164,0	0,54	0,16	13,90
Talc 0 % 30 min	161,0	0,54	0,14	13,85
Talc 0 % 60 min	157,7	0,54	0,15	13,57

Tableau 6.11 – *Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les paramètres analysés en CGI-DI*

Le broyage du talc entraîne une légère diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface. Bien que légère, cette diminution est d'autant plus importante que le temps de broyage est long. Cette baisse peut s'expliquer par deux phénomènes :

- l'abrasion des extrémités des feuillets du talc, hypothèse évoquée également dans le cas du Cyclomix® (figure 5.30) et qui entraînerait l'amélioration de la dispersion,
- la délamination du talc c'est-à-dire la séparation des feuillets les uns des autres suivant le plan basal.

Dans les deux cas, cela entraîne la diminution du nombre de sites d'insertion des sondes alcanes à l'origine de la diminution de γ_S^d.

La stabilité de $I_M(\chi_T)$, quelque soit la sonde utilisée, indique que la rugosité de surface reste inchangée au cours du traitement au BBP15 et ce, indépendamment du temps alors que l'on aurait pu attendre une diminution de la rugosité suite à la disparition des sites d'insertion révélée par la variation de γ_S^d. Les modifications, en terme de rugosité, même si elles existent, semblent être trop faibles pour être mises en évidence par l'indice de morphologie. La variation de ΔG_a^{sp}, quant à elle, va également dans le sens de la disparition des sites d'insertion au niveau des surfaces latérales, contribuant à diminuer les interactions de type Hydrogène entre les silanols et le chloroforme.

6.3.2 La CGI-CF

Les surfaces spécifiques obtenues à partir du traitement des isothermes de désorption sont présentées dans le tableau 6.12.

L'augmentation de surface spécifique détectée par l'azote sous l'effet du broyage, l'est également par les sondes organiques utilisées en CGI-CF. Dans le cas du BBP15 utilisé ici, cette augmentation va dans le sens d'une délamination créant davantage de surfaces basales détectées quelle que soit la sonde mise en œuvre.

	Diazote	CGI-CF			
		Octane		Isopropanol	
	S_{N_2} (m^2/g)	S_{oct} (m^2/g) ± 0,3	I_{irr} (%) ± 0,5	S_{iso} (m^2/g) ± 0,2	I_{irr} (%) ± 1,3
Talc brut	7,9	13,8	5,6	8,0	25,0
Talc 0 % 30 min	12,6	15,3	6,1	9,9	19,7
Talc 0 % 60 min	15,4	19	8,7	14,9	23,3

Tableau 6.12 – *Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité*

La figure 6.7 présente le tracé des FDRJ avec l'octane et l'isopropanol pour les trois temps étudiés (0 min = talc brut, 30 min et 60 min).

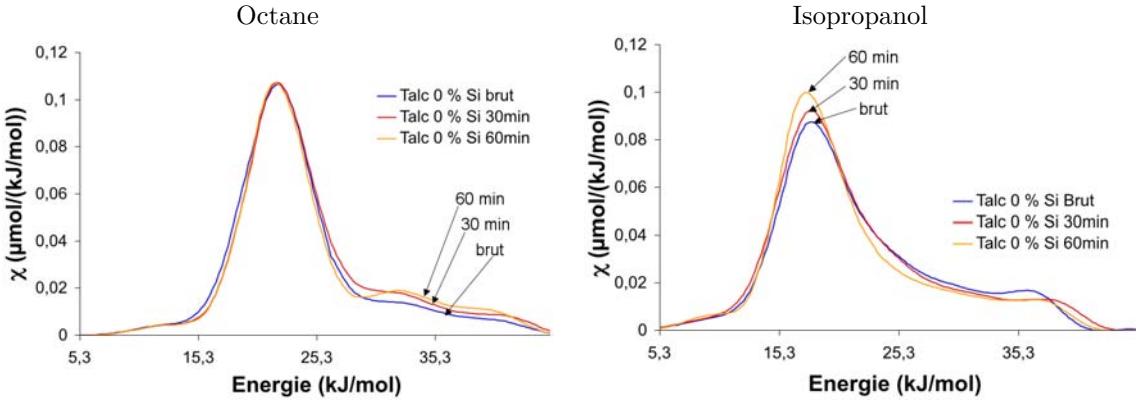

Figure 6.7 – *Tracé des FDRJ en fonction du temps de traitement (0 % Si)*

La modification apportée au talc par le broyage (et l'abrasion) est bien visible sur les FDRJ obtenues avec l'isopropanol : l'augmentation de l'intensité du premier pic correspondant aux sites de faibles énergies (vers 17 kJ/mol) peut être attribuée à l'augmentation des surfaces basales ce qui témoignerait d'une délamination. Le pic vers les hautes énergies (37 kJ/mol) s'estompe avec le temps de broyage ce qui coïnciderait avec la diminution en proportion des surfaces latérales. Le tableau 6.13 renseigne sur l'évolution de l'indice d'hétérogénéité des FDRJ au cours du broyage.

	I_h (%)	
	Octane	Isopropanol
Talc brut	13 ± 3,4	33 ± 0,8
Talc 0 % 30 min	18 ± 0,7	29 ± 4,1
Talc 0 % 60 min	12 ± 3,6	27 ± 2,0

Tableau 6.13 – *Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du temps de traitement (0 % Si)*

6.3.3 La méthode de la goutte posée

L'effet du broyage a également été étudié par goutte posée après 30 et 60 min de passage au BBP15 (tableau 6.14).

	θ_{eau} (°)	$\theta_{\text{diiodométhane}}$ (°)	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Talc brut	53,8 ± 1,6	30,4 ± 2,5	34,4 ± 1,1	22,6 ± 3,4	57,0 ± 4,5
Talc 0 % 30 min	52,0 ± 2,0	32,3 ± 1,1	34,3 ± 0,7	20,0 ± 1,7	54,3 ± 2,4
Talc 0 % 60 min	52,3 ± 3,0	32,2 ± 0,1	33,2 ± 0,7	20,1 ± 0,2	53,3 ± 0,9

Tableau 6.14 – *Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées*

Avec la méthode de la goutte posée, aucun effet du temps de traitement n'est détecté ce qui confirme les résultats de travaux d'adhésion obtenu précédemment (figure 5.23).

6.4 Influence du temps d'enrobage (3 % Si)

6.4.1 La CGI-DI

Les résultats de CGI-DI sont présentés dans le tableau 6.15.

	γ_S^d (mJ/m^2) ± 2,0	$I_M(\chi_T)$ ± 0,01		ΔG_a^{sp} (kJ/mol) ± 0,11
	Alcanes linéaires	2,3,4 TMP	Cyclo 7	$CHCl_3$
Talc brut	164,0	0,54	0,16	13,90
Talc 3 % 30 min	152,3	0,41	0,15	13,50
Talc 3 % 60 min	145,5	0,41	0,14	13,25

Tableau 6.15 – *Influence du temps de traitement (3 % Si) analysée en CGI-DI*

Ces valeurs mettent en évidence la conjugaison des deux phénomènes à savoir la délamination et/ou l'abrasion des extrémités des feuillets ainsi que la présence de silice au niveau des sites d'insertion des sondes alcanes. L'ensemble des phénomènes contribue à la diminution de γ_S^d. Sa valeur est d'ailleurs bien plus faible pour le talc enrobé avec 3 % de silice hydrophobe durant 60 min (145,5 mJ/m^2) que le talc traité seul durant le même temps (157,7 mJ/m^2) ce qui confirme que l'effet de la silice s'ajoute à celui du broyage. De même la diminution de ΔG_a^{sp} en fonction du temps de traitement (de 13,90 mJ/m^2 pour le talc brut à 13,25 mJ/m^2 pour le talc traité 60 min) est plus élevée en présence de silice, qu'en l'absence de silice (diminution respectivement de 13,90 mJ/m^2 à 13,57 mJ/m^2). Dans le tableau 6.11, nous avons vu que le temps de traitement en l'absence d'Aérosil® R972 n'avait pas d'effet sur les indices de morphologie. Cela prouve que la diminution de l'indice de morphologie avec la sonde ramifiée est due à la présence de silice hydrophobe et non au temps d'enrobage. Cet indice de morphologie ne varie pas en fonction du temps d'enrobage, tout comme il ne varie pas en fonction du taux de silice (tableau 6.7).

6.4.2 La CGI-CF

Le traitement des isothermes de désorption permet d'observer une augmentation de la surface spécifique (tableau 6.16), augmentation pouvant être attribuée à la délamination du talc mis en évidence précédemment (tableau 6.12).

	Diazote	CGI-CF			
		Octane		Isopropanol	
	S_{N_2} (m^2/g)	S_{oct} (m^2/g) ± 0,3	I_{irr} (%) ± 0,5	S_{iso} (m^2/g) ± 0,2	I_{irr} (%) ± 1,3
Talc 3 % 30 min	15,4	15,3	6,1	9,9	19,7
Talc 3 % 60 min	18,4	19	8,7	14,9	23,3

Tableau 6.16 – *Influence du temps d'enrobage (3 % Si) sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité*

Le tracé des FDRJ (figure 6.8) ne montre pas d'influence sur l'hétérogénéité de la surface du talc enrobé pour ces temps d'enrobage. Par manque de temps, les durées plus courtes n'ont pu être étudiées mais il aurait été intéressant d'analyser les échantillons correspondant aux premières minutes d'enrobage.

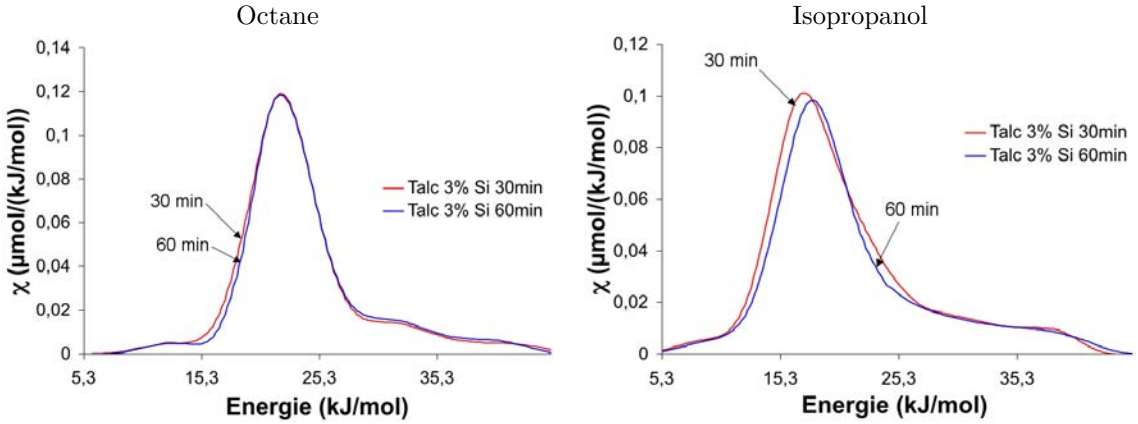

Figure 6.8 – *Tracé des FDRJ en fonction du temps d'enrobage (3 % Si)*

Les indices d'hétérogénéité (tableau 6.17) confirment l'observation précédente : le temps d'enrobage en silice hydrophobe n'a aucune influence sur l'hétérogénéité de surface.

	I_h (%)	
	Octane	Isopropanol
Talc 3 % 30 min	12,0 ± 3,6	27,0 ± 2,0
Talc 3 % 60 min	10,0 ± 0,9	24,0 ± 2,0

Tableau 6.17 – *Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du temps d'enrobage*

6.4.3 La méthode de la goutte posée

Le tableau 6.18 présente l'influence du temps d'enrobage sur les angles de contact et les valeurs des composantes de l'énergie de surface.

	θ_{eau} (°)	$\theta_{\text{diiodométhane}}$ (°)	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Talc 3 % 30 min	80,3 ± 2,4	31,5 ± 1,4	40,7 ± 1,4	21,1 ± 1,9	61,8 ± 3,3
Talc 3 % 60 min	54,8 ± 3,0	31,3 ± 1,0	34,2 ± 1,3	21,4 ± 1,2	55,5 ± 2,3

Tableau 6.18 – *Influence du temps d'enrobage (3 % Si) sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées*

La forte diminution de θ_{eau} traduit une hydrophilisation des particules enrobées lorsque le temps d'enrobage augmente. Cela se caractérise par une diminution de γ_S^d et de l'énergie de surface totale des particules. Ces résultats sont mis en relation dans le chapitre suivant avec les résultats de l'influence du temps sur l'Aérosil® R972 traitée seule au BBP15.

6.5 Influence du temps de traitement de l'Aérosil® R972 seule

6.5.1 La CGI-DI

Afin d'observer d'éventuelles modifications en terme d'énergie de surface que pourraient subir l'Aérosil® R972 au sein du BBP15, celui-ci a été traité seul durant 60 min au BBP15. L'énergie apportée à cette silice ne peut certes pas être comparée à l'énergie d'impact que subissent les 3 % de silice en présence de 97 % de talc dans le cas de l'enrobage mais elle permet une première approche sur d'éventuelles modifications d'énergie de surface que cette silice greffée est susceptible de subir. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.19.

	γ_S^d (mJ/m^2) ± 2,0	$I_M(\chi_T)$ ± 0,01		ΔG_a^{sp} (kJ/mol) ± 0,11
	Alcanes linéaires	2,3,4 TMP	Cyclo 7	$CHCl_3$
Aérosil® R972 brute	32,8	0,99	0,78	Non quantifiable
Aérosil® R972 60 min	43,7	0,84	0,53	7,48

Tableau 6.19 – *Influence du temps du traitement de l'Aérosil® R972 au BBP15 sur les paramètres analysés en CGI-DI*

Nous notons une modification de la surface de la silice hydrophobe au cours du traitement qui fait croître γ_S^d. Cette augmentation importante (33 %) va dans le sens d'un arrachement des fonctions diméthyldichlorosilane fixées à la surface de la silice pour la rendre hydrophobe [Khalfi et al., 1996]. Avec le départ de ces fonctions, une part des groupements silanols se retrouve alors découverte, interagissant plus fortement avec les sondes alcanes. Cela engendre également une rugosité de surface notée par la diminution des $I_M(\chi_T)$. De plus, alors que le chloroforme n'a pas d'affinité avec l'Aérosil® R972 brute, après 60 min de traitement au BBP15 la rétention du chloroforme est augmentée d'où l'apparition d'un ΔG_a^{sp}. De la même façon, cela peut s'expliquer par le départ des groupements hydrophobes libérant des sites silanols capables d'interagir avec le chloroforme par le biais d'interactions Hydrogène.

6.5.2 La CGI-CF

Les surfaces spécifiques associées à l'analyse de des isothermes de désorption sont présentées dans le tableau 6.20.

	Diazote	CGI-CF			
		Octane		Isopropanol	
	S_{N_2} (m^2/g)	S_{oct} (m^2/g) ± 0,3	I_{irr} (%) ± 0,5	S_{iso} (m^2/g) ± 0,2	I_{irr} (%) ± 1,3
Aérosil® R972 brute	109,9	163,4	0,2	96,1	0,6
Aérosil® R972 60 min	109,9	83,7	0,1	78,9	3,4

Tableau 6.20 – *Influence du passage de l'Aérosil® R972 au BBP15 sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité*

Le passage de l'Aérosil® R972 durant 60 min au BBP15 entraîne une forte diminution de la surface spécifique mesurée avec les sondes organiques, celle avec l'octane diminuant de moitié. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ces modifications : une agglomération des particules et/ou de nouveau la modification du greffage hydrophobe.

Le tracé des isothermes de sorption au diazote laisse entrevoir un hystérèse entre l'adsorption et la désorption plus important dans le cas de l'Aérosil® R972 traité que dans le cas de l'Aérosil® R972 brute (figure 6.9).

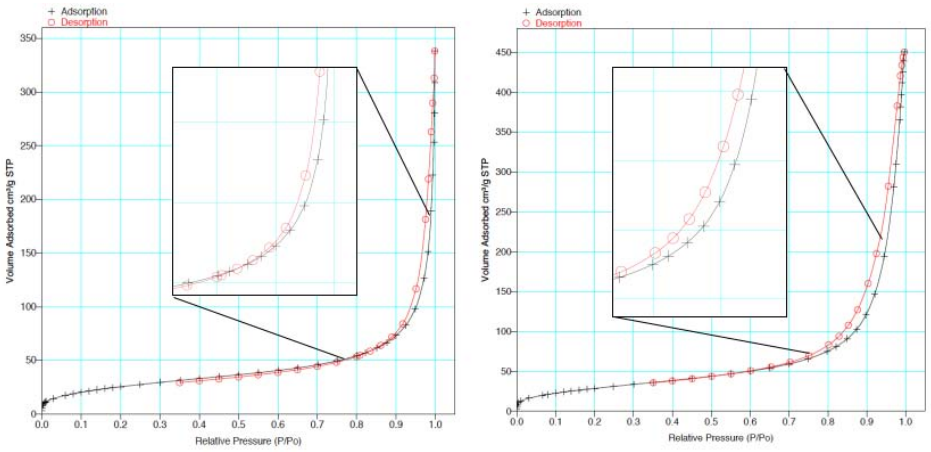

Figure 6.9 – *Hystérèses entre isothermes d'adsorption et de désorption de l'Aérosil® R972 brute (à gauche) et après traitement durant 60 min au BBP15 (à droite)*

Cette hystérèse mettrait en évidence l'agglomération de cette silice hydrophobe après traitement au BBP15 durant 60 min, formant ainsi une mésoporosité au sein des agglomérats. Cette agglomération est visible sur les photos au microscope électronique à balayage (figure 6.10) et elle s'accorde avec l'agglomération de la silice à la surface du talc évoquée dans le chapitre précédent (5.35). Au grandissement x 12800, la structure de l'Aérosil® R972 brute semble "lâche" alors qu'après traitement des agglomérats compacts semblent s'être formés.

Le tracé des FDRJ (figure 6.11) met également en évidence l'importante modification chimique de la surface de la silice dû au passage de l'Aérosil® R972 durant 60 min au BBP15, sans que celle-ci se répercute au niveau morphologique.

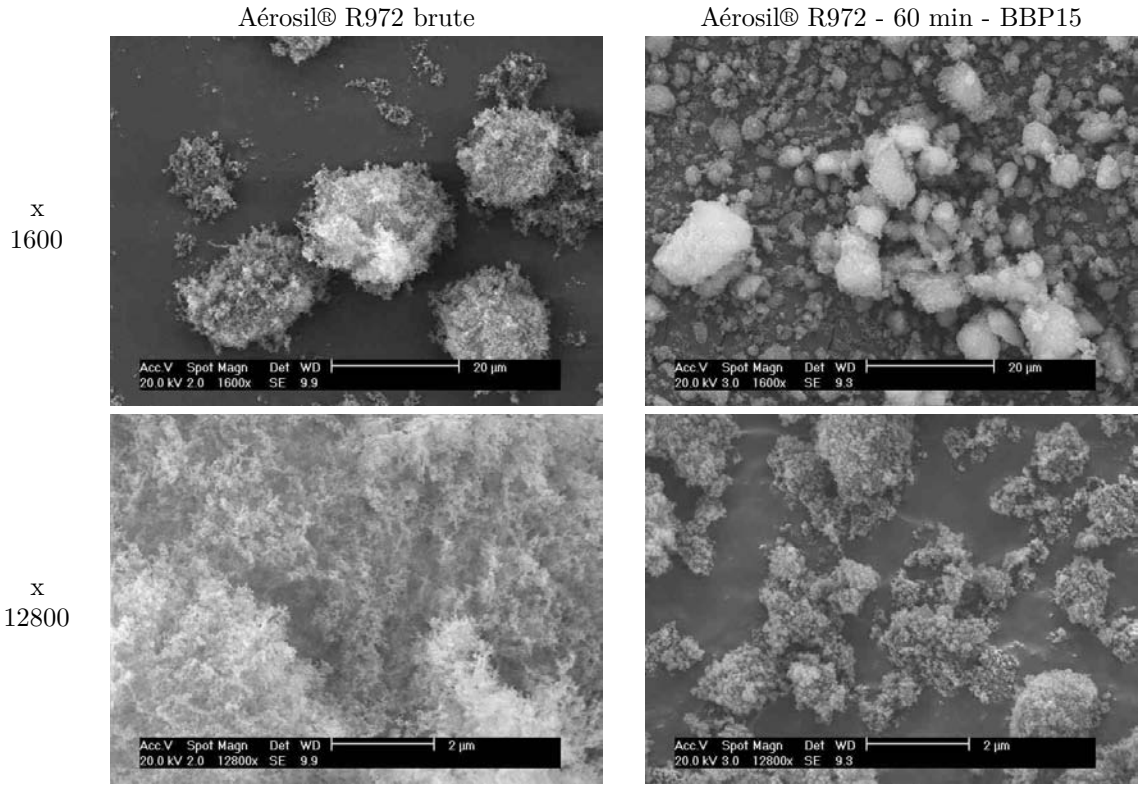

Figure 6.10 – *Agglomération de l'Aérosil® R972 après passage durant 60 min au BBP15*

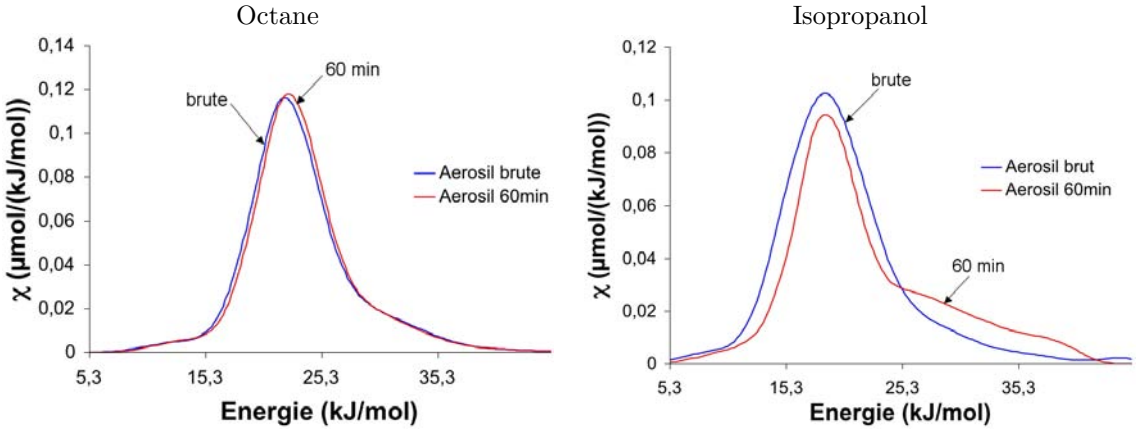

Figure 6.11 – *Tracé des FDRJ de l'Aérosil® R972 brute et après 60 min de passage au BBP15*

La "traînée" du pic de la FDRJ obtenue avec l'isopropanol, après traitement de la silice, montre l'apparition de sites d'adsorption vers les hautes énergies. Cela peut s'interpréter comme une altération importante du greffage de diméthyldichlorosilane, greffage donnant ses propriétés hydrophobes à l'Aérosil® R972. Cette altération laisserait apparaître des sites silanols de haute énergie. Cependant, les FDRJ correspondant à l'octane se superpose presque parfaitement, ce qui signifierait que la détérioration du greffage n'a pas d'influence sur la morphologie de la surface, à l'échelle de l'octane.

Les indices d'hétérogénéité (tableau 6.21) sont en accord avec les observations précédentes. L'indice d'hétérogénéité avec l'octane est stable, le passage de l'Aérosil® R972 au BBP15 ne créé pas d'imperfections structurales engendrant des interactions de haute énergie avec cette sonde. En revanche, en ce qui concerne l'isopropanol, cet indice augmente ce qui est en accord avec l'apparition de la "traînée" vers les hautes énergies.

	I_h (%)	
	Octane	Isopropanol
Aérosil® R972 brute	13,0 ± 2,9	22,0 ± 2,6
Aérosil® R972 60 min	11,0 ± 0,8	28,0 ± 1,2

Tableau 6.21 – *Comparaison des indices d'hétérogénéité de l'Aérosil® R972 brute et après 60 min de passage au BBP15*

6.5.3 La méthode de la goutte posée

Comme cela a déjà été mis en évidence dans le tableau 5.14, l'hydrophilisation du talc se manifeste par la diminution de l'angle de contact obtenu avec l'eau ce qui fait chuter la composante dispersive de l'énergie de surface. Même si l'altération du greffage de la silice hydrophobe reste une hypothèse dans le cas de l'enrobage car elle est mise en évidence dans le cas du traitement de l'Aérosil® R972 passée seule au BBP15, l'augmentation de γ_S^p va dans le sens de l'apparition de silanols à la surface de la silice hydrophobe elle-même présente à la surface du talc. En revanche, l'arrachement du greffage apolaire n'entraîne pas de fortes modifications de la composante dispersive. Cela est plus visible sur les gouttes posées effectuées sur l'Aérosil® R972 traitée seule (tableau 6.22) : la composante polaire augmente avec le temps de traitement de la silice hydrophobe au BBP15.

	θ_{eau} (°)	$\theta_{\text{diiodométhane}}$ (°)	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)	γ_S (mJ/m^2)
Aérosil® R972 brute	140,8 ± 1,4	47,9 ± 2,4	46,9 ± 2,1	2,5 ± 1,9	49,4 ± 4,0
Aérosil® R972 60 min	132,1 ± 1,0	38,6 ± 1,6	51,7 ± 1,3	11,7 ± 2,0	63,4 ± 3,7

Tableau 6.22 – *Influence du traitement de l'Aérosil® R972 sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées*

6.6 Compléments : Etude en DVS

Des premières études en DVS ont été réalisées notamment l'adsorption des mêmes sondes que celles utilisées en CGI-CF (isopropanol et octane) sur les échantillons enrobés avec différentes concentrations en silice hydrophobe à l'aide du BBP15. Une isotherme a été réalisée par échantillon. Le traitement des isothermes d'adsorption de ces deux sondes par la théorie B.E.T. permet de déterminer les surfaces spécifiques afin de les comparer à celles obtenues en CGI-CF (tableau 6.23).

	CGI-CF		DVS	
	S_{Octane} (m^2/g)	$S_{\text{Isopropanol}}$ (m^2/g)	S_{Octane} (m^2/g)	$S_{\text{Isopropanol}}$ (m^2/g)
Talc 0 % Si	15,3	9,9	10,8	9,3
Talc 1 % Si	18,7	11,1	11,7	9,5
Talc 3 % Si	24,4	17,6	-	-
Talc 5 % S	20,9	14,5	11,7	11,3
Talc 10 % Si	22,9	15,9	13,9	12,9

Tableau 6.23 – *Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les surfaces spécifiques mesurées en CGI-CF et en DVS*

Dans l'ensemble les surfaces spécifiques déterminées en DVS sont plus faibles que celles obtenues en CGI-CF. Ce résultat est plutôt inattendu. En effet, en DVS la mesure des surfaces spécifiques se fait par analyse des isothermes d'adsorption alors qu'en CGI-CF, cela se fait par analyse des isothermes de désorption. Or, dans le cas de la CGI-CF, comme nous l'avons vu précédemment une partie de la sonde injectée est adsorbée irréversiblement (à la température d'analyse : 35°C) et cette quantité adsorbée n'est pas prise en compte dans le calcul de la surface spécifique ce qui tend à diminuer celle-ci. Il aurait donc été plus attendu que les surfaces spécifiques mesurées en CGI-CF soient supérieures à celles mesurées en DVS. Un autre paramètre diffère entre les deux techniques. Il s'agit de la température d'analyse qui est de 25°C en DVS et 35°C en CGI-CF. Des études de reproductibilité en DVS ainsi que sur l'influence de la température sur la surface spécifiques des échantillons concernés permettraient d'en savoir plus.

A partir des isothermes d'adsorption en DVS, les valeurs de pression d'étalement π_e pour chacune des sondes ont été déterminées grâce à l'exploitation de l'équation de Gibbs (chapitre 1.3.3). Ces valeurs de pression d'étalement obtenues permettent de calculer le travail d'adhésion solide-liquide W_{SL} pour chacune des sondes puis de déterminer les composantes polaire γ_S^p et dispersive γ_S^d par résolution du modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (tableau 6.24).

La composante dispersive ne semble pas être modifiée. La composante polaire semble augmenter très légèrement en présence de silice hydrophobe mais ne pas évoluer en fonction de la concentration. Des études de reproductibilité seraient nécessaires pour discuter de la significativité de ces résultats d'autant qu'ils seraient plutôt en contradiction avec l'hydrophobisation du talc enrobé par de la silice greffée par des groupements apolaires. La composante polaire devrait donc avoir tendance à diminuer comme cela a été observé par la méthode de la goutte posée (tableau 6.10). Le choix des sondes vis-à-vis du talc étudié serait peut-être également à revoir puisque pour ces calculs de composantes, on considère que les sondes sous forme vapeur sont totalement mouillantes ce qui est probablement vraie pour l'octane mais peut-être pas pour l'isopropanol.

	Octane		Isopropanol			
	π_e (mJ/m^2)	W_{SL} (mJ/m^2)	π_e (mJ/m^2)	W_{SL} (mJ/m^2)	γ_S^d (mJ/m^2)	γ_S^p (mJ/m^2)
Talc 0 % Si	7,0	50,2	7,1	49,9	29,2	0,7
Talc 1 % Si	6,7	49,9	8,3	51,1	28,8	1,8
Talc 5 % S	6,7	49,9	8,2	51,0	28,8	1,7
Talc 10 % Si	6,7	49,9	8,6	51,4	28,8	2,1

Tableau 6.24 – *Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les valeurs de pression d'étalement, de travail d'adhésion et des composantes polaire et dispersive*

Une étude préliminaire de l'influence du temps de traitement (entre 0 min et 60 min au cyclomix®) sur l'adsorption d'eau du talc $F1$ a été réalisée en maintenant un taux d'humidité de vapeur d'eau constant à 60 % : figure 6.12.

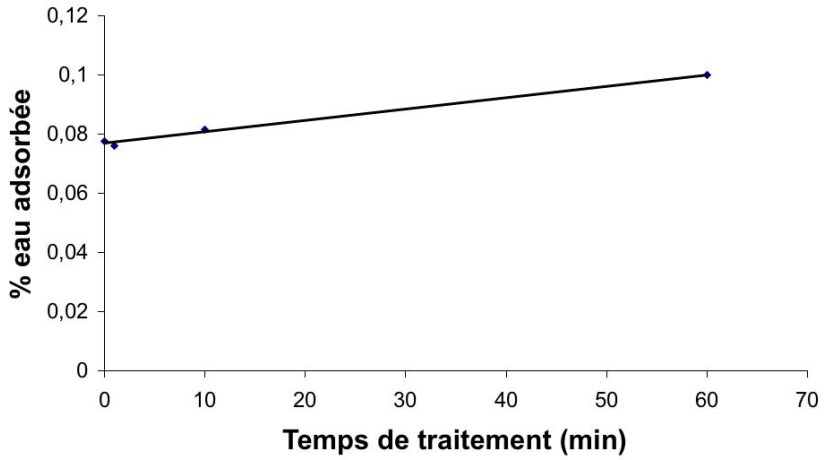

Figure 6.12 – *Influence du temps de traitement du talc F1 sur la fraction massique d'eau adsorbé*

D'après cette étude, l'adsorption de la vapeur d'eau à la surface du talc semble augmenter lorsque le temps de traitement au Cyclomix® augmente. La sensibilité de cette technique pourrait permettre de mettre en évidence une certaine hydrophilisation qui n'avait pas été mise en évidence avec la méthode de la goutte posée ou la montée capillaire, hydrophilisation qui pourrait s'accorder avec la disparition par abrasion de sites hydrophobes renfermant une nano-porosité.

6.7 Conclusion

Le talc est composé de sites hautement énergétiques au niveau des surfaces latérales et de sites basse énergie, prédominants en nombre, au niveau des surfaces basales. Les alcanes linéaires utilisés pour la détermination de γ_S^d se fixent principalement au niveau des surfaces latérales, notamment entre deux feuillets du talc, sites hautement énergétiques interagissant

fortement avec l'alcane linéaire par le biais des fonctions silanols Si-OH d'une surface latérale et des fonctions siloxanes Si-O-Si de deux surfaces basales (figure 6.1). Avec le temps de traitement (sans silice hydrophobe) au BBP15, la diminution de γ_S^d mesurée en CGI-DI serait provoquée par la délamination et/ou l'abrasion de l'extrémité des feuillets du talc diminuant ainsi le nombre de sites hautement énergétiques. Cette diminution va dans le sens de l'abrasion de l'extrémité des feuillets évoquée dans le chapitre 5 pour expliquer en partie l'amélioration de la dispersibilité. La diminution de ΔG_a^{sp} traduit également une disparition des sites hautement énergétiques, contribuant à une diminution des liaisons Hydrogène entre les silanols et le chloroforme. Ces modifications visibles en CGI-DI, technique pour laquelle les sondes injectées en très petite quantité interagissent principalement avec les surfaces latérales hautement énergétiques, sont peu visibles en goutte posée avec deux liquides (tableau 6.14) et en montée capillaire (tableau 5.12) car ces techniques mesurent une énergie de surface moyenne des surfaces basales très majoritaires et des surfaces latérales minoritaires. L'augmentation de la vitesse de dispersion des particules lorsque le temps de traitement augmente se traduirait donc plus par la disparition de la nano-porosité contenue dans les sites d'insertion au bord des feuillets plutôt que par la modification de l'énergie de surface que la disparition de ces sites provoque. Le broyage (délamination) à l'origine de l'augmentation de la surface spécifique mesurée avec le diazote est confirmé par l'augmentation de la surface spécifique obtenue en CGI-CF avec les sondes organiques (octane et isopropanol). Il aurait été intéressant d'effectuer la même étude en CGI avec le talc traité seul au Cyclomix® pour lequel seule l'abrasion est prise en compte, la délamination n'étant pas mise en évidence par une augmentation de surface spécifique.

La composante dispersive γ_S^d et la composante spécifique de la variation d'enthalpie d'adsorption ΔG_a^{sp} mesurées en CGI-DI diminuent également lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente (tableau 6.7). Cette observation va dans le sens d'un masquage des sites d'adsorption des alcanes linéaires et du chloroforme par la silice. En CGI-CF, l'augmentation de la concentration en silice hydrophobe s'observe notamment sur les FDRJ (figure 6.6) par une augmentation en proportion du nombre de sites basse énergie (surfaces basales) et une diminution du nombre de sites haute énergie (surfaces latérales) ce qui va également dans le sens du masquage de ces derniers par la silice. L'Aérosil® R972 est également présente sur les surfaces basales, c'est pourquoi l'augmentation de sa concentration est parfaitement visible en goutte posée avec deux liquides : augmentation de la composante dispersive et diminution de la composante polaire (tableau 6.10).

L'influence de l'enrobage en présence de 3 % d'Aérosil® R972 semble mettre en évidence à la fois la disparition d'une partie des sites de haute énergie par abrasion et leur masquage par la silice hydrophobe. En effet, les diminutions de γ_S^d et de ΔG_a^{sp} sont plus prononcées entre 0 min et 60 min de traitement en présence de silice que sans silice (tableaux 6.11 et 6.15). Il est donc possible que l'augmentation du nombre de particules qui s'insèrent au niveau des sites haute énergie lorsque le temps d'enrobage augmente contribue d'autant à diminuer la nano-porosité et ainsi augmenter la vitesse de dispersion. Cependant, la diminution de la nano-porosité n'est pas la seule à expliquer l'augmentation de la vitesse de dispersion puisque nous observons également une variation des angles de contact par la méthode de la goutte posée notamment une forte diminution de θ_{eau} de 80,3° à 54,8° respectivement entre 30 min et 60 min d'enrobage (tableau 6.18). Cette diminution de θ_{eau} fait référence au travail d'adhésion du talc enrobé avec 3 % de silice hydrophobe qui, après 60 min d'enrobage acquiert une valeur

d'environ 115 mJ/m^2 équivalent à celui d'un talc brut (figure 5.23). Une hypothèse serait la dégradation du greffage hydrophobe à la surface de l'Aérosil® R972. Cette hypothèse est étayée par les variations des paramètres mesurés en CGI-DI sur l'Aérosil® R972 brute et celle traitée 60 min au BBP15 : augmentation de γ_S^d et de ΔG_a^{sp} et diminution des indices de morphologie. En CGI-CF, le tracé des FDRJ avec l'octane laisse apparaître des sites de haute énergie sur la silice hydrophobe traitée 60 min, laissant supposer la dégradation du greffage au profit de l'apparition de fonctions silanols. Enfin, les mesures en goutte posée sont également significativement modifiées, notamment la composante polaire γ_S^p qui est fortement augmentée, traduisant une hydrophilisation de l'Aérosil® R972. Il faut traiter ces derniers résultats avec prudence. D'une part , ils ont été réalisés sur l'Aérosil® R972 brute et celle traitée seule au BBP15 donc ils ne reflètent pas nécessairement les modifications que peut subir la silice hydrophobe en présence de talc lors de l'enrobage. De plus, de l'agglomération de cette silice après traitement a été mise en évidence (figure 6.9) et pourrait influer sur les résultats exploités. Un dosage des fonctions silanols de l'Aérosil® R972 permettrait de confirmer ou d'infirmer la détérioration du greffage.

Des études préliminaires réalisées en DVS permettent de confronter les résultats avec ceux obtenus en CGI et par la méthode de la goutte posée. Il serait intéressant notamment d'effectuer une analyse d'adsorption d'eau sur l'influence du temps de traitement du talc seul au Cyclomix®, talc ne subissant pas de réduction de taille significative.

Chapitre 7

Influence de la vitesse d'agitation du liquide sur la dispersion des particules enrobées

La dispersibilité dans l'eau du talc $F3$ enrobé au Cyclomix® (2240 rpm / 10 min) avec différentes concentrations de silice hydrophobe (0 %, 3 %, 5 %, 7 % et 10 %) a été étudiée à différentes vitesses d'agitation de la phase aqueuse : 1000, 1250, 1500, 1900 et 2000 rpm. Le tableau 4.2, rappelé ci-dessous (tableau 7.1), répertorie les différentes caractéristiques d'agitation.

N_R (rpm)	N_R (s^{-1})	Re	Fr	P(W)	P/V(W/m^3)	v_p(m/s)	Q(10^{-3} m^3/s)
1000	16,67	20417	0,99	0,26	300	1,83	0,28
1250	20,83	25520	1,55	0,50	585	2,29	0,36
1400	23,33	28580	1,94	0,71	825	2,56	0,40
1500	25,00	30625	2,23	0,87	1010	2,75	0,43
1900	31,67	38790	3,58	1,77	2055	3,48	0,54
2000	33,33	40830	3,96	2,06	2400	3,66	0,57

Tableau 7.1 – *Caractéristiques du système d'agitation*

Dans ce chapitre, les différentes vitesses d'agitation seront interprétées en terme de puissance spécifique ou puissance volumique P/V, à savoir respectivement 300, 585, 825, 1010, 2055 et 2400 W/m^3. Quelle que soit la vitesse d'agitation utilisée, le système est toujours en régime turbulent ($Re > 10000$). La corrélation de Zwietering (équation 2.20 rappelée ci-dessous : équation 7.1) est utilisée pour déterminer la vitesse minimale d'agitation du liquide pour qu'aucune particule de talc ne stagne dans le fond de la cuve.

$$N_{Rm} = \Psi \left(\frac{D_C}{D_A}\right)^{\alpha} \frac{g^{0,45}(\rho_S - \rho_L)^{0,45}\eta_L^{0,1}D_p^{0,2}(W_S)^{0,13}}{D_A^{0,85}\rho_L^{0,55}} \tag{7.1}$$

Nous considérons un diamètre des particules D_p équivalant au diamètre médian (5 μm) et pour les paramètres Ψ et α, ne connaissant pas ceux du cas particulier de notre défloculeuse nous choisissons les mêmes que Zwietering, respectivement 1,5 et 1,4. Les autres paramètres sont connus : $D_C = 10{,}5.10^{-2}$ m, $D_A = 3{,}5.10^{-2}$ m, $g = 9{,}81$ m.s^{-2}, $\rho_S = 2800$ kg.m^{-3}, $\rho_L = 1000$ kg.m^{-3}, $\eta_L = 10^{-3}$ Pa.s et $W_S = 0{,}5$ %.

La vitesse N_{Rm} obtenue est de 11 rotations par seconde soit 660 rpm soit une puissance volumique d'environ 85 W/m^3. Même si ce calcul ainsi que ses composantes restent des approximations, il semble que la puissance volumique minimale utilisée (300 W/m^3) soit largement supérieure à cette puissance minimale d'agitation requise pour la mise en suspension du talc.

7.1 Influence de la puissance volumique d'agitation de la phase aqueuse pour chaque concentration en Aérosil® R972 testée

Pour chaque concentration en silice hydrophobe, le travail d'adhésion a été calculé à partir de l'angle de contact mesuré avec la technique de la goutte d'eau posée (tableau 7.2) et les cinétiques de dispersion ont été mesurées aux différentes puissances volumiques d'agitation (figure 7.1).

	θ_{statique} (°)	W_a (mJ.m^{-2})
Talc 0 % Si	61,2 ± 0,7	107,9 ± 0,8
Talc 3 % Si	82,9 ± 0,9	81,8 ± 1,2
Talc 5 % Si	100,9 ± 1,4	59,0 ± 1,7
Talc 7 % Si	121,2 ± 2,2	35,2 ± 2,5
Talc 10 % Si	125,8 ± 1,1	30,2 ± 1,1

Tableau 7.2 – *Angle de contact et travail d'adhésion du talc F3 enrobé avec différentes concentrations de silice hydrophobe*

Quel que soit le travail d'adhésion particules / eau, plus la puissance volumique est élevée plus la dispersion des particules est rapide. Sur le talc seul sans enrobage, cette observation avait déjà été faite dans la thèse de Carol Goalard [Goalard, 2005]. La dispersion des particules se fait très difficilement pour une puissance volumique de 300 W.m^{-3}, quel que soit le travail d'adhésion, la quantité de particules dispersées ne dépassant pas 50 % après 2000 secondes (33 min) d'agitation en l'absence d'Aérosil® R972. Afin de caractériser la vitesse de dispersion, la valeur de la pente à l'origine S de chaque courbe est déterminée (tableau 7.3).

	S (ms^{-1})				
P/V (W.m^{-3})	0 % Si	3 % Si	5 % Si	7 % Si	10 % Si
300	0,48 ± 0,05	0,08 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
585	0,61 ± 0,17	0,26 ± 0,05	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,03	0,06 ± 0,01
1010	2,47 ± 0,13	2,42 ± 0,84	2,38 ± 0,24	1,81 ± 0,05	1,90 ± 0,28
2055	9,25 ± 2,01	10,53 ± 0,95	9,68 ± 1,78	9,05 ± 1,30	10,39 ± 1,10
2400	11,74 ± 3,61	9,87 ± 0,84	10,92 ± 2,50	7,81 ± 1,14	7,57 ± 2,62

Tableau 7.3 – *Influence de la concentration en silice hydrophobe et de la puissance volumique d'agitation sur la vitesse de dispersion S*

Pour les concentrations en Aérosil® R972 de 7 % et 10 %, la valeur de S est plus faible pour la puissance volumique de 2400 W.m^{-3} que pour la puissance volumique juste inférieure (2055 W.m^{-3}), ce qui ne semble pas logique. Il suffit de comparer l'amplitude de l'erreur élevée

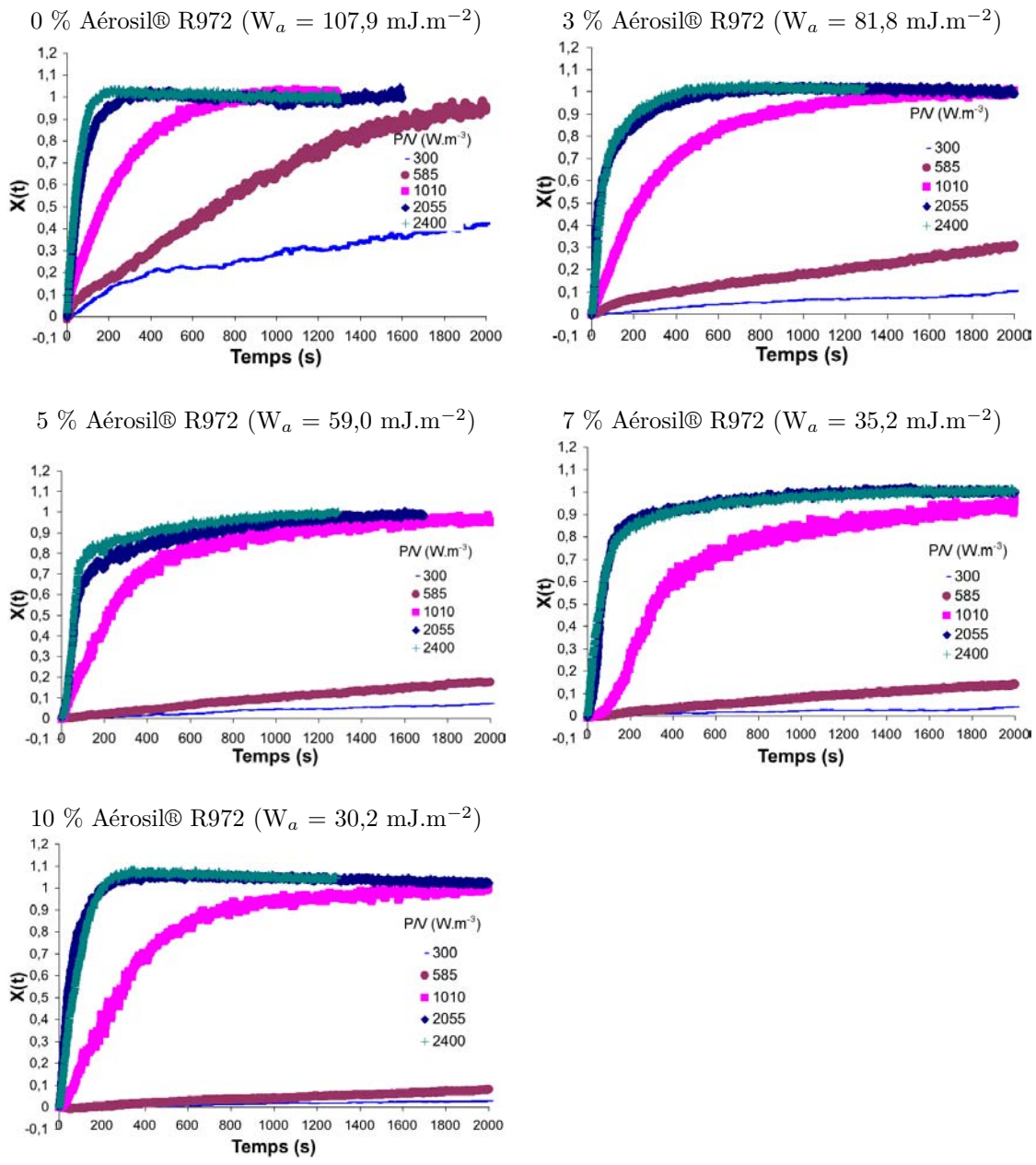

Figure 7.1 – *Influence de la puissance volumique d'agitation sur les cinétiques de dispersion de particules de talc enrobées avec différentes concentrations en Aérosil® R972*

obtenue pour ces deux fortes puissances d'agitation (entre ± 0,84 et ± 3,61) afin de se rendre compte qu'il est difficile d'obtenir une valeur précise de la pente pour les vitesses d'agitation élevées. Si on compare par exemple les courbes obtenues pour les deux concentrations extrêmes (0 % et 10 %) à ces deux puissances volumiques les plus élevées (figure 7.2), les cinétiques semblent confondues et pourtant on observe dans le tableau 7.3 des différences dans la valeur de S obtenue.

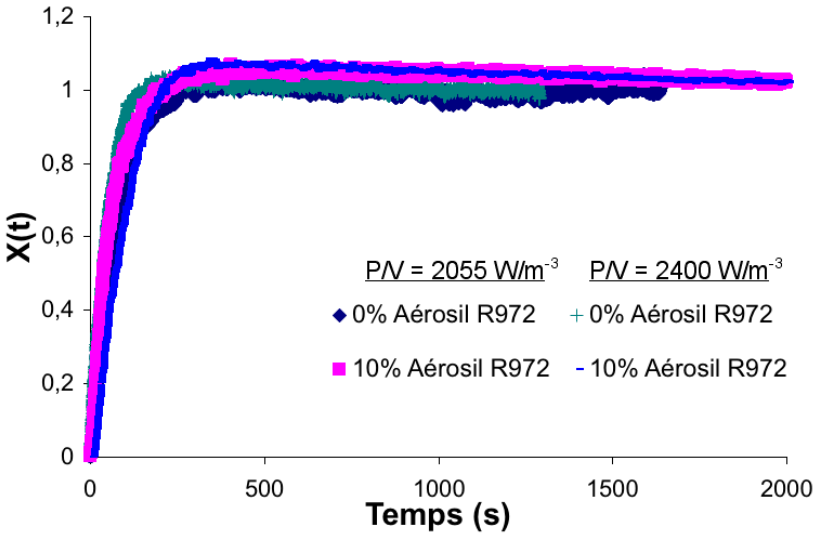

Figure 7.2 – *Comparaison des cinétiques de dispersion pour les puissances volumiques les plus élevées (2055 et 2400 W.m^{-3}) aux deux concentrations extrêmes en Aérosil® R972 : 0 et 10 %*

Ainsi, si nous estimons que les cinétiques sont identiques pour les puissances volumiques de 2055 et 2400 W.m^{-3}, nous pouvons considérer, comme Carol Goalard l'a fait avec le talc seul sans enrobage [Goalard, 2005], qu'il existe une puissance d'agitation volumique optimale. Une fois cette puissance optimale atteinte, il n'est pas nécessaire de la dépasser puisque la vitesse de dispersion ne s'en trouve pas améliorée. Cette puissance volumique optimale peut être mise en évidence visuellement sur le graphique $S = f(P/V)$ (figure 7.3 à gauche), elle se situe entre 1010 et 2055 W.m^{-3}. Nous souhaitions effectuer une mesure à une vitesse d'agitation intermédiaire de 1750 rpm (P/V = 1600 W.m^{-3}). Cependant, pour le système de dispersion utilisé (figure 4.17), les très fortes vibrations de l'axe d'agitation aux alentours de cette vitesse faisait toucher celui-ci au couvercle (photo de la figure 4.18). Par manque de temps, ce problème n'a pu être résolu. En allant plus loin c'est-à-dire en utilisant un plus grand nombre de vitesses intermédiaires, il serait intéressant d'observer si la puissance volumique optimale est la même ou non pour les différentes concentrations en Aérosil® R972. Pour les plus faibles puissances volumiques (entre 300 et 1010 W.m^{-3}), afin de mettre en évidence l'influence de la concentration en Aérosil® R972 sur la pente à l'origine S, une échelle logarithmique a été utilisée (figure 7.3 à droite).

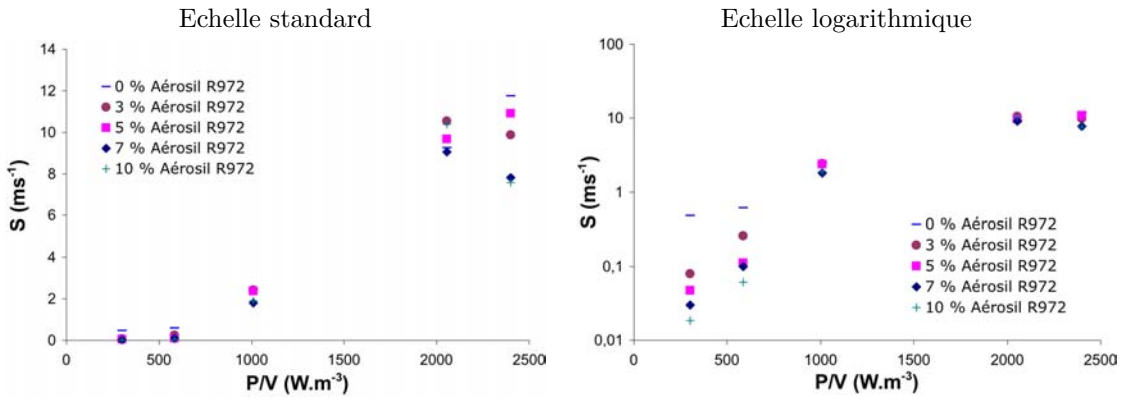

Figure 7.3 – *Vitesse de dispersion S des particules en fonction de la puissance volumique d'agitation pour différentes concentrations d'Aérosil® R972*

Sur le graphique avec échelle logarithmique, l'effet hydrophobe de l'Aérosil® R972 est très visible : pour les faibles puissances volumiques d'agitation, plus la concentration en silice hydrophobe est élevée, plus la vitesse de dispersion est faible.

Les graphiques de la figure 7.3 mettent également en avant trois gammes de puissances d'agitation :

- les faibles puissances volumiques d'agitation entre 0 et 585 W.m^{-3} pour lesquelles la vitesse de dispersion est fortement régie par le travail d'adhésion particules / eau,

- les puissances volumiques d'agitation intermédiaires entre 585 W.m^{-3} et la puissance optimale évoquée précédemment qui se situe entre 1010 et 2055 W.m^{-3}. C'est dans cette gamme intermédiaire à laquelle nous avons travaillé dans le chapitre 5 (1400 rpm et 1500 rpm, respectivement 820 et 1010 W.m^{-3}) et pour laquelle deux zones A et B ont été observées (figure 5.38).

- les puissances volumiques d'agitation supérieures à la puissance optimale pour lesquelles la vitesse de dispersion des particules ne dépend plus de leur travail d'adhésion (puisqu'on considère à 2400 W.m^{-3} que toutes les pentes S sont équivalentes d'après l'amplitude de l'erreur) ni de la puissance volumique.

7.2 Influence de la concentration en Aérosil® R972 pour chaque puissance volumique d'agitation de la phase aqueuse testée

La figure 7.4 met en évidence ce qui a été évoqué dans le paragraphe précédent à savoir l'effet du travail d'adhésion des particules pour chacune des puissances volumiques d'agitation étudiées.

Aux plus faibles puissances volumiques d'agitation (300 et 585 W.m^{-3}), l'effet hydrophobe de l'Aérosil® R972 est très nettement marqué. Dès 3% d'Aérosil® R972, la vitesse de dispersion chute fortement puis les courbes représentatives des cinétiques se positionnent dans l'ordre de l'évolution de la concentration de silice, les particules enrobées avec 5 % de silice hydrophobe se dispersant plus rapidement que celles enrobées avec 3 % de silice et ainsi de suite jusqu'à

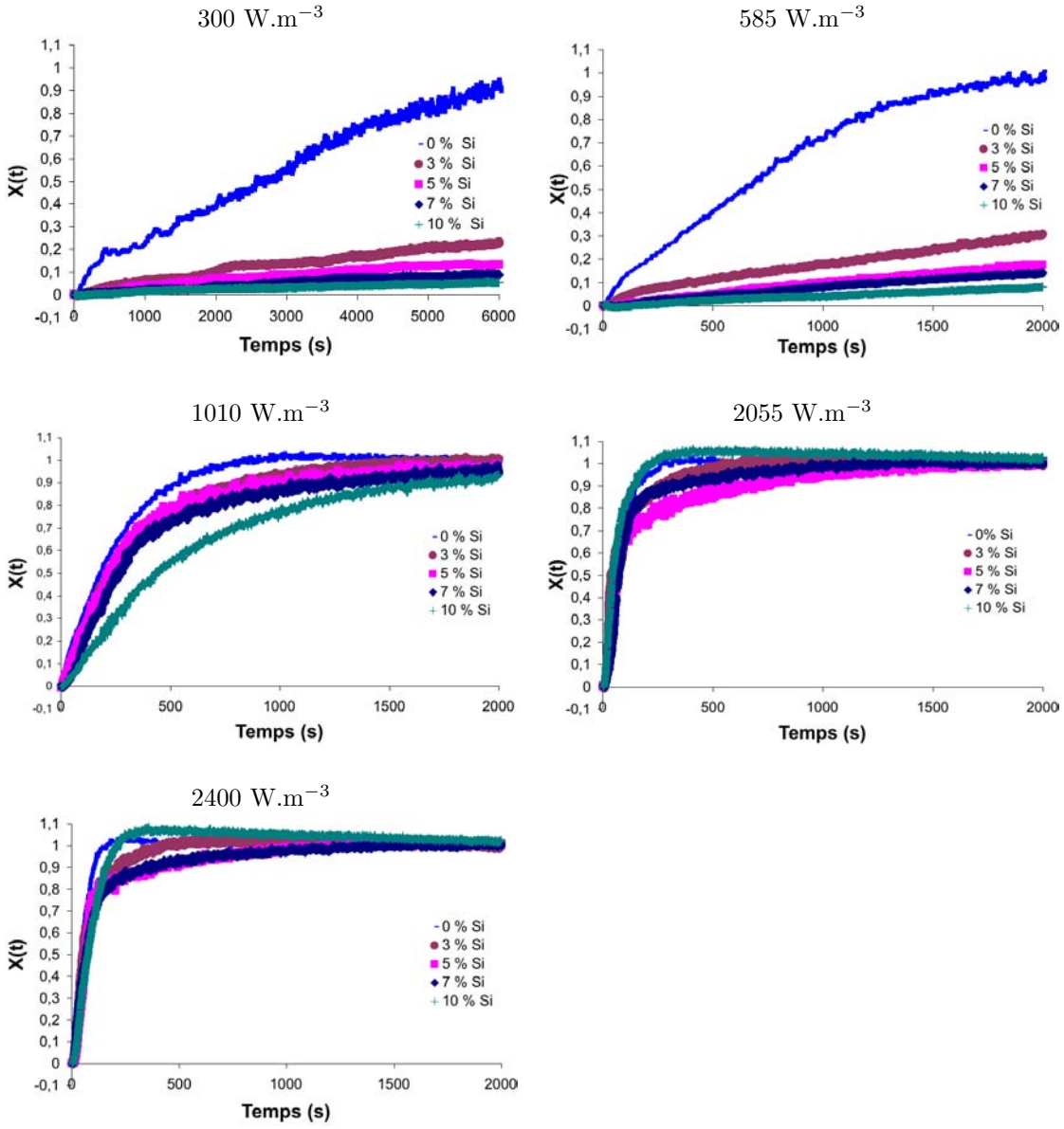

Figure 7.4 – *Influence de la concentration en Aérosil® R972 pour les différentes puissances volumiques testées*

la concentration de 10 %. Pour la puissance volumique de 1010 W.m^{-3}, graphiquement les deux cinétiques obtenues pour les deux concentrations extrêmes (0 % et 10 % de silice) se distinguent des cinétiques obtenues pour les concentrations intermédiaires pour lesquelles les courbes semblent se confondre même si là encore, elles se positionnent dans l'ordre de l'évolution de la concentration en silice hydrophobe. A cette puissance volumique, la vitesse de dispersion dépend encore du travail d'adhésion. Pour les plus fortes puissances d'agitation (2055 et 2400 W.m^{-3}), la puissance optimale est dépassée, toutes les courbes se superposent. Des différences sont tout de même observées dues aux fortes puissances d'agitation pour lesquelles la variation du signal de dispersion évolue beaucoup plus rapidement sans avoir le temps d'être à l'équilibre entraînant une reproductibilité moindre entre les trois essais effectués pour chaque cinétique.

Une autre représentation graphique permet de se rendre compte de l'influence de la concentration pour chacune des puissances volumiques d'agitation testées : figure 7.5.

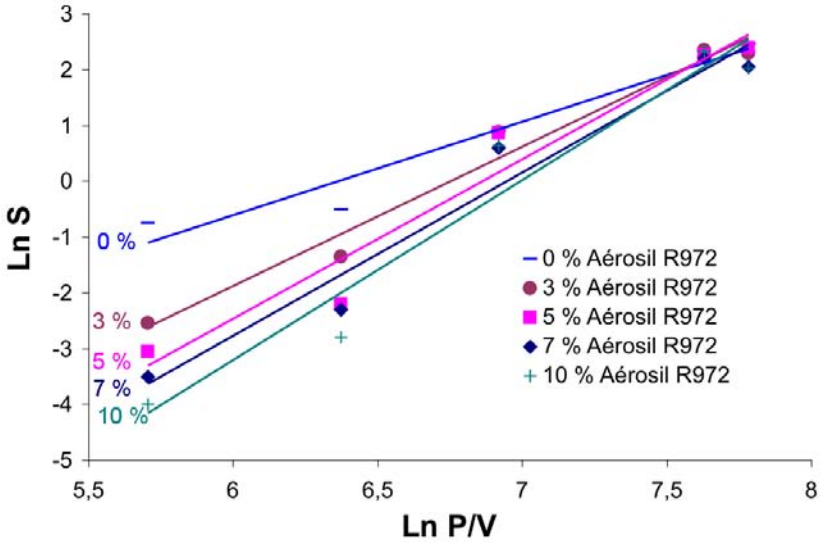

Figure 7.5 – *Représentation graphique de LnS en fonction de Ln(P/V) pour chacune des concentrations en Aérosil® R972 analysées*

Sur cette figure 7.5, les droites d'étalonnage se superposent dans l'ordre d'évolution de la concentration en Aérosil® R972 et elles se recoupent toutes en un seul point témoignant de la présence d'une puissance d'agitation optimale.

7.3 Conclusion

Ce chapitre témoigne de l'importance de la puissance d'agitation utilisée. Il est notamment intéressant d'observer l'existence d'une puissance d'agitation "seuil". Il n'est pas nécessaire de dépasser cette puissance, la dispersion des particules n'étant pas plus rapide. Des expérimentations avec un plus grand nombre de puissances volumiques testées aux alentours de cette puissance "seuil" nous permettrait de nous rendre compte si celle-ci est la même ou non pour les différents travaux d'adhésion. Graphiquement (figure 7.4) il est intéressant d'observer

également la forte différence entre la cinétique de dispersion du talc non enrobé et les autres cinétiques pour P/V = 300 et 585 W.m^{-3}, différence fortement atténuée à la puissance supérieure (1010 W.m^{-3}). L'effet hydrophobe de l'Aérosil® R972 est donc fortement visible pour les faibles puissances volumiques d'agitation, tend à s'estomper lorsque la puissance volumique augmente et n'est plus observé pour les fortes puissances d'agitation testées (2055 et 2400 W.m^{-3}).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'est inscrit dans la compréhension des phénomènes interfaciaux qui régissent la dispersion de poudres dans un liquide. Dans cette étude, la dispersion du talc dans une phase aqueuse agitée par action mécanique a été analysée. Afin de modifier les interactions entre les particules et le liquide, et également entre les particules elles-mêmes, le talc a été enrobé avec de la silice nanométrique hydrophobe (Aérosil® R972). Il s'agit d'un enrobage à sec sans utilisation de solvants ni d'étape de séchage. Deux appareils d'enrobage ont été utilisés. Le Cyclomix®, déjà utilisé entre autre pour l'enrobage à sec de gel de silice par du stéarate de magnésium [Ouabbas, 2007], a confirmé dans cette étude sa capacité à enrober. Le broyeur à billes planétaire a également permis d'obtenir un enrobage discret des particules de talc, recouvertes par une répartition régulière d'agglomérats de silice hydrophobe.

La concentration en Aérosil® R972, variant de 0 % à 10 % en masse, est le premier paramètre étudié. La méthode de la goutte d'eau posée sur comprimé, une des techniques utilisées pour la caractérisation de la mouillabilité des particules, montrent l'hydrophobisation des particules lorsque la concentration en silice hydrophobe augmente. L'angle de contact mesuré par cette technique augmente d'environ 53° pour le talc non enrobé à environ 130° pour le talc enrobé avec 10 % de silice, et ce quel que soit l'appareil utilisé pour l'enrobage. Cela correspond à une diminution du travail d'adhésion particules - eau W_a de 115 mJ.m^{-2} à 25 mJ.m^{-2}. Le travail d'adhésion de l'Aérosil® R972 brute calculé par la même technique étant de 16 mJ.m^{-2}, nous pouvons considérer qu'avec 10 % de silice hydrophobe, le recouvrement du talc est presque total. Cette diminution du travail d'adhésion est mis en parallèle avec la chute de la vitesse de dispersion des particules. Cette vitesse de dispersion est caractérisée par la pente à l'origine S_x des courbes traduisant la cinétique de dispersion des particules enrobées avec une concentration x (en %) de silice hydrophobe. Afin de s'affranchir du procédé utilisé, le rapport S_x/S_0 est également utilisé, S_0 étant la pente à l'origine du talc non enrobé mais traité dans chacun des appareils dans les mêmes conditions que le talc enrobé. Ainsi, la forme des courbes $S_x/S_0 = f(W_a)$ met en évidence deux domaines. Dans le domaine des forts travaux d'adhésion (entre 105 et 120 mJ.m−2), qui correspond aux faibles concentrations en Aérosil® R972, de très petites variations de W_a entraîne une forte modification de S_x/S_0. En revanche, entre 20 et 105 mJ.m^{-2} lorsque le travail d'adhésion varie cela entraîne des modifications beaucoup plus faibles de $S_x/S_0 = f(W_a)$.

Dans le cas du talc traité seul dans les deux appareils, d'autres modifications ont été mises en évidence. De légères modifications du travail d'adhésion sont certes observées, notamment avec le Cyclomix® entre 0 min et 30 min (entre 108 et 115 mJ.m^{-2}), ces modifications pouvant expliquer en partie l'augmentation de la vitesse de dispersion, d'autant qu'elles se produisent dans le domaine où les variations du travail d'adhésion ont un fort impact sur S_x/S_0. Cependant, ces variations sont beaucoup moins franches avec le broyeur à billes planétaire et avec le

Cyclomix® entre 30 min et 60 min, pourtant le rapport S_x/S_0 varie. Nous avons conclu que d'autres paramètres que le travail d'adhésion semblent modifier la vitesse de dispersion des particules. Les mesures effectuées vont dans le sens d'une abrasion de l'extrémité des feuillets du talc. L'air, contenu dans les nano-pores formés au niveau de ces extrémités, disparaît en diminuant la flottabilité des particules, améliorant donc la dispersibilité. La diminution de nano-porosité est notamment confirmée par l'augmentation des densités aérée et tassée. Ces extrémités de feuillets abrasées forment alors un léger enrobage des particules mères de talc sans modifier significativement leur taille. Cela modifie la rhéologie de la poudre, fragilisant les agrégats et améliorant la coulabilité de la poudre. Ce sont tous ces phénomènes qui vont dans le sens d'une amélioration de la dispersibilité de la poudre.

Lorsque le talc est enrobé avec 3 % d'Aérosil® R972, les mêmes phénomènes qu'en l'absence de silice entrent en jeu. S'ajoute à cela une insertion de la silice nanométrique entre les feuillets du talc, diminuant d'autant la porosité du talc. De plus, un résultat inattendu est observé : après 60 min d'enrobage avec les deux appareils en présence de 3 % de silice, le travail d'adhésion retrouve la même valeur que celle le talc brut, environ 115 mJ.m^{-2}, alors que sa valeur est situé entre 40 et 55 mJ.m^{-2} après une minute d'enrobage. Les résultats avec la CGI et la méthode de la goutte posée avec deux liquides vont dans le sens d'une hydrophilisation de l'Aérosil® R972 avec le temps d'enrobage liée vraisemblablement à une dégradation du greffage hydrophobe diméthyldichlorosilane.

Avant d'interpréter les résultats sur l'Aérosil® R972 brute, les résultats en CGI et avec la technique de la goutte posée avec deux liquides ont permis de conforter les résultats évoqués précédemment. Tout d'abord les résultats en CGI sur le talc brut confirme que celui-ci est composé de sites hautement énergétiques au niveau des surfaces latérales et de sites basse énergie au niveau des surfaces basales. Lorsque le temps de traitement du talc augmente ou lorsque celui-ci est en présence de silice hydrophobe, la diminution de γ_S^d en CGI-DI, caractéristique d'une moins grande adsorption des alcanes linéaires au niveau des sites de haute énergie, va dans le sens d'une abrasion de l'extrémité des feuillets et de l'insertion de silice au niveau de ces sites. La diminution de ΔG_a^{sp} traduit également une disparition des sites hautement énergétiques, contribuant à une diminution des liaisons Hydrogène entre les silanols présents au niveau de ces sites, et le chloroforme. La présence de silice hydrophobe est confirmée par les FDRJ obtenues en CGI-CF. Lorsque la concentration en silice augmente l'augmentation en proportion du nombre de sites basse énergie et la diminution du nombre de sites haute énergie vont également dans le sens du masquage des sites de haute énergie par la silice.

Comme évoqué précédemment, les résultats en CGI étayeraient l'hypothèse selon laquelle le greffage hydrophobe de l'Aérosil® R972 pourrait être dégradé avec le temps de passage dans les appareils d'enrobage. Des modifications sont observées en CGI-DI (augmentation de γ_S^d et diminution de ΔG_a^{sp}) et en CGI-CF (apparition de sites de haute énergie sur les FDRJ à l'octane). Cette hydrophilisation est nettement confirmée par les résultats de goutte posée avec deux liquides, notamment une forte augmentation de γ_S^p de 2,5 à 11,7 mJ.m^{-2}. Il faut cependant prendre ces résultats avec précaution car ils proviennent de l'étude de l'Aérosil® R972 traitée seule au broyeur à billes planétaire. Or, les forces d'impact ayant lieu sur la silice seule dans le broyeur ne sont peut-être pas les mêmes que les forces s'appliquant aux 3 % de silice présente en présence de 97 % de talc lors de l'enrobage.

Le dernier chapitre représente une prospection de l'étude de la puissance volumique d'agi-

tation de la phase aqueuse sur la dispersion du talc enrobé avec différentes concentrations de silice hydrophobe. Grâce à ce travail, trois zones de puissances ont été identifiées. Une première zone pour les faibles puissances d'agitation, au sein de laquelle la vitesse de dispersion est fortement régie par le travail d'adhésion. Une deuxième zone pour les puissances d'agitation intermédiaires (entre 585 $W.m^{-3}$) correspond aux puissances d'agitation utilisées dans le chapitre 5. Dans cette zone de puissance, le travail d'adhésion influence fortement la vitesse de dispersion pour les fortes valeurs de W_a (105 - 120 $mJ.m^{-2}$) et cette influence est beaucoup plus faible pour 20 $mJ.m^{-2} < W_a <$105 $mJ.m^{-2}$. Enfin, lorsque la puissance d'agitation est supérieure à une puissance optimale, la vitesse de dispersion atteint son maximum.

La dispersion des particules dans un liquide est un procédé très important dans certains secteurs utilisant les solides divisés. Ces résultats mettent en lumière l'importance de différents paramètres régissant la dispersion de particules dans l'eau. C'est le cas tout d'abord du travail d'adhésion qui traduit les interactions entre les particules et le liquide et qui peut directement être relié à la vitesse de dispersion de la poudre. De même, d'autres paramètres peuvent également faire varier la vitesse de dispersion comme la nano-porosité régissant la flottabilité mais également la morphologie des particules et leur coulabilité.

Afin de compléter cette étude expérimentale, plusieurs travaux pourraient être menés concernant l'étude du temps d'enrobage. Il serait intéressant de le tester sur une autre concentration en Aérosil® R972. Le fait d'utiliser une concentration élevée en silice (10 %) permettrait de se rendre compte si le travail d'adhésion retrouverait également la valeur du travail d'adhésion du talc brut après un certain temps d'enrobage. Par rapport à l'hydrophilisation de l'Aérosil® R972 lors de l'étude d'enrobage observée dans cette étude, un dosage des fonctions silanols (de la silice) permettrait peut-être d'observer quantitativement la dégradation du greffage hydrophobe sur l'Aérosil® R972 traitée seule au broyeur mais également sur la silice enrobant le talc avec différents temps.

L'utilisation de particules lamellaires et hétérogènes comme le talc, qui plus est hydrophobe, ne facilite pas les mesures d'angle de contact. Une poudre plus hydrophile dont l'angle de contact ne dépasserait pas 90° après enrobage, permettrait des mesures d'angles de contact dynamiques, proche de ce qui se passe en dispersion lors de la mouillabilité d'un lit de poudre par capillarité. A l'inverse, le talc est un très bon modèle pour notre système de dispersion : sa composante hydrophobe fait qu'il se disperse suffisamment lentement pour pouvoir observer les différentes étapes des cinétiques de dispersion et du fait de son indice de réfraction le signal que le talc offre vis-à-vis de notre système de dispersion est non négligeable par rapport à d'autres poudres. De plus, le risque d'utiliser une poudre trop hydrophile serait d'être en présence d'une légère dissolution ou d'un "gonflement" des particules (comme des particules à base de cellulose) modifiant le signal mesuré en dispersion. L'enrobage du talc avec de la silice hydrophile type Aérosil® 130 permettrait d'étudier la possibilité d'améliorer les dispersion des particules par hydrophilisation de celles-ci. Il serait alors intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus sur le temps de traitement du talc seul qui de lui-même améliore la dispersion des particules.

Il est intéressant de noter que l'enrobage à sec ne modifie pas seulement les interactions

entre le solide et le liquide mais également les interactions solide-solide. Afin d'observer uniquement l'effet du travail d'adhésion, il serait intéressant de réaliser une étude en utilisant différents liquides avec différentes tensions de surface ce qui aurait pour but d'intervenir simplement au niveau du travail d'adhésion solide-liquide.

Nomenclature

a_{CH_2}	(m^2)	aire occupée par un groupement méthylène adsorbé
A	(m^2)	aire d'une surface
A		taux final de dispersion
A_1		coefficient de condensation (probabilité d'adsorption de la molécule à la collision)
A_{ii}		constante de Hamaker caractéristique de l'interaction de dispersion à courtes distances entre deux corps de matériels i
C		constante de Washburn
C(t)	(g.L−1)	concentration de particules dispersées à un instant t
C_{BET}		constante BET
C_{Si}	(%)	concentration en masse de silice hydrophobe
C_{talc}	(%)	concentration en masse de talc
C_{tot}	(g.L−1)	concentration de particules dispersées pour une dispersion totale
d	(m)	distance
D	(m)	diamètre
D_A	(m)	diamètre d'un mobile d'agitation
D_c	($L.s^{-1}$)	débit corrigé du gaz vecteur
D_C	(m)	diamètre d'une cuve d'agitation
D_s	($L.s^{-1}$)	débit du gaz vecteur en sortie de colonne
D_p	(m)	diamètre de particules
e	(m)	épaisseur de la lame de Wilhelmy
e (e$\in [0,1]$)		coefficient de restitution
E_1	(J)	énergie d'adsorption de la première couche ou énergie d'activation de la désorption
E_i	(J)	énergie d'impact lors des collisions entre les billes du broyeur à billes planétaire
E_L	(J)	énergie de liquéfaction de l'adsorbat à sa température de liquéfaction
F_{12}	(N)	force d'adhésion entre deux sphères 1 et 2 rigides macroscopiques et non poreuses
F_{cap}	(N)	force capillaire
F_{coul}	(N)	force de coulomb ou force électrostatique entre deux charges électriques
Fr		nombre de Froude
g	($m.s^{-2}$)	accélération due à la pesanteur
h	(J.s)	constante de Plank
h	(m)	hauteur parcourue par le liquide en montée capillaire

H	(m)	hauteur de liquide dans la cuve de dispersion
H_R		rapport d'Hausner
I_c		indice de Carr
I_{irr}		indice d'irréversibilité en CGI
I_h		indice d'hétérogénéité en CGI
$I_M(\chi_T)$		indice de morphologie en CGI
I^{sp}		Interaction spécifique
J		facteur de compressibilité de James et Martin utilisé en CGI-CF
k	($J.K^{-1}$)	constante de Boltzman
K_A		constante d'acidité d'un solide
K_B		constante de basicité d'un solide
l	(m)	longueur
l_a	(m)	taille caractéristique des aspérités de surface
l_{liant}	(m)	épaisseur de la couche de liant au niveau du point de collision
L	(m)	longueur de la colonne en CGI
m	(kg)	masse
M	($g.mol^{-1}$)	masse molaire
M_{ads}	($g.g^{-1}$)	quantité de sonde adsorbée par gramme d'échantillon
M_0	($g.g^{-1}$)	quantité de sonde adsorbée dans une monocouhe par gramme d'échantillon
n_c		nombre d'atomes de carbone
n_{cap}		nombre de capillaires
n_m		nombre de molécules
$\bar{n}$		nombre moyen de collisions entre billes dans le broyeur à billes planétaire
N_{ads}	($mol.g^{-1}$)	nombre de moles de sonde adsorbées par gramme d'échantillon
N_0	($mol.g^{-1}$)	nombre de moles dans une monocouche par gramme d'échantillon
N_A	(mol^{-1})	nombre d'Avogadro
N_{des}	($mol.g^{-1}$)	nombre de moles de sonde désorbées par gramme d'échantillon
N_P		nombre de puissance
N_Q		nombre de pompage
N_R	(s^{-1})	vitesse de rotation d'un agitateur
N_{Rm}	(s^{-1})	vitesse de rotation minimale d'un agitateur pour mettre des particules en suspension sans que celles-ci ne se redéposent au fond d'une cuve
NA		nombre accepteur d'électrons selon Gutmann
ND		nombre donneur d'électrons selon Gutmann
N(P,T)		isotherme d'adsorption
P	(Pa)	pression
P_0	(Bars)	pression du gaz dans l'enceinte de mesure du pycnomètre
P_1	(Bars)	pression du gaz dans l'enceinte de référence du pycnomètre
P_A	(W)	puissance d'agitation
P_{ch}	(Pa)	pression de vapeur dans la chambre du microscope électronique à balayage
P_e	(Pa)	pression en entrée de colonne CGI
P_s	(Pa)	pression en sortie de colonne CGI
P^0	(Pa)	pression de vapeur saturante d'un liquide

P^*		valeur de Parachor
P/P^0		pression partielle
P/V	($W.m^{-3}$)	puissance volumique d'agitation ou puissance dissipée par unité de volume
q_i		nombre d'atomes par unité de volume
Q	($m^3.s^{-1}$)	débit de pompage
$Q_{A\ ou\ B}$	(C)	charge d'une particule A ou B
r	(m)	rayon de courbure
R		constante des gaz parfaits
R	(m)	rayon
R(t)	(V)	tension obtenue pour une concentration C(t) de particules dispersées
R_p	(m)	rayon d'une particule
R_h	(m)	rayon hydrodynamique de pores
R_{max}	(V)	tension obtenue pour une dispersion totale de particules
R_s	(m)	rayon statique de pores
Re		nombre de Reynolds
S	(ms^{-1})	pente à l'origine des courbes représentant les cinétiques de dispersion
S_{BET}	($m^2.g^{-1}$)	surface spécifique
S_{des}	(m^2)	aire proportionnelle à N_{des} pour chaque point du chromatogramme obtenu en CGI-CF
S_c ou $S_{1/2}$		coefficient d'étalement entre une phase 1 et une phase 2
St^*		nombre de Stokes critique
T	(°C)	température
T	(°C)	température
T_{pl}	(°C)	température de la platine Peltier
t	(s)	temps
t_0	(s)	temps mort (temps de rétention du CH_4)
t_n	(s)	temps net de rétention d'une sonde injectée en CGI
t_R	(s)	temps de rétention d'une sonde injectée en CGI
U_A	(J)	énergie d'interaction attractive
U_{Debye}	(J)	énergie potentielle due aux interactions de Debye
U_{Keesom}	(J)	énergie potentielle due aux interactions de Keesom
U_{London}	(J)	énergie potentielle due aux interactions de London
U_R	(J)	énergie d'interaction répulsive
U_T	(J)	énergie d'interaction entre deux particules
v	($m.s^{-1}$)	vitesse
$\bar{v_r}$	($m.s^{-1}$)	moyenne de la vitesse relative des billes dans le broyeur à billes planétaire
v_1	(Hz)	fréquence de vibration perpendiculairement à la surface de la molécule adsorbée
v_p	($m.s^{-1}$)	vitesse linéaire en bout de pales
v_{Stokes}	($m.s^{-1}$)	vitesse de sédimentation
V	(L ou m^3)	volume
$\overline{V}$	(L/m)	volume molaire
V_0	(cm^3)	volume de l'enceinte de mesure du pycnomètre
V_1	(cm^3)	volume de l'enceinte de référence du pycnomètre

V_E	(cm^3)	volume de l'échantillon au pycnomètre
V_n	(L)	volume net de rétention d'une sonde injectée en CGI
W_{11} ou W_{22}	($J.m^{-2}$)	travail de cohésion d'une phase 1 ou 2
W_{12}	($J.m^{-2}$)	travail d'adhésion entre une phase 1 et une phase 2
$W_a = W_{SL}$	($J.m^{-2}$)	travail d'adhésion solide / liquide
W_a^{AB}	($J.m^{-2}$)	contribution des interactions acide-base au travail d'adhésion
W_c	($J.m^{-2}$)	travail de cohésion
$W_a^{CH_2}$	($J.m^{-2}$)	travail d'adhésion entre un solide et un alcane
$W_{ét}$	($J.m^{-2}$)	travail d'étalement
W_F	(J)	énergie consommée par la création d'une fracture
W_{imm}	($J.m^{-2}$)	travail d'immersion
W_S	(%)	rapport entre le poids du liquide et celui du solide
W_{SL}=W_a	($J.m^{-2}$)	travail d'adhésion solide / liquide
X(t)		concentration adimensionnée de particules dispersées en fonction du temps

α		constante pour le calcul de N_{Rm} dépendant du mobile d'agitation
α_m	($C^2.J^2.m^{-1}$)	polarisabilité d'une molécule
β	($m^2.mJ^{-1}$)^2	constante du modèle de Neumann
β_{ii}		constante de London pour l'interaction entre deux atomes i
$\chi(\varepsilon)$		fonction de distribution
χ_{CA}		fonction de distribution dans le cadre de l'approximation de la condensation
χ_T		paramètre qui traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière qu'une molécule ramifiée
ΔE_I	($J.m^{-2}$)	variation dans l'énergie interfaciale due à l'immersion et l'étalement
ΔE_K	(J)	variation d'énergie cinétique d'une particule qui tombe dans un liquide
ΔE_P	(J)	variation d'énergie potentielle lorsqu'une particule traverse une interface liquide - vapeur
$\Delta G_a = \Delta G_{SL}$	($J.m^{-2}$)	variation d'enthalpie libre d'adsorption
$\Delta G_a^{CH_2}$	($J.m^{-2}$)	incrément d'enthalpie libre d'adsorption par groupement méthylène
ΔG_a^d	($J.m^{-2}$)	variation de la composante dispersive de l'enthalpie libre d'adsorption
ΔG_a^M	($J.m^{-2}$)	soustraction de l'enthalpie libre d'adsorption d'un alcane cyclique ou ramifié à l'enthalpie libre d'adsorption d'un hypothétique alcane linéaire
ΔG_a^{sp}	($J.m^{-2}$)	variation de la composante spécifique de l'enthalpie libre d'adsorption

ΔG_{SL}=ΔG_a	(J.m^{-2})	variation d'enthalpie libre d'adsorption
ΔH_a^{sp}	(J.m^{-2})	variation de la composante spécifique de l'enthalpie d'adsorption
ΔS_a^{sp}	(J.m^{-2})	variation de la composante spécifique de l'enthropie d'adsorption
η_L	(Pa.s)	viscosité dynamique d'un liquide
γ_L ou γ_{LV}	(N.m^{-1})	tension de surface d'un liquide de surface d'un liquide(ou tension interfaciale liquide / vapeur)
ε		énergie d'adsorption d'un site
ε_0	(C^2.J^{-1}.m^{-1})	permittivité du vide
ε_m		permittivité relative du milieu
ε_p		porosité du lit de poudre
γ^+	(J.m^{-2})	terme donneur d'électrons de la composante acide base d'une énergie de surface
γ^-	(J.m^{-2})	terme accepteur d'électrons de la composante acide base d'une énergie de surface
γ^{AB}	(J.m^{-2})	composante acide base d'une énergie de surface
γ_F	(J.m^{-2})	énergie spécifique de rupture
γ_{SV}	(J.m^{-2})	énergie interfaciale solide / vapeur
γ^d	(J.m^{-2})	composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide S ou d'un liquide L
γ^p	(J.m^{-2})	composante polaire de l'énergie de surface d'un solide S ou d'un liquide L
γ_{CH_2}	(J.m^{-2})	énergie de surface d'une substance constituée uniquement de groupements méthylène
γ_S	(J.m^{-2})	énergie de surface d'un solide
γ_{SL}	(J.m^{-2})	énergie interfaciale solide / liquide
γ_{SV}	(J.m^{-2})	énergie interfaciale solide / vapeur
$\Gamma(p)$		nombre de molécules de vapeur adsorbées par unité de surface
κ	(m^{-1})	inverse de la longueur d'écran de Debye
μ	(C.m)	moment dipolaire
ν	(s^{-1})	fréquence d'oscillation électronique
ϕ		constante du modèle de Good et Garifalco
Φ	(°)	angle d'un pont liquide
π_e	(J.m^{-2})	pression d'équilibre d'étalement
ψ		constante pour le calcul de N_{Rm} dépendant du mobile d'agitation
Ψ_0	(V)	potentiel électrostatique
ρ	(kg.m^{-3})	densité ou masse volumique
τ		tortuosité
θ	(°)	angle de contact
θ_a	(°)	angle de contact d'avancée
θ_r	(°)	angle de contact de retrait
$\theta(\varepsilon, P_m, T_m)$		isotherme local
ζ	(V)	potentiel zêta

Table des figures

1.1 Représentation graphique de la lame de Wilhelmy 9
1.2 Travail de cohésion et travail d'adhésion 10
1.3 Coefficient d'étalement 11
1.4 Goutte de liquide déposée sur un substrat solide. Représentation des forces au niveau de la ligne de contact solide-liquide-vapeur 18
1.5 Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone, n_c, des sondes n-alcanes 25
1.6 Détermination de l'indice de morphologie $I_M(\chi_T)$ 26
1.7 Détermination de la variation d'enthalpie libre spécifique d'une sonde polaire également appelée I_{sp} 27
1.8 Obtention de l'isotherme de désorption d'une sonde à partir d'un chromatogramme de CGI-CF 28
1.9 Lissage d'une FDCA pour la détermination d'un indice d'hétérogénéité I_h . . 31

2.1 Les différentes contraintes de broyage 34
2.2 Les états de saturation du milieu granulaire par le liant 38
2.3 Schéma d'un pont liquide entre deux sphères identiques 39
2.4 Les étapes de mise en suspension d'une poudre 42
2.5 Mouillage et pénétration d'un grain de poudre 43
2.6 Représentation schématique des quatre états impliqués dans le film de flottaison pour le transfert d'une particule de la phase vapeur à la phase liquide - figure tirée de [Diao et Fuerstenau, 1991] 44
2.7 mobile de dispersion : défloculeuse 45
2.8 Schéma représentatif de la théorie DLVO en fonction de la distance entre deux surfaces. ❶ Représentation d'un potentiel de surface ❷ Evolution des potentiels de surface en fonction de l'augmentation de la force ionique ($a \rightarrow d$) 48
2.9 Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule 49
2.10 Stabilité d'une suspension en fonction du potentiel zêta [Vallar et al., 1999] . 50

3.1 Représentation schématique de l'enrobage en voie sèche 56
3.2 Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) du Cyclomix® 59
3.3 Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) du broyeur à billes planétaire 60
3.4 Structure tridimensionnelle d'un feuillet de talc 61

4.1 Représentation schématique du microscope électronique à balayage 66

4.2 Images MEB des particules brutes de talc J (à gauche) et d'Aérosil® (à droite) 67
4.3 Angle de déviation et intensité de la lumière diffractée 68
4.4 Distribution granulométrique du talc $F2$ brut en voie sèche (3,5 bars) 68
4.5 Les différents isothermes d'adsorption / désorption 69
4.6 Mesure de l'angle de talus en fonction de la forme du talus 72
4.7 Rhéomètre à poudre FT4 73
4.8 Mouvements descendant (1) et ascendant (2) de l'hélice du FT4 [Freeman, 2007] 73
4.9 Exemple de résultat obtenu avec le rhéomètre FT4 74
4.10 Principe de la méthode de Stevens 75
4.11 Représentation schématique de la goutte posée 76
4.12 Image d'une goutte posée sur un comprimé de talc $F1$ non enrobé (A) et de talc $F1$ enrobé avec 5 % de silice hydrophobe 76
4.13 Représentation schématique de la montée capillaire 77
4.14 Principe de la DVS 77
4.15 Représentation schématique de la CGI 79
4.16 Représentation schématique du capteur à fibres optiques 81
4.17 Représentation schématique du montage expérimental global 82
4.18 Photo de la cuve de dispersion 82
4.19 Cinétique de dispersion du talc $F2$ brut 84

5.1 Granulométries en voie humide (taille de billes : 15 mm) : choix des paramètres d'utilisation du BBP 88
5.2 Granulométries en volume et en nombre du talc F2 enrobé au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe 90
5.3 Granulométries en volume et en nombre du talc J enrobé au BBP10 avec différentes concentrations de silice hydrophobe 90
5.4 Granulométries en volume et en nombre du talc J enrobé au BBP15 avec différentes concentrations de silice hydrophobe 90
5.5 Surface spécifique des particules de talc $F2$ enrobées à différentes concentrations de silice hydrophobe 92
5.6 Talc F2 enrobé au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe (x 6400) 93
5.7 Talc J enrobé au BBP10 avec différentes concentrations de silice hydrophobe (x 6400) 94
5.8 Talc F2 (à gauche) et talc J (à droite) enrobés avec 10 % de silice hydrophobe (x 12800) 95
5.9 Talc F2 enrobé (5 % Si) libre (à gauche) et après compression à 30 kN (à droite) (x 6400) 96
5.10 Méthode de Stevens : nombre de mouillage des particules enrobées en fonction de la concentration en silice hydrophobe 97
5.11 Evolution du travail d'adhésion en fonction de la concentration de silice hydrophobe 98
5.12 Cyclomix® : Influence de la concentration d'enrobage du talc F2 sur les cinétiques de dispersion brutes 100
5.13 Cyclomix® : influence de la concentration en silice hydrophobe sur la cinétique de dispersion des particules F2 composites 100

5.14 Cyclomix® : vitesse de dispersion initiale des particules enrobées au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe 102
5.15 Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion des particules de talc $F2$ enrobées au Cyclomix® avec différentes concentrations de silice hydrophobe . 102
5.16 BBP : Influence de la concentration en silice hydrophobe sur la cinétique de dispersion des particules J10 (A) et J15 (B) 103
5.17 BBP : vitesse de dispersion des particules enrobées au BBP avec différentes concentrations de silice hydrophobe 103
5.18 Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion pour chacun des procédés utilisés 104
5.19 Influence du temps de passage au Cyclomix® sur la taille des particules de talc F3 non enrobées (à gauche) et enrobées de 3 % de silice hydrophobe (à droite) 105
5.20 BBP : Influence du temps de passage au BBP10 et au BBP15 sur la granulométrie en voie sèche (3,5 bars) du talc J avec 0 % et 3 % de silice hydrophobe 105
5.21 BBP : influence du temps de passage au BBP10 (A) et BBP15 (B) sur la granulométrie en voie humide sans silice hydrophobe 106
5.22 Surface spécifique du talc F3 (Cyclomix®) et du talc J (BBP10) en fonction du temps de traitement 107
5.23 Evolution du travail d'adhésion en fonction du temps de traitement 109
5.24 Images MEB attestant de la présence de silice hydrophobe à la surface du talc $F2$ après 60 min d'enrobage en présence de 3 % de silice hydophobe 110
5.25 Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les cinétiques de dispersion des particules de talc F3 (Cyclomix®) et J (BBP10 et BBP15) 111
5.26 Résultat DRX du talc J brut et après 60 min de passage au BBP10 (200 rpm, diamètre de billes 10 mm) 112
5.27 Résultat pour une vitesse de rotation du BBP de 300 rpm et un diamètre de bille de 12,5 mm, tiré de [Kano et Saito, 1998] 112
5.28 Image MEB de replis renfermant une nano-porosité à l'extrémité d'une particule de talc [Zbik et Smart, 2002] 113
5.29 Influence du temps de traitement sur les densités aérée et tassée du talc F3 . 113
5.30 Abrasion des extrémités des lamelles du talc, diminution de la nano-porosité . 114
5.31 Images MEB du talc F3 brut et après 60 min de traitement au Cyclomix® . . 115
5.32 Résultats du rhéomètre à poudre FT4 : influence du temps de passage au Cyclomix® sur la rhéologie du talc F3 116
5.33 Influence du temps de traitement (3 % Si) sur les cinétiques de dispersion des particules de talc F2 (Cyclomix®) et J (BBP10 et BBP15) 117
5.34 BBP10 : Influence du temps de passage (1 min et 30 min) sur la morphologie des particules de talc J enrobées avec 3 % de silice hydrophobe, observées au MEB 118
5.35 Agglomération de la silice hydrophobe avec le temps d'enrobage 119
5.36 Cyclomix® : Influence du temps de passage (1 min et 60 min) sur la morphologie des particules de talc F2 enrobées avec 3 % de silice hydrophobe, observées au MEB (images des comprimés) 120
5.37 Insertion de la silice hydrophobe dans les interstices des particules de talc . . 120
5.38 Variations de S_x/S_0 en fonction du travail d'adhésion pour l'influence de la concentration en silice et l'influence du temps d'enrobage pour 3 % de silice avec chacun des procédés utilisés 121

5.39 Variations de S_x/S_0 en fonction du temps de traitement pour 0 % de silice avec chacun des procédés utilisés . . . 122
5.40 Variations de S_x/S_0 en fonction du BFE du talc traité au Cyclomix® à différents temps . . . 122

6.1 Insertion d'un alcane linéaire entre deux feuillets de talc . . . 126
6.2 Isothermes obtenues avec le talc J brut . . . 127
6.3 FDRJ obtenues avec le talc J brut . . . 128
6.4 Isothermes obtenues avec l'Aérosil® R972 brute . . . 129
6.5 FDRJ obtenues avec l'Aérosil® R972 . . . 130
6.6 Tracé des FDRJ en fonction du taux d'enrobage . . . 133
6.7 Tracé des FDRJ en fonction du temps de traitement (0 % Si) . . . 136
6.8 Tracé des FDRJ en fonction du temps d'enrobage (3 % Si) . . . 138
6.9 Hystérèses entre isothermes d'adsorption et de désorption de l'Aérosil® R972 brute (à gauche) et après traitement durant 60 min au BBP15 (à droite) . . . 140
6.10 Agglomération de l'Aérosil® R972 après passage durant 60 min au BBP15 . . 141
6.11 Tracé des FDRJ de l'Aérosil® R972 brute et après 60 min de passage au BBP15 141
6.12 Influence du temps de traitement du talc F1 sur la fraction massique d'eau adsorbé . . . 144

7.1 Influence de la puissance volumique d'agitation sur les cinétiques de dispersion de particules de talc enrobées avec différentes concentrations en Aérosil® R972 149
7.2 Comparaison des cinétiques de dispersion pour les puissances volumiques les plus élevées (2055 et 2400 W.m^{-3}) aux deux concentrations extrêmes en Aérosil® R972 : 0 et 10 % . . . 150
7.3 Vitesse de dispersion S des particules en fonction de la puissance volumique d'agitation pour différentes concentrations d'Aérosil® R972 . . . 151
7.4 Influence de la concentration en Aérosil® R972 pour les différentes puissances volumiques testées . . . 152
7.5 Représentation graphique de LnS en fonction de Ln(P/V) pour chacune des concentrations en Aérosil® R972 analysées . . . 153
6 Energie de surface du talc obtenue dans différentes études . . . 183
7 Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork" . . . 187
8 Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale en fonction de P et de son logarithme . . . 188

Liste des tableaux

1.1 Valeurs d'énergie de surface obtenues par différentes techniques pour trois poudres différentes. *CGI = Chromatographie gaz inverse. 8
1.2 Tensions de surface de quelques liquides 9

4.1 Interprétation de l'indice de Carr et du rapport d'Hausner 72
4.2 Caractéristiques du système d'agitation 83

5.1 Paramètres d'étude du Cyclomix® 88
5.2 Paramètres d'étude du BBP10 et du BBP15 89
5.3 Granulométrie en volume des talcs F et J bruts 89
5.4 Masses volumiques des talcs $F2$ et $J15$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe d'enrobage 91
5.5 Surface spécifique des talcs $F2$ et $J10$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe 91
5.6 Test de Stevens avec le talc F2 enrobé avec différentes concentrations en silice hydrophobe 96
5.7 Angles de contact dynamiques mesurés en montée capillaire avec le talc F2 pour $C_{\mathrm{Si}} \leq 2$ % 97
5.8 Angles de contact statiques des talcs $F2$, $J10$ et $J15$ avec différentes concentrations en silice hydrophobe d'enrobage 98
5.9 Cyclomix® : pentes à l'origine S_x déterminées pour chaque cinétique de dispersion 101
5.10 Masses volumiques du talc $F2$ après différents temps de traitement ou d'enrobage 106
5.11 Masses volumiques des talcs $J10$ et $J15$ après différents temps de traitement ou d'enrobage 106
5.12 Influence du temps de traitement sur l'angle de contact dynamique des talcs F3 et J sans silice hydrophobe 107
5.13 Influence du temps de traitement sur l'angle de contact statique et le travail d'adhésion avec l'eau des talcs F3 et J sans silice hydrophobe 108
5.14 Influence du temps d'enrobage sur l'angle de contact statique et le travail d'adhésion avec l'eau des talcs F2 et J en présence de 3 % de silice hydrophobe 108
5.15 Influence du temps de traitement des talcs F3 et J sans silice hydrophobe sur leur vitesse de dispersion 111
5.16 Influence du temps de traitement (0 % Si) sur l'indice de Carr et le rapport d'Hausner du talc F3 114
5.17 Caractéristiques selon les tests standards FT4 : influence du temps de passage au Cyclomix® sur la rhéologie du talc F3 115
5.18 Influence du temps de passage au Cyclomix® sur l'angle de talus du talc F3 . 116

6.1 Analyses en CGI-DI du talc J brut à 70°C 125
6.2 Surfaces spécifiques du talc J brut mesurés avec le diazote (ASAP 2010) et avec l'isopropanol et l'octane en CGI-CF (35°) 127
6.3 Composantes dispersive et polaire du talc J brut calculées par le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (méthode de la goutte posée) 128
6.4 Analyses en CGI-DI de l'Aérosil® R972 à 70°C 129
6.5 Surfaces spécifiques de l'Aérosil® R972 brute mesurées avec le diazote (ASAP 2010) et avec l'isopropanol et l'octane en CGI-CF (35°) 130
6.6 Composantes dispersive et polaire de l'Aérosil® R972 brute calculées par le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (méthode de la goutte posée) 131
6.7 Influence de la concentration en silice hydrophobe analysée en CGI-DI 131
6.8 Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité 132
6.9 Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du taux d'enrobage de silice hydrophobe 133
6.10 Influence de la concentration d'Aérosil® R972 sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées 134
6.11 Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les paramètres analysés en CGI-DI 135
6.12 Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité 136
6.13 Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du temps de traitement (0 % Si) 136
6.14 Influence du temps de traitement (0 % Si) sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées 137
6.15 Influence du temps de traitement (3 % Si) analysée en CGI-DI 137
6.16 Influence du temps d'enrobage (3 % Si) sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité 138
6.17 Comparaison des indices d'hétérogénéité en fonction du temps d'enrobage . . 138
6.18 Influence du temps d'enrobage (3 % Si) sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées 139
6.19 Influence du temps du traitement de l'Aérosil® R972 au BBP15 sur les paramètres analysés en CGI-DI 139
6.20 Influence du passage de l'Aérosil® R972 au BBP15 sur les surfaces spécifiques et les indices d'irreversibilité 140
6.21 Comparaison des indices d'hétérogénéité de l'Aérosil® R972 brute et après 60 min de passage au BBP15 142
6.22 Influence du traitement de l'Aérosil® R972 sur les angles de contact mesurés par la méthode la goutte posée et valeurs des composantes de l'énergie de surface calculées 142
6.23 Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les surfaces spécifiques mesurées en CGI-CF et en DVS 143
6.24 Influence de la concentration en silice hydrophobe sur les valeurs de pression d'étalement, de travail d'adhésion et des composantes polaire et dispersive . . 144

7.1 Caractéristiques du système d'agitation 147
7.2 Angle de contact et travail d'adhésion du talc F3 enrobé avec différentes concentrations de silice hydrophobe 148
7.3 Influence de la concentration en silice hydrophobe et de la puissance volumique d'agitation sur la vitesse de dispersion S 148
4 Classifications de Gutmann 185

Bibliographie

Ahadian, S., Mohseni, M. et Moradian, S. (2009). Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *29*(4), 458–469.

Ahadian, S., Moradian, S., Sharif, F., Tehran, M. A. et Mohseni, M. (2007). Application of artificial neural network (ANN) in order to predict the surface free energy of powders using the capillary rise method. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, *302*(1-3), 280–285.

Ahfat, N. M., Buckton, G., Burrows, R. et Ticehurst, M. D. (1997). Predicting mixing performance using surface energy measurements. *International Journal of Pharmaceutics*, *156*(1), 89–95.

Bacchin, P., Bonino, J. P., Martin, F., Combacau, M., Barthes, P., Petit, S. et Ferret, J. (2006). Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption : Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, *272*(3), 211–219.

Balard, H. (1997). Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography. *Langmuir*, *13*(5), 1260–1269.

Balard, H. (2000). *Determination of the acid-base properties of solid surfaces using inverse gas chromatography : advantages and limitations* (K. Mittal ed.)., (pp. 299–316). VSP, Utrech (Netherlands).

Bannister, P. et Harnby, N. (1983). A colorimetric technique for assessing the mixture quality of fine particle mixtures. *Powder Technology*, *36*(2275-279).

Barra, J., Lescure, F., Falson-Rieg, F. et Doelker, E. (1998). Can the organization of a binary mix be predicted from the surface energy, cohesion parameter and particle size of its components ? *Pharmaceutical Research*, *15*(11), 1727–1736.

Bartell, F. et Shepard, J. (1953). Surface roughness as related to hysteresis of contact angles. ii. the systems paraffin–3 molar calcium chloride solution–air and paraffin–glycerol–air. *Journal of Physical Chemistry*, *57*(4), 455–458.

Belaidi-Maafa, D. (2006). *Etude par chromatographie inverse des propritétés superficielles physico-chimiques de materiaux carbones.* PhD thesis, Université de Haute Alsace.

Berg, J. (1993). The importance of acid-base interactions in wetting, coating, adhesion and related phenomena. *Nordic Pulp and Research Paper Journal*, *8*(1), 75–85.

Bergougnoux, L., Firpo, J. L. et Misguich-Ripault, J. (1999). Optical fiber sensor for measuring high particle concentrations. *Powder Technology*, *105*(1-3), 413–417.

Bergougnoux, L., Misguich-Ripault, J. et Firpo, J. L. (1998). Characterization of an optical fiber bundle sensor. *Review of Scientific Instruments*, *69*(5), 1985–1990.

Bernard, J., Belnou, F., Houivet, D. et Haussonne, J. M. (2008). Synthesis of pure MgTiO3 by optimizing mixing/grinding condition of MgO+TiO2 powders. *Journal of Materials Processing Technology*, *199*(1-3), 150–155.

Boudriche, L., Hamdi, B., Kessaissia, Z., Calvet, R., Chamayou, A., Dodds, J. A. et Balard, H. (2010). 36. an assessment of the surface properties of milled attapilgite using inverse gas chromatography. *Clays and Clay Minerals*, *58*(2), 143–153.

Brendlé, E. et Papirer, E. (1997). A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *194*(1), 207–216.

Brunauer, S., Emmett, P. et Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*, 309–319.

Buckton, G., Darcy, P. et Mccarthy, D. (1995). The Extent of Errors Associated with Contact Angles .3. The Influence of Surface-Roughness Effects on Angles Measured Using a Wilhelmy Plate Technique for Powders. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, *95*(1), 27–35.

Chander, S., Wie, J. et Fuerstenau, D. (1975). On native flotability and the surface properties of naturally hydrophobic solids. *AIChE symposium series*, *71*(150), 183–188.

Churaev, N. et Derjaguin, B. (1985). Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *Journal of Colloid and Interface Science*, *103*(2), 542–553.

Claesson, P., Ederth, T., Bergeron, V. et Rutland, M. (1996). Techniques for measuring surface forces. *Advances In Colloid and Interface Science*, *67*, 119–183.

Clément, A. (2009). Rapport de stage. Technical report, Licence Professionnelle Industries Chimiques et Pharmaceutiques.

Conder, J. et Young, L. (1979). *Physico-Chemical Measurement by Gas Chromatography*. Wiley.

Dann, J. R. (1970). Forces involved in the adhesive process : Ii. nondispersion forces at solid-liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, *32*(2), 321–331.

Derjaguin, B. et Chuarev, N. (1974). Structural component of disjoining pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, *49*(2), 249–255.

Diao, J. et Fuerstenau, D. (1991). Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 2. theoretical analysis. *Colloids and Surfaces*, *60*(26), 145–160.

Dorris, G. et Gray, D. (1980). Adsorption of normal-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, *77*(2), 353–362.

Douillard, J. M., Salles, F., Henry, M., Malandrini, H. et Clauss, F. (2007). Surface energy of talc and chlorite : Comparison between electronegativity calculation and immersion results. *Journal of Colloid and Interface Science*, *305*(2), 352–360.

Douillard, J. M., Zajac, J., Malandrini, H. et Clauss, F. (2002). Contact angle and film pressure : Study of a talc surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, *255*(2), 341–351.

Drelich, J., Miller, J. D. et Good, R. J. (1996). The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, *179*(1), 37–50.

Ducker, W., Senden, T. et Pashley, R. (1991). Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, *353*(239-241).

Egermann, H. (1981). Reply to comments on "suggestions on the nomenclature of powder mixtures". *Powder Technology*, *30*(2), 289–290.

Extrand, C. W. (1998). A thermodynamic model for contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, *207*(1), 11–19.

Extrand, C. W. (2004). Contact angles and their hysteresis as a measure of liquid-solid adhesion. *Langmuir*, *20*(10), 4017–21.

Filio, J. M., Sugiyama, K., Saito, F. et Waseda, Y. (1994). A Study on Talc Ground by Tumbling and Planetary Ball Mills. *Powder Technology*, *78*(2), 121–127.

Forny, L., Saleh, K., Denoyel, R. et Pezron, I. (2010). Contact angle assessment of hydrophobic silica nanoparticles related to the mechanisms of dry water formation. *Langmuir*, *26*(4), 2333–2338.

Fowkes, F. (1962). Determination of interfacial tensions contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, *66*, 382.

Fowkes, F. (1964). Attractives forces at interfaces. *Industrial and engineering Chemistry*, *56*(12), 40–52.

Fowkes, F. (1968). Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *Journal of colloid and interface science*, *28*(3/4), 493–505.

Fox, H. et Zisman, W. (1952). The spreading of liquids on low energy surfaces, iii. hydrocarbon surfaces. *Journal of Colloid Science*, *7*, 428–442.

Freeman, R. (2007). Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - a comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology*, *174*(1-2), 25–33.

Fuerstenau, M., Lopezvaldivieso, A. et Fuerstenau, D. (1988). Role of hydrolized cations in the natural hydrophobicity of talc. *International Journal of Mineral Processing*, *23*(3-4), 161–170.

Gaines, G. (1972). Surface and interfacial tension of polymer liquids - a review. *Polymer Engineering and Science*, *12*(1), 1–11.

Galet, L., Ouabbas, Y., Chamayou, A., Grosseau, P., Baron, M. et Thomas, G. (2010). Surface analysis of silica gel particles after mechanical dry coating with magnesium stearate. *KONA powder and paticle journal*, *In press*.

Galet, L., Patry, S. et Dodds, J. (2010). Determination of the wettability of powders by the washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, *346*(2), 470–475.

Goalard, C. (2005). *Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide*. PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi.

Gomez, F., Denoyel, R. et Rouquerol, J. (2000). Determining the contact angle of a nonwetting liquid in pores by liquid intrusion calorimetry. *Langmuir*, *16*(9), 4374–4379.

Good, R. J. et Girifalco, L. A. (1960). A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *Journal of Physical Chemistry*, *64*, 561–565.

Greiveldinger, M. et Shanahan, M. E. (1999). A Critique of the Mathematical Coherence of Acid/Base Interfacial Free Energy Theory. *Joural of Colloid and Interface Science*, *215*(1), 170–178.

Griffith, A. (1920). The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, *A221*, 163–198.

Gutmann, V. (1978). *donnor-acceptor approach to molecular interactions* . New York : Plenium Press.

Helmy, A. K., Ferreiro, E. A. et de Bussetti, S. G. (2005). The surface energy of talc. *Journal of Colloid and Interface Science*, *285*(1), 314–317.

Hersey, J. (1975). Ordered mixing : a new concept in powder practice. *Powder Technology*, *11*, 41–44.

Hersey, J., Thiel, W. et Yeung, C. (1979). Partially ordered randomised powder mixtures. *Powder Technology*, *24*, 251–256.

Honda, H., Kimura, M., Matsuno, T. et Koishi, M. (1991). Preparation of composite and encapsulated powder particles by dry impact blending. *International Journal of Chemistry and Biotechnology*, *9*(6), 21–26.

Honda, H., Ono, K., Ishizaka, T., Matsuno, T. et Katano, M. (1987). Surface modification of powders by the high speed impact treatment method. *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, *24*, 593–599.

Inoue, T., Miyazaki, M., Kamitani, M., Kano, J. et Saito, F. (2005). Dechlorination of polyvinyl chloride by its grinding with koh and naoh. *Advanced Powder Technology*, *16*(1), 27–34.

Israelachvili, J. (1995). *Intermolecular and surface forces*. London : Press, Academic.

Iveson, S., Breathe, J. et Page, N. (2002). The dynamic strength of partially saturated powder compacts : the effect of liquid properties. *Powder Technology*, *127*, 149–161.

James, A. et Martin, A. (1952). Gas-liquid partition chromatography ; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem J*, *50*(5), 679–90.

Jenkins, L. M. et Donald, A. M. (1999). Contact angle measurements on fibers in the environmental scanning electron microscope. *Langmuir*, *15*(22), 7829–7835.

Joanny, J. et De Gennes, P. (1994). A model for contact angle hysteresis. *The Journal of chemical physics*, *81*(1), 552–562.

Kaelble, D. (1970). Dispersion - Polar Surface tension properties of Organic Solid. *Journal Adhesion*, *2*, 66–81.

Kano, J., Miyazaki, M. et Saito, F. (2000). Ball mill simulation and powder characteristics of ground talc in various types of mill. *Advanced Powder Technology*, *11*(3), 333–342.

Kano, J. et Saito, F. (1998). Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the Particle Element Method. *Powder Technology*, *98*(2), 166–170.

Kellou, H., Hamdi, B., Brendle, E., Gottschalk-Gaudig, T., Barthel, H., Ridaoui, H., Balard, H. et Donnet, J.-B. (2008). Surface properties of dimethylsilylated silicas, assessed using igc at finite concentration. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, *327*(1-3), 90–94.

Khalfi, A. (1998). *Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de silices pyrogéniques modifiéees par silanisation contrôlée par le triméthylchlorosilane, Topologie superficielle des silices pyrogéniques*. PhD thesis, Université de Haute – Alsace.

Khalfi, A., Papirer, E., Balard, H., Barthel, H. et Heinemann, M. (1996). Characterization of silylated silicas by inverse gas chromatography : Modelization of the poly(dimethylsiloxane) monomer unit/surface interactions using poly(dimethylsiloxane) oligomers as probes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *184*(2), 586–593.

Krycer, I., Pope, D. et Hersey, J. (1983). An evaluation of tablet binding agents. Parts I. Solution binders. *Powder Technology*, *34*, 39–51.

Kwok, D. Y., Lam, C. N. C., Li, A., Leung, A., Wu, R., Mok, E. et Neumann, A. W. (1998). Measuring and interpreting contact angles : a complex issue. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, *142*(2-3), 219–235.

Kwok, D. Y., Leung, A., Lam, C. N. C., Li, A., Wu, R. et Neumann, A. W. (1998). Low-Rate Dynamic Contact Angles on Poly(methyl methacrylate) and the Determination of Solid Surface Tensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *206*(1), 44–51.

Lacey, P. (1954). Developments in the theory of particle mixing. *Journal of Applied Chemistry*, *4*, 257–268.

Lai, F. et Hersey, J. (1987). Simulated ordered powder mixture. *International Journal of Pharmacy.*, *36*, 157–164.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, *40*, 1361–1403.

Levoguer, C. et Williams, D. (1997). Measurement of the surface energies of pharmaceutical powders using a novel vapour adsorption method. Technical report, Surface Measurement Systems Ltd.

Linsenbuhler, M. et Wirth, K. E. (2005). An innovative dry powder coating process in non-polar liquids producing tailor-made micro-particles. *Powder Technology*, *158*(1-3), 3–20.

Malandrini, H., Clauss, F., Partyka, S. et Douillard, J. M. (1997). Interactions between talc particles and water and organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, *194*(1), 183–193.

Malhammar, G. (1990). Determination of Some Surface-Properties of Talc. *Colloids and Surfaces*, *44*, 61–69. Cv405 Times Cited :13 Cited References Count :23.

Michalski, M. C., Hardy, J. et Saramago, B. J. (1998). On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends : Comparison of Different Calculation Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, *208*(1), 319–328.

Michot, L. (1990). *Propriétés Physico-chimiques superficielles du talc et de la chlorite.* PhD thesis, Nancy : Institut National Polytechnique de Nancy.

Muster, T. et Prestidge, C. (2002). Application of time-dependent sessile drop contact angles on compacts to characterise the surface energetics of sulfathiazole crystals. *International Journal of Pharmaceutics*, *234*(1-2), 43–54.

Neumann, A. et Good, R. (1979). Techniques of Measuring Contact Angles. *Experimental Methods in Surface and Colloid Science*, *11.*

Ohta, K., Fuji, M., Takei, T. et Chikazawa, M. (2003). Effect of geometric structure and surface wettability of glidant on tablet hardness. *International Journal of Pharmaceutics*, *262*(1-2), 75–82.

Oliver, J. P., Huh, C. et Mason, S. G. (1980). An experimental study of some effects of solid surface roughness on wetting. *Colloids and Surfaces*, *1*(1), 79–104.

Otles, S., Lecoq, O. et Dodds, J. (2010). Dry particle high mixing coating of biopowders : An energy approach. *Powder Technology*, *In Press.*

Ouabbas, Y. (2007). *Etude de procédés mécaniques de génération de poudres composites à propriétés d'usage contrôlées. Caractérisation et transfert d'échelle.* PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Ouabbas, Y., Chamayou, A., Galet, L., Baron, M., Thomas, G., Grosseau, R. et Guilhot, B. (2009). Surface modification of silica particles by dry coating : Characterization and powder ageing. *Powder Technology*, *190*(1-2), 200–209.

Ouabbas, Y., Dodds, J., Galet, L., Chamayou, A. et Baron, M. (2009). Particle-particle coating in a cyclomix impact mixer. *Powder Technology*, *189*(2), 245–252.

Owens, D. et Wendt, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *13*, 1741–1747.

Parfitt, G. D. (1981). *Dispersion of powders in liquids, with special reference to pigments* (3rd ed ed.). London : Applied Science.

Parsons, G., Buckton, G. et Chatham, S. (1992). The extent of the errors associated with contact angles obtained using liquid penetration experiments. *International Journal of Pharmaceutics*, *82*(1-2), 145–150.

Pieper, W. et Mattern, C. (2004). Optimization of taste masking pharmaceutical compounds by hybridization technique. *Powder Handling and Processing*, *16*, 136–138.

Pinto, J. F., Buckton, G. et Newton, J. M. (1995). A Relationship between Surface Free-Energy and Polarity Data and Some Physical-Properties of Spheroids. *International Journal of Pharmaceutics*, *118*(1), 95–101.

Planinsek, O., Pisek, R., Trojak, A. et Srcic, S. (2000). The utilization of surface free-energy parameters for the selection of a suitable binder in fluidized bed granulation. *International Journal of Pharmaceutics*, *207*(1-2), 77–88.

Planinsek, O., Trojak, A. et Srcic, S. (2001). The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements. *International Journal of Pharmaceutics*, *221*(1-2), 211–7.

Quayle, O. (1953). Surface Tension and Parachor of Hydrocarbons. *Chemical Review*, *53*, 439.

Rayner, J. et Brown, G. (1973). The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, *21*, 103–114.

Ren, J., Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Shen, J. et Lu, S. (2001). Dispersion of Silica Fines in Water-Ethanol Suspensions. *J Colloid Interface Sci*, *238*(2), 279–284.

Ridaoui, H., Donnet, J.-B., Balard, H., Kellou, H., Hamdi, B., Barthel, H., Gottschalk-Gaudig, T. et Legrand, A.-P. (2008). Silane modified fumed silicas and their behaviours in water : Influence of grafting ratio and temperature. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, *330*(1), 80–85.

Roustan, M., Pharamond et Liné, J. (1999). Agitation, mélange. concepts théoriques de base. Technical Report J 3 800, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés.

Rowe, R. (1990). Correlation between predicted binder spreading coefficients and measured granule and tablet properties in the granulation of paracetamol. *International Journal of Pharmaceutics*, *58*(3), 209–213.

Rowe, R. (1992). Interactions in powders and granules - a reappraisal. *International Journal of Pharmaceutics.*, *79*, 257–261.

Rudawska, A. et Jacniacka, E. (2009). Analysis for determining surface free energy uncertainty by the owen-wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *29*(4), 451–457.

Rudzinski, W., Jagiello, J. et Grillet, Y. (1982). Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, *87*(2), 478–491.

Said, A., Mavon, A., Makki, S., Humbert, P. et Millet, J. (1997). Wettability of psoralen powders : influence of bile salts on their contact angles and surface free energy components. *Colloids and Surfaces*, *8*, 227–237.

Sato, A. (2012). *Etude et modélisation de l'enrobage à sec de particules dans un mélangeur de type Cyclomix*. PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Schrader, M. E. et Yariv, S. (1990). Wettability of Clay-Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, *136*(1), 85–94.

Sista, V. et Niebergall, P. (1996). Hydrophobic aerosils as dry coating agents for sustained-release formulations. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, *22*(2), 153–158.

Staniforth, J. (1981). Total mixing. *International Journal of Pharmaceutics*, *2*(1), 7–12.

Staniforth, J., Rees, J., Lai, F. et Hersey, J. (1981). Determination of interparticulate forces in ordered powder mixes. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *33*(485-490).

Stevens, P. et Gypen, L. (1974). Wettability of powders. *Pharm development, belgium*, *51*, 150–155.

Swaminathan, V., Cobb, J. et Saracovan, I. (2006). Measurement of the surface energy of lubricated pharmaceutical powders by inverse gas chromatography. *International Journal of Pharmaceutics*, *312*(1-2), 158–165.

Tadros, T. (1993). Industrial applications of dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, *46*, 50–51.

Tavana, H. et Neumann, A. W. (2007). Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Advances in Colloid and Interface Science*, *132*(1), 1–32.

Terada, K. et Yonemochi, E. (2004). Physicochemical properties and surface free energy of ground talc. *Solid State Ionics*, *172*(1-4), 459–462.

Thiel, W. et Nguyen, L. (1983). Fluidised bed granulation of an ordered powder mixture reduces the potential for ordered unit segregation. *Powder Technology*, *34*(1), 75–80.

Thielmann, F., Naderi, M., Ansari, M. A. et Stepanek, F. (2008). The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation. *Powder Technology*, *181*(2), 160–168.

Thomas, G., Ouabbas, Y., Grosseau, P., Baron, M., Chamayou, A. et Galet, L. (2009). Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel-magnesium stearate mixtures. *Applied Surface Science*, *255*(17), 7500–7507.

Tisserand, C. (2007). *Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie.* PhD thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Trambouze, P., H., V. L. et J.P., W. (1984). *Les réacteurs chimiques : conception, calcul, mise en oeuvre* (Technip ed.). Paris : Institut Français du Pétrole.

Tuske, Z., Regdon, G., Eros, I., Srcic, S. et Pintye-Hodi, K. (2005). The role of the surface free energy in the selection of a suitable excipient in the course of a wet-granulation method. *Powder Technology*, *155*(2), 139–144.

Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. et Haussonne, J. M. (1999). Oxide slurries stability and powders dispersion : Optimization with zeta potential and rheological measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, *19*(6-7), 1017–1021.

VanOss, C. (1993). Acid-base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, *78*, 1–49.

VanOss, C., Griese, R. J., Li, Z., Murphy, K., Norris, J., Chaudhury, M. et Good, R. (1992). Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking. *Journal Adhesion Science and Technology*, *6*(4), 413–428.

Vollmer, D. (Ed.). (2010). *Hybrid raspberry-like particles for superhydrophobic surfaces*, Nuremberg, Germany. World Congress on Particle Technology.

Washburn, E. (1921). The dynamics of capillary flow. *The Physical Review*, *17*(3), 273–283.

Whymana, G., Bormashenko, E. et Stein, T. (2008). The rigorous derivation of young, cassie–baxter and wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chemical Physics Letters*, *450*(4-6), 355–359.

Wu, S. (1973). Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *The Journal of Adhesion*, *5*(1), 39–55.

Wu, S. et Brzozowski, K. (1971). Surface Free Energy and Polarity of Organic Pigments. *Journal of Colloid and Interface Science*, *37*, 686–690.

Wu, W., Giese, R. F. et VanOss, C. J. (1996). Change in surface properties of solids caused by grinding. *Powder Technology*, *89*(2), 129–132.

Yang, J., Sliva, A., Banerjee, A., Dave, R. N. et Pfeffer, R. (2005). Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technology*, *158*(1-3), 21–33.

Yip, C. et Hersey, J. (1977). Perfect powder mixtures. *Powder Technology*, *16*, 189–192.

Yokoyama, T., Uehara, K. et Naito, M. (1987). The angmill mechanofusion system and its applications. *Kona*, *5*, 59–68.

Zajic, L. et Buckton, G. (1990). The use of surface energy values to predict optimum binder selection for granulations. *International Journal of Pharmaceutics*, *59*(2), 155–164.

Zbik, M. et Smart, R. S. C. (2002). Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution : nano-morphology and nano-bubble entrapment. *Minerals Engineering*, *15*(4), 277–286.

Zbik, M. et Smart, R. S. C. (2005). Influence of dry grinding on talc and kaolinite morphology : inhibition of nano-bubble formation and improved dispersion. *Minerals Engineering*, *18*(9), 969–976.

Zhang, Q., Matsumoto, H., Saito, F. et Baron, M. (2002). Debromination of hexabromobenzene by its co-grinding with cao. *Chemosphere*, *48*(8), 787–793.

Zwietering, T. (1958). Suspending of particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science*, *8*, 244–253.

ANNEXE A

Etude	Technique	θ (°)	γ_S^P $(2\sqrt{\gamma^+\gamma^-})$		γ_S^d	γ_S^{tot}	Remarques
			γ^+	γ^-			
[Schrader et al., 1990]	Goutte posée sur lit de poudre	61	16,2		35,5	51,7	Les particules exposent aléatoirement leurs surfaces
			-	-			
	Goutte posée sur particules de poudre déposées sur film collant	81	32,6		44,9	77,5	Les particules exposent préférentiellement leur surface basale hydrophobe
			-	-			
			237	54			
[Douillard et al., 2002]	Goutte posée sur un feuillet (avant broyage)	60					-
	Calorimétrie d'immersion		142		66,6	208,6	-
			71	71			
[Helmy et al., 2004]	DVS	-	-		-	217,31	-
			-	-			
[Terada et al., 2004]	Montée capillaire	-	4,7		13,4	18,1	
			-	-			
[Bacchin et al. 2005]	Bulle d'air sous un feuillet immergé dans l'eau	92					L'angle mesuré avec la bulle d'air est de 88° ce qui correspond à un angle de 180 - 88 = 92° pour une goutte d'eau déposée sur le feuillet

Figure 6 – *Energie de surface du talc obtenue dans différentes études*

ANNEXE B

sondes	Caractère	NA (kcal/mol)	ND (kcal/mol)
Eau	Amphotère	15,1	18,0
Acide acétique	Amphotère	14,2	
Méthanol	Amphotère	12,0	20,0
Ethanol	Amphotère	10,3	19,0
Formamide	Amphotère	9,3	24,0
n-Butanol	Acide	9,1	
Chloroforme	Acide	5,4	0,0
Acétonitrile	Amphotère	4,7	14,1
Nitrométhane	Acide	4,3	2,7
Dichlorométhane	Acide	3,9	0,0
Diméthylsulfoxide	Amphotère	3,1	29,8
Acétone	Amphotère	2,5	17,0
Dichloroéthane	Acide	1,8	
Acétate de méthyl	Amphotère	1,6	16,5
Acétate d'éthyl	Amphotère	1,5	17,1
Diéthyléther	Amphotère	1,4	19,2
Tétrachlorométhane	Apolaire	0,7	
Tétrahydrofuran	Basique	0,5	20,0
Benzène	Apolaire	0,2	0,1
Pyridine	Basique	0,1	33,1
Benzonitrile	Basique	0,1	11,9
Dioxane	Basique	0,0	14,8
t-Butylamine	Basique	0,0	57,5
Diéthylamine	Basique	0,0	58,0
Triéthyléamine	Basique	0,0	61,0

Tableau 4 — *Classifications de Gutmann*

ANNEXE C

Calcul des fonctions de distribution

On considère qu'une surface hétérogène est constituée d'un nombre déterminé de domaines de tailles finies et d'énergies d'adsorption données. Cette surface peut être représentée sous forme d'un patchwork (figure 7).

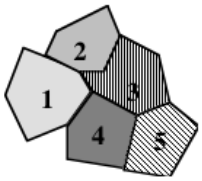

Figure 7 – *Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork"*

On considère également que, si la taille des domaines est grande devant la taille des molécules sondes adsorbées, alors l'isotherme globale du solide est égale à la somme des contributions de chaque isotherme locale correspondant à chaque domaine d'adsorption. Cependant, le paramètre qui nous intéresse vraiment est l'étendue relative de chacun des domaines et plus particulièrement le nombre de sites d'adsorption que compte chaque domaine. On considère alors une isotherme locale élémentaire qui correspond à l'adsorption sur un seul site, pondéré par un coefficient qui reflète le nombre de sites d'adsorption pour tous les domaines de même énergie, autrement dit c'est un coefficient de distribution en énergie des sites d'adsorption. Cette isotherme globale $N(P,T)$ s'exprime par l'équation suivante :

$$N(P,T) = N_0 . \sum_{i=1}^{n} \theta_r^i(P,T).\chi(i) \qquad (2)$$

Avec	N_0	nombre total des sites d'adsorption de la surface
	$\theta_r^i(P,T)$	taux de recouvrement relatif des sites du domaine i à la pression P et température T
	$\chi(i)$	nombre de sites du domaine i
	n	le nombre de domaines homogènes nécessaires pour décrire la surface du solide

Pour utiliser cette équation, il faut tout d'abord déterminer $\theta_r^i(P,T)$ appelé isotherme locale. L'isotherme locale est une fonction généralement modélisée par l'adsorption localisée

en monocouche, c'est-à-dire que cette fonction est du même type que l'équation de Langmuir [Langmuir, 1918], utilisée pour caractériser l'adsorption en monocouche sur des sites énergétiquement identiques. L'isotherme locale a donc pour équation :

$$\theta_r^i(P,T) = \frac{B.P}{1+B.P} \tag{3}$$

Où B est la constante de Langmuir, caractéristique du couple adsorbable/adsorbant étudié et P la pression.

La figure 8 illustre comment est représenté ce type d'isotherme en fonction de la pression P. L'isotherme tracée en fonction du logarithme de la pression permet d'observer un point d'inflexion qui correspond à une probabilité de taux de recouvrement du site d'adsorption égale à 1/2. La pression à laquelle ce point d'inflexion a lieu est appelée pression caractéristique P_c de l'isotherme.

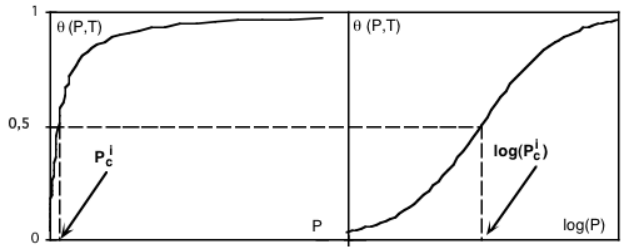

Figure 8 – *Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale en fonction de P et de son logarithme*

Cette étape n'est qu'un début dans le tracé de la fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption et nous allons maintenant nous attarder sur la détermination de l'énergie caractéristique d'un site d'adsorption, qui différencie un domaine homogène d'un autre.

– **Energie caractéristique d'un site d'adsorption**

Ce paramètre, noté ε_c, correspond à l'énergie nécessaire à une molécule de sonde pour s'adsorber sur le solide. Afin de le déterminer, on considère que les interactions entre les molécules adsorbées sur des sites voisins à la surface du solide sont négligeables. La théorie montre alors que, dans le cas d'une isotherme de Langmuir, lorsqu'il y a équilibre entre la phase vapeur et la phase adsorbée, la pression à l'équilibre P est liée par l'équation 4 à la chaleur d'adsorption ε_c, et au taux de recouvrement θ_r

$$P = \sqrt{2\pi mkT}.\frac{k-1}{\sigma}e^{\frac{-\varepsilon_c}{RT}}.\frac{\theta_r}{1-\theta_r} \tag{4}$$

Avec	m	masse d'une molécule de sonde
	k	constante de Boltzmann
	T	température
	k-1	constante de cinétique de désorption
	σ	coefficient de condensation ou fraction du nombre de molécules qui frappent la surface et possèdent l'énergie suffisante pour y être adsorbées
	R	constante des gaz parfaits

A la pression caractéristique de l'isotherme , l'équation 4 devient :

$$P_c = \sqrt{2\pi mkT}.\frac{k-1}{\sigma}e^{\frac{-\varepsilon_c}{RT}} \tag{5}$$

Autrement dit, pour le domaine homogène i, l'énergie d'adsorption caractéristique est :

$$\varepsilon_c^i = -RT.ln\left(\frac{P_c^i}{K_i}\right) \tag{6}$$

Où :

$$K = 1,76.10^4(MT)^{1/2} \tag{7}$$

Une fois cette énergie caractéristique déterminée, on peut réécrire l'équation 2 en faisant apparaître les isothermes locales comme des fonctions de l'énergie caractéristique des domaines correspondants :

$$N(P_m, T_m) = N_0.\sum_{i=1}^{n}\theta_r(\varepsilon_c^i, P_m, T_m).\chi(\varepsilon_c^i) \tag{8}$$

Cette équation peut être intégrée pour décrire une distribution des énergies caractéristiques des sites d'adsorption, elle devient alors :

$$N(P_m, T_m) = N_0.\int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}}\theta_r(\varepsilon_c, P_m, T_m).\chi(\varepsilon_c)\mathrm{d}\varepsilon_c \tag{9}$$

L'équation 9 est adaptée à une résolution numérique qui mène à la détermination de la fonction de distribution $\chi(\varepsilon_c^i)$. L'une des méthodes de résolution est appelée approximation à la condensation.

– **Approximation à la condensation**

Par cette méthode on modélise la fonction $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$ par une fonction en escalier $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$ qui remplit les conditions suivantes :

- $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) = 0$, si $P < P_c$
- $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) = 1/2$, si $P = P_c$
- $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T) = 1$, si $P > P_c$

On remplace alors $\theta_r(\varepsilon_c, P, T)$ par $\theta_{CA}(\varepsilon_c, P, T)$ dans l'équation 9 et l'intégrale devient :

$$N(P_m, T_m) = N_0.\int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}}\chi_{CA}(\varepsilon_c)\mathrm{d}\varepsilon_c \tag{10}$$

En procédant à l'intégration on obtient l'équation 11.

$$N(P_m, T_m) = N_0.\left(X_{CA}(\chi_c^m) - X_{CA}(\chi_c^{max})\right) \tag{11}$$

Où $X_{CA}(\varepsilon_c)$ est la primitive de $\chi_{CA}(\varepsilon_c)$ qui la Fonction de Distribution dans l'Approximation de la Condensation ou FDCA.

L'intégrale de l'équation 11 est fonction de ε_c^m, elle-même fonction de P et de T. On peut donc écrire :

$$\mathrm{d}\varepsilon_c^m = -RT.\frac{\mathrm{d}P_m}{P_m} \tag{12}$$

D'où :

$$\frac{\mathrm{d}N(P_m,T_m)}{\mathrm{d}\varepsilon_c^m} = N_0.\chi_{CA}(\varepsilon_c^m) \tag{13}$$

Finalement par combinaison des équations 12 et 13 on obtient l'équation finale reliant directement la FDCA à la dérivée de l'isotherme par rapport à la pression :

$$\chi_{CA}(\varepsilon_c^m) = -\frac{1}{N_0.RT}.P_m.\frac{\mathrm{d}N(P_m,T_m)}{\mathrm{d}P_m} \tag{14}$$

Il est donc relativement aisé d'accéder à la FDCA d'autant que la dérivée de l'isotherme s'obtient directement à partir du chromatogramme. Toutefois, avant d'appliquer cette équation, il convient de corriger l'isotherme d'adsorption multicouche. En effet, en CGI-CF, on opère la plupart du temps en-dessous de la température critique de la sonde, ce qui se traduit par une adsorption en couches multiples aux pressions partielles élevées. Pour cela nous avons utilisé l'approximation de Rudzinski et Jagiello qui consiste à remplacer la fonction de distribution par son développement limité autour de ε pour obtenir la FDRJ. Sachant que la dérivée de l'isotherme locale s'annule rapidement au voisinage de ε, il est possible d'obtenir une expression de $\chi(\varepsilon)$ uniquement à partir des dérivés paires de $\chi_{CA}(\varepsilon)$ de la FDCA et l'équation est la suivante :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \sum_{j=0}^{n} b_{2J}.\chi_{CA}^{2j}(\varepsilon_c^m) \tag{15}$$

Avec $b_0 = 1$ et $b_{2j} = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$

L'utilisation de cette équation suppose de trouver une méthode de dérivation multiple fiable qui permet, entre autres, de séparer le bruit de fond du signal. Un lissage est alors effectué à l'aide d'une série de Fourier du type :

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = A_0 + \sum_{n=1}^{N} A_n \sin(n\omega\varepsilon_c) + \sum_{n=0}^{N} B_n \cos(n\omega\varepsilon_c) \tag{16}$$

Article dans Powder Technology

Powder Technology xxx (2010) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/powtec

Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of the composite particles

G. Lefebvre *, L. Galet, A. Chamayou

Centre RAPSODEE, Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d'Albi-Carmaux, Campus Jarlard - 81013 Albi, France

ARTICLE INFO

Available online xxxx

Keywords:
Talc
Silica
Dry coating
Dispersion
Wettability
Work of adhesion

ABSTRACT

Even though dispersion operations have been the object of several investigations, the importance of the various parameters and especially the physicochemical and surface properties are rarely treated. Dry particle coating can be used to create new-generation materials by combining different powders exhibiting different physical and/or chemical properties. In such processes relatively large particles (host particles) are mechanically coated with fine particles (guest particles), without using solvents and subsequent drying, to create new functionalities or to improve initial characteristics. The purpose of this study is to modify the surface of Talc particles by dry coating with different concentrations of hydrophobic Silica (Aerosil R972®), to examine the effect of the coating on the wettability of the coated Talc particles and to study the effects on the dispersibility of these same composite particles. Dry coating is found to modify the surface of Talc particles and to control their wettability and dispersibility in aqueous solutions.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Talc is widely used in many industrial areas such as paper, paints, ceramics, cosmetics and pharmaceutics; and is insoluble in water making it a good model material for this study. For economic and environmental reasons, dry particle coating is a very promising method for surface modification for many industries as it does not involve solvents and subsequent drying. In this process, materials with relatively large particle size (host particles; 1 μm–500 μm) are mechanically coated with fine particles (guest particles; 0.01 μm–50 μm) in order to create new functionalities or to improve their initial characteristics [1]. Typical applications of dry coating include modification of flowability, wettability (hydrophobic/hydrophilic properties), solubility, dispersibility, flavour, etc. The guest particles being necessarily small, means that Van der Waals interactions are strong enough to obtain a stable ordered mixture and the mechanical forces applied by the coating device keeps them firmly attached to the larger host particles. Either a discrete or continuous coating of guest particles (Fig. 1) can be achieved depending on the operating conditions such as processing time, mechanical action, weight fraction of guest to host particles and the physical properties of the used particles [2]. This process has been successfully used to modify the surface properties of Silica particles [3,4].

In a previous study on the kinetics of the dispersion of Talc powder in liquids, Galet et al. [5] showed that there was a relationship between the optimum stirring power and the total work of dispersion of Talc. This study is extended here by examining the effects of changes in surface properties of Talc powder by dry coating with silica nano-particles. This type of Silica has two interesting properties. Firstly, such surface coatings by nano-silica guest particles bring only a negligible change in size of the Talc host particles. Secondly because of their very small size and their small refraction index, these Silica particles are not detectable by the optical fiber used for the dispersion kinetics measurements (see Experimental Part) and do not interfere with the measurement signal. The hydrophobicity of Talc particles, modified by coating with Silica, will be estimated by contact angles measurements of the different samples with pure water.

2. Materials and methods

2.1. Powders and their characterization

Talc, ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), is a hydrated magnesium sheet Silicate presenting a lamellar structure. Fine Talc powders with narrow particle size distributions are generally obtained by air jet milling and turbo classification. As grinding can change the surface properties of particles, a single type of Talc mined in France has been used: Talc 00 (Luzenac, France), micronized with a 100 AFG fluidized bed air jet mill. This Talc will be called Talc 9000 (in reference to the micronization conditions). The particle size ($d_{50} \approx 7$ μm) of this Talc has been determined using a Malvern Mastersizer 2000 (dry dispersion in air). Its specific surface area, calculated with the BET model using a Micrometrics® Asap 2010, is 5.2 m^2/g. Fumed hydrophobic silica (Aerosil R972® Silica) with a specific surface area of 114 m^2/g has been supplied by Degussa. Its surface has been

* Corresponding author.
E-mail address: guillaume.lefebvre@mines-albi.fr (G. Lefebvre).

0032-5910/$ – see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

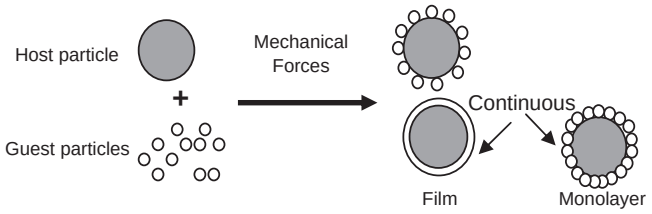

Fig. 1. Dry particle coating principle.

modified by dimethyldichlorosilane to make it hydrophobic. The true solid densities of Talc 9000 and Aerosil R972® were obtained using a Micrometrics AccuPyc 1330 helium pycnometer, they are respectively: 2.75 g/cm^3 and 1.95 g/cm^3.

The uncoated and coated Talc particles were examined with scanning electron microscopy (SEM) to study the surface morphology and particle shapes before and after coating. The lamellar shape of Talc particles can be seen on Fig. 2 a whereas image b shows highly agglomerated silica particles (agglomerates size≈250 nm). The primary particle size is about 16 nm.

2.2. Coating process

A Cyclomix high shear mixer has been successfully used to carry out coating [2,3,6]. The apparatus used here is a vertical high shear mixer (Fig. 3), supplied by Hosokawa Micron B.V. with a nominal volume capacity of 1 L. Industrial versions are available with capacities of up to 1 m^3. The working principle of the Cyclomix differs markedly from other mixing techniques by the specific interaction between the product being mixed and vessel wall. The powders (host and guest particles) are loaded at the top of the conical mixing vessel to a filling ratio 66%. The high rotation speed of the paddles (2240 rpm) forces the particles to the wall where the conical shape of the vessel forces the product from the lower to the upper zone of the vessel. At the top, the product flows inwards and downwards into the centre of the vessel. This flow pattern gives fast macromixing. During the upward motion, the particles are accelerated by the paddles and intensively mixed by friction with the vessel wall. At the end of the process, the totality of the powder (Talc + Silica) contained in the Cyclomix is recovered for the experiments. The processing time used in this work was 10 min. The values of the Silica concentration were in the range from 0% to 10% in weight.

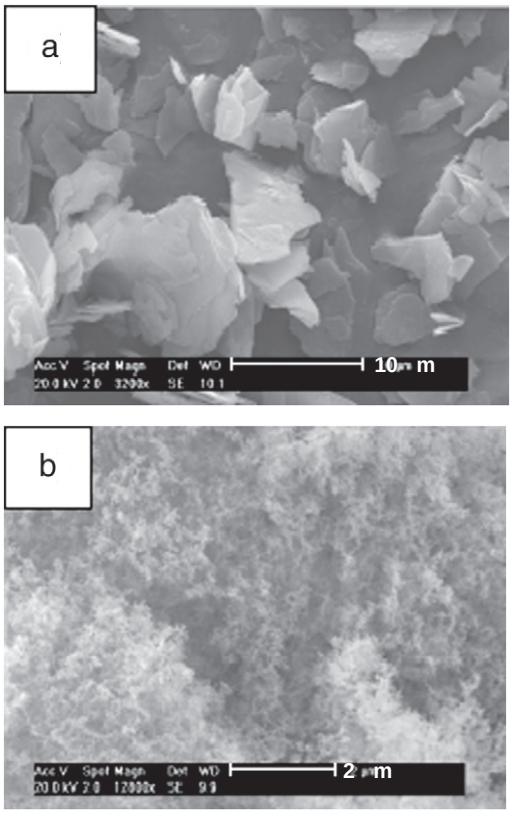

Fig. 2. (a) Talc particles (×3200) and (b) Aerosil R972® particles (×12,600).

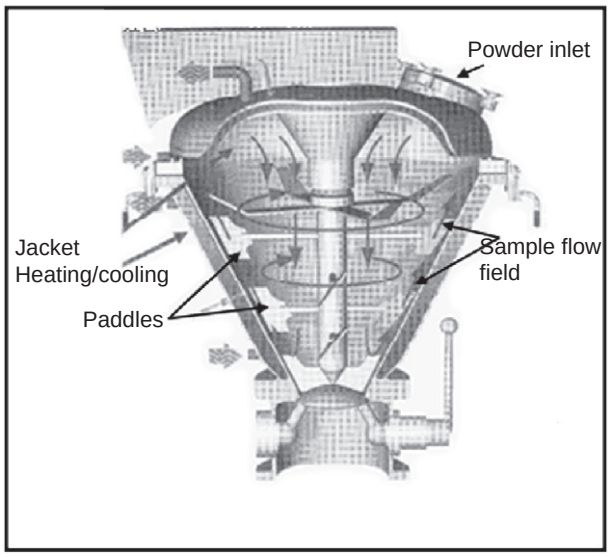

Fig. 3. Scheme of the Cyclomix high shear mixer.

2.3. Wettability measurements

The critical surface energy of coated and uncoated Talc 9000 particles was first estimated by the Stevens Method [7]. In this the wettability of powders is determined by sprinkling the powder on liquids having a range of surface tensions obtained by varying the proportions of isopropanol and water (colored by methylene blue) mixtures. This test gives a "wetting number", which is the surface tension γ_{LV} of the mixture with a minimum of isopropanol content, that wets the powder in less than 1 min. A powder is considered as wetted by a liquid if it has either sunk into the liquid or if remains at the surface, but is colored by methylene blue. Surface tensions of the mixtures were measured with a tensiometer Kruss® K12 using the Wilhelmy plate method.

The contact angles of the powders were then measured by the sessile drop method (performed with a tensiometer ILMS-GBX) by deposing a small drop (five drops per sample) of 10 µL of pure water on tablets formed from powder. The tablets were made by a compression under a load of 30 kN using an Instron® press. The shape of the drops was observed and used to determine the contact angles. These contact angles values were used to calculate the work of adhesion using the Eq. (1):

$$W_a = \gamma_{LV}.(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

2.4. Measurement of dispersion kinetics

Measurements of dispersion kinetics of uncoated and coated Talc particles in water were performed using a three baffled stainless steel reactor (10.5 cm diameter) with a 3.5 cm diameter dispersion stirrer (deflocculating). An optical fiber sensor was used to measure the dispersion rate of particles in water. This non-commercial device was

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

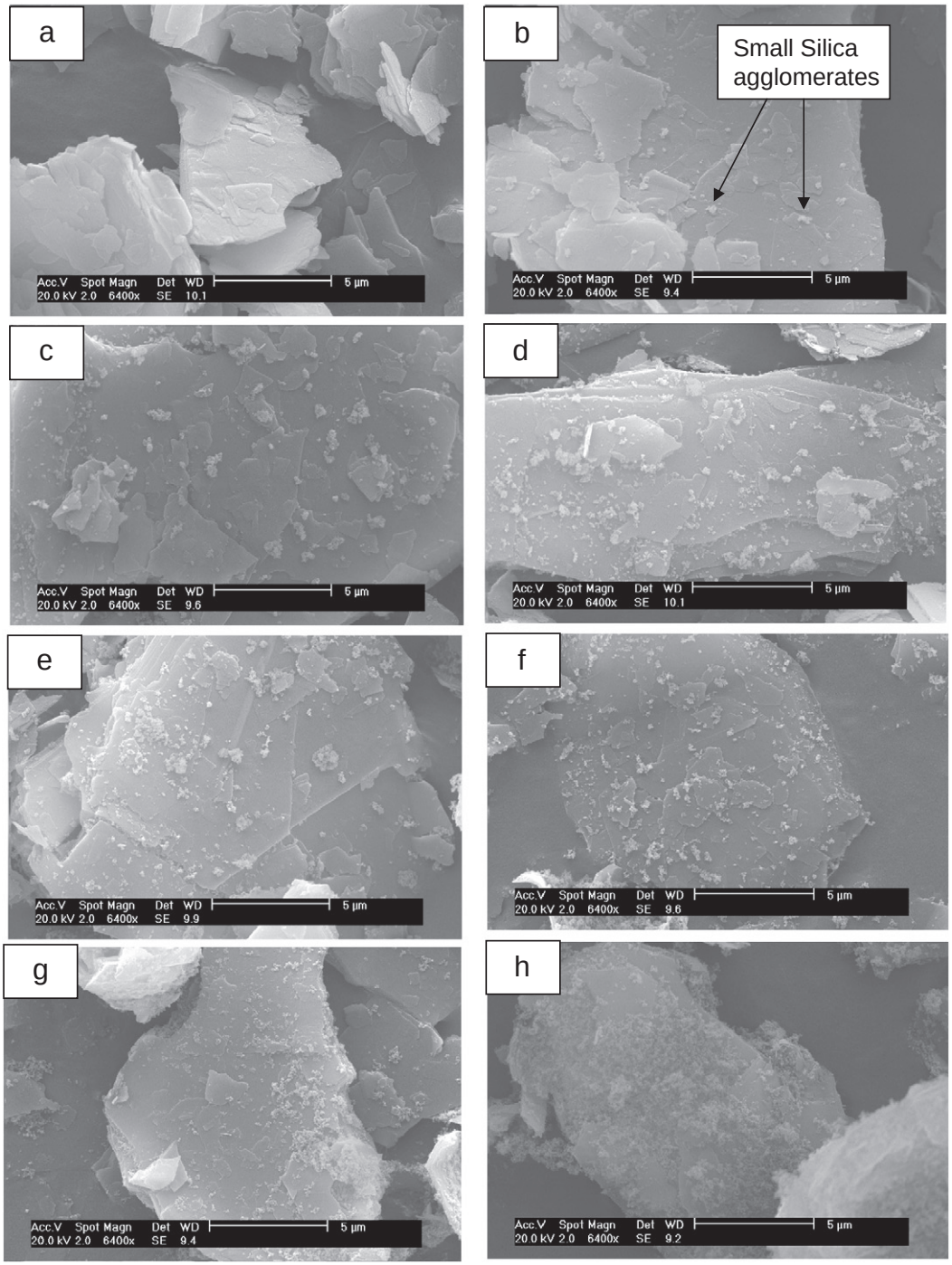

Fig. 4. SEM pictures (×6400) of uncoated Talc particles (a) and coated particles with different concentrations of Silica: 1% (b), 2% (c), 3% (d), 4% (e), 5% (f), 7% (g) and 10% (h).

developed at Polytech'Marseille (see [8] for more information) for the measurement of particle concentrations. The technique is based upon the back-scattering of light by the particles. The optical fiber sensor comprises a bundle of seven fibers. The central fiber carries light into the liquid from an external LED source and the six other fibers are used to detect the backscattered light. The sample volume analyzed by the sensor (5 to 10 mL) depends on the suspension concentration. The sensor is used in conjunction with a signal conditioner and a PC with Labview® data acquisition software. The light intensity, collected by each crown pf receiving fibers, is a function of the volume fraction of the dispersion and the scattering properties of particles (size, shape and refraction index). For a given concentration of particles, the signal decreases when the particles size increases [8]. Preliminary studies [9] show that the position of the sensor in the reactor has no influence on

Table 1
Results of Stevens method.

Silica concentration (% w/w)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	7	10
Wetting number range (mJ m^{-2})	37.2–37.7	35.9–37.2	35.9–37.2	34.5–35.9	34.5–35.9	34.5–35.9	34.5–35.9	34.2–34.5	34.2–34.5	33.6–34.2	31.9–33.6

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

Table 2
Results of wettability (contact angles measurements) and dispersion speed (S: slope at the origin of the kinetics).

Silica concentration (% w/w)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	7	10
Contact angle (°)	53.3 ± 0.2	52.4 ± 0.9	53.6 ± 0.6	58.6 ± 2.1	61.4 ± 1.4	72.4 ± 2.2	77.5 ± 1.5	82.4 ± 1.9	103.9 ± 1.2	122.8 ± 1.6	133.4 ± 2
Work of adhesion Wa (mJ m^{-2})	116.3 ± 1.5	117.2 ± 2.2	116 ± 1.9	110.7 ± 3.5	107.7 ± 2.8	94.9 ± 3.8	88.5 ± 2.8	82.4 ± 3.3	55.3 ± 2.1	33.4 ± 2.1	22.8 ± 2.1
S (ms^{-1})	2.59 ± 0.10	2.75 ± 0.39	1.95 ± 0.25	2.05 ± 0.25	1.45 ± 0.31	1.19 ± 0.10	1.06 ± 0.40	0.68 ± 0.23	0.41 ± 0.10	0.19 ± 0.15	0.17 ± 0.10

the relative dispersion kinetics. In our experiments the sensor was located at 2 cm from the bottom of the reactor. The linearity of sensor response to changes in solids concentration has been validated in separate experiments and the sensor calibrated to determine the response to a given concentration of powder. The maximum response when the powder is fully dispersed is used to normalize the results of each experiment to fractional dispersion values. To be sure that the signal obtained at the end of an experiment corresponds to the total dispersion, the stirring speed is increased to the maximum to disperse all the particles. This maximum response is referred to as $R\infty$. The sensor response to the dispersion of the powder in a liquid, is merely an arbitrary voltage R which can be related to the concentration of dispersed particles by calibration if the dispersion profile has to be developed. For a constant size, the extent of dispersion, $X(t)$, is defined in Eq. (2).

$$X(t) = \frac{R(t)}{R\infty} = \frac{C(t)}{C\infty} \tag{2}$$

The stirring speed was 1500 rpm. According to the Eq. (3) the corresponding stirring power in the liquid is 1000 W m^{-3}.

$$P = N_P \rho N^3 d^5 \tag{3}$$

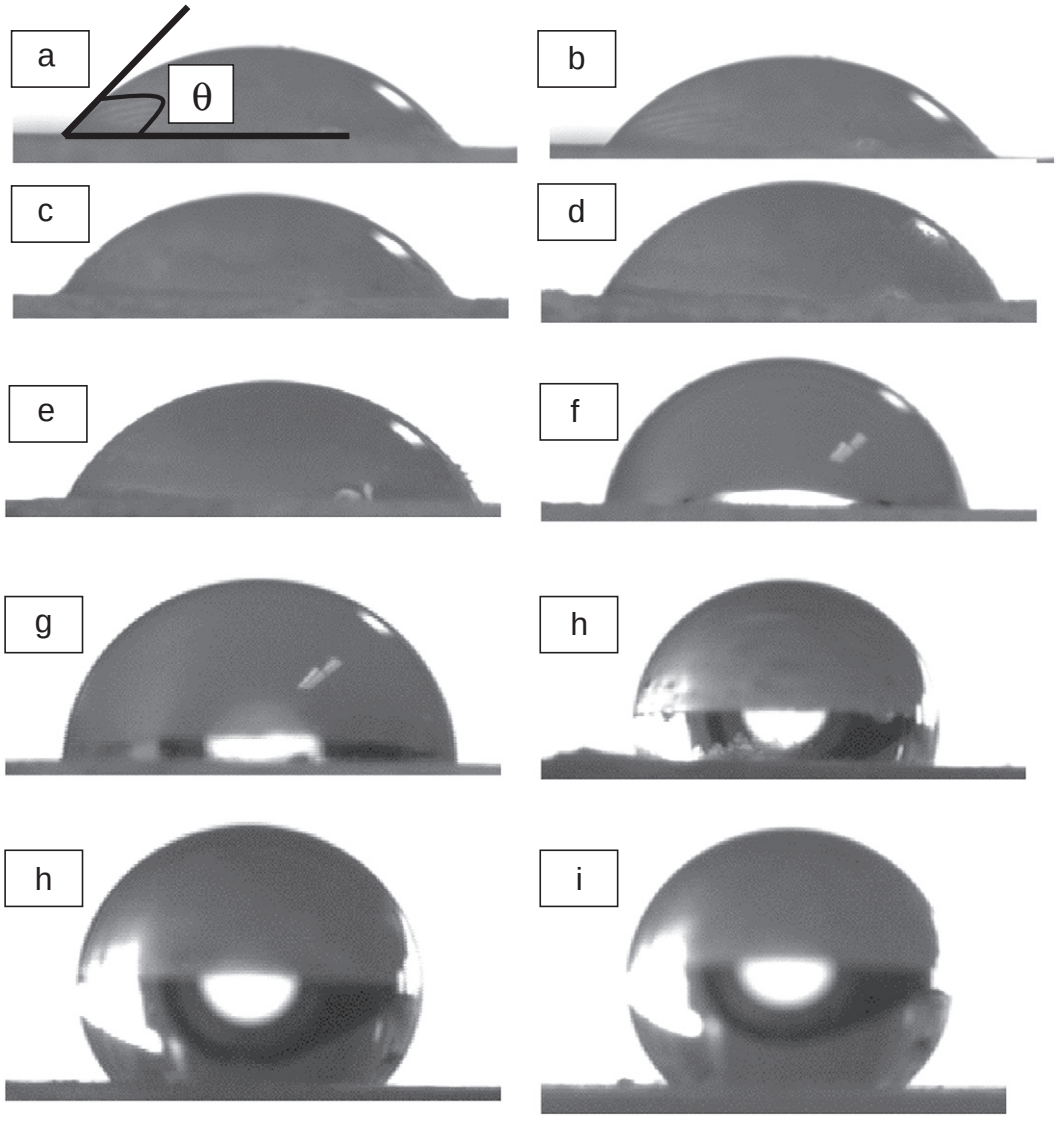

Fig. 5. Pictures at t_0 of water sessile drops on uncoated Talc tablet (a) and coated Talc tablets with different concentrations of Silica: 0.5% (b), 1% (c), 1.5% (d), 2% (e), 3% (f), 4% (g), 5% (h), 7% (i) and 10% (j).

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

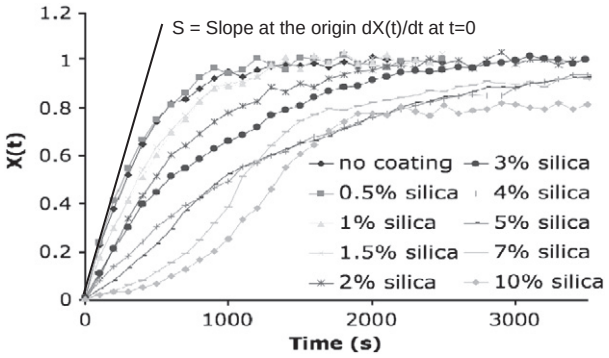

Fig. 6. Dispersion kinetics of Talc coated with different concentrations of Silica ($P = 1000\ W\,m^{-3}$).

Where P = power dissipated ($W\,m^{-3}$), N_P = power number given by the stirrer supplier (1.06), ρ = liquid density ($1000\ kg\,m^{-3}$), N = stirring speed ($25\ s^{-1}$), d = stirrer diameter (35.10^{-3} m).

3. Results and discussion

3.1. Surface morphology

The SEM photos (Fig. 4) show a discrete and uniform coating in which all the Silica particles play a part. During the observations, no single or agglomerated free Silica particles were observed on the support. The increase of the silica concentration on the Talc surface appears clearly in these pictures. For all the samples, some parts of the Talc surface remain free except for the 10% concentration for which almost all the surface is recovered by Silica.

3.2. Wettability measurements

The results of wettability measurements as a function of Silica concentration are listed in Table 1 (Stevens method) and Table 2 (Sessile drop method).

Table 1 shows that the surface tension of the water/isopropanol mixture has to be decreased to wet the powder meaning that the wetting number decreases when the concentration of hydrophobic silica guest particles increases. Table 2 presents the values of contact angles and work of adhesion as a function of the silica concentration. From 0% to 10%, the contact angles increases from 53° to 133°, which confirms the increase in hydrophobicity of the composite particles caused by the presence of hydrophobic Silica. This trend is illustrated by the behavior of water drops on the tablets (Fig. 5). The work of adhesion, related to the affinity between the particles and the liquid (water), decreases with increase in silica concentration.

In the following Section 3.3 (Dispersion kinetics) the relation between the work of adhesion and the dispersion kinetics will be discussed.

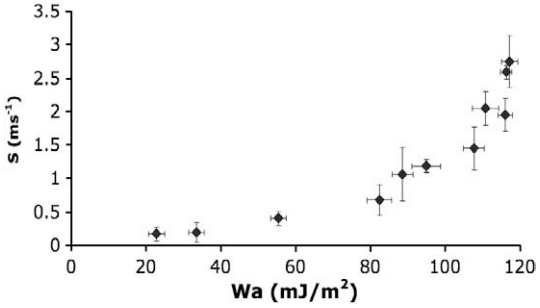

Fig. 7. S (slope at the origin $dX(t)/dt$ at $t = 0$) as a function of work of adhesion.

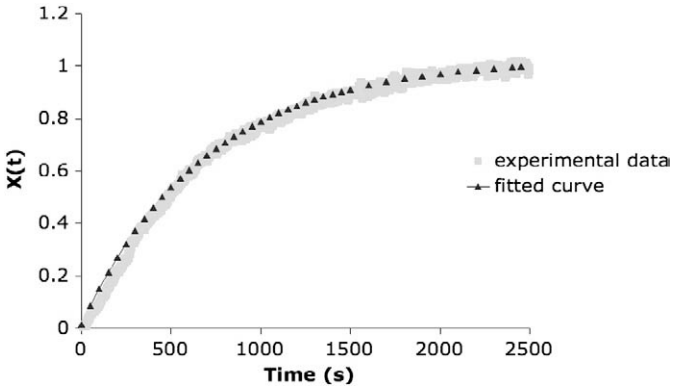

Fig. 8. Correlation between raw data and the fit (2% Silica concentration).

3.3. Dispersion kinetics

Fig. 6 shows the dispersion kinetics of the uncoated and coated Talc particles with different silica concentrations. The presence of silica modifies the dispersion kinetics of Talc 9000: the higher the silica concentration, the lower is the rate of dispersion.

For 0.5% silica concentration, the dispersion stays unchanged and complete dispersion is obtained at the same time as with the uncoated particles (about 1200 s). When the silica concentration is increased from 1% to 10%, the work of adhesion decreases from 116.3 mJ m^{-2} to 22.8 mJ m^{-2} and the dispersion rate, characterized by the slope at the origin (S) of the dispersion kinetics (see Fig. 6) decreases from 2.59 ms−1 to 0.17 ms^{-1} (see Table 2). For silica concentrations higher than 5%, the general aspect of the dispersion kinetics is changed and for the 10% concentration a threshold value seems to have been reached at which the stirring power used is no longer sufficient to obtain a complete dispersion. For this silica concentration, a plateau is reached at about 80% dispersion (20% of the powder remains at the surface of the water) at between 5000 s and 7000 s (not shown in this figure), and the stirring power has to be increased to obtain a total dispersion.

Increasing the silica concentration from 0 to 5% leads to a strong decrease of the work of adhesion (from 116.3 mJ m^{-2} to 55.3 mJ/m^2) which is accompanied by a big decrease in the rate of dispersion characterized by S, from 2.59 ms^{-1} to 0.41 ms^{-1} (see Table 2 and Fig. 7). The same increase of 5% in the silica coating (from 5% to 10%) leads to a smaller decrease of the work of adhesion from 55.3 mJ/m^2 to 22.8 mJ/m^2 and a smaller decrease in the rate of dispersion (from 0.41 ms^{-1} to 0.17 ms^{-1}). Thus, the first modification of the surface of Talc 9000, characterized by small additions of coating silica (0.5%–4%), has a strong influence on the rate of dispersion. The influence of larger quantities of silica (5%–10%) on S is less. For example in the experiments with 7% and 10% Silica, S is almost the same, but with 10% silica only 80% of the particles are dispersed and the stirring power has to be increased to complete the dispersion. One hypothesis

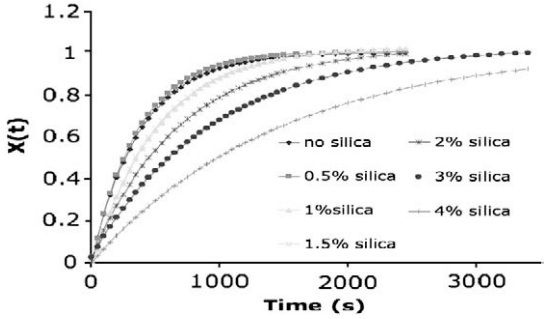

Fig. 9. Fits of the kinetics until the 4% concentration.

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

is that for high concentrations of silica (greater than 4%), almost all the Talc is covered by silica and we reach a critical work of adhesion.

Up to the values of 4% silica concentration, the experimental curves can be fitted (Figs. 8 and 9) by a two parameter exponential model presented elsewhere [5,10,11] and given in Eq. (4), where k (ms^{-1}) characterizes the dispersion rate and A corresponds to the final stage of the dispersion. The value of A approaches 1 when all the particles are dispersed in the liquid.

$$X(t) = A\left(1-e^{-kt}\right) \quad (4)$$

On the one hand, for silica concentrations from 0% to 4%, the decrease in the work of adhesion leads to a decrease in the rate of wetting (and also the rate dispersion) but the wetting is not considered as a "limiting step" at the stirrer speed used. On the other hand, for the silica concentrations greater than 4%, the shape of the dispersion kinetics changes, particularly over the first thousand seconds (for example between 0 s and 1000 s for the 10% concentrations in Fig. 6). One of the future objectives will be to find another model for such kinetics, including another parameter characteristic of this limiting wetting step.

4. Conclusion

This study indicates that it is possible to change the dispersion properties of Talc particles by coating them with hydrophobic Silica (Aerosil R972®) using a Cyclomix as dry coating device. The coating obtained is a discrete coating of silica on the surface of Talc particles and it makes the Talc more hydrophobic. This is confirmed by the measurements of the work of adhesion determined by the sessile drop method on tablets of powder. An important result of this study is that the work of adhesion can be related to the dispersibility of the particles system in water. At silica concentrations of between 0 and 4% Silica concentrations, the dispersion kinetics can be fitted by two parameter model where the values k and A relate respectively to the rate of dispersion and the height of the plateau. One of the future objectives is to determine a fit for higher Silica concentrations (between 5% and 10%) where there is an initial wetting step before the dispersion. This causes either an increase in the time for complete dispersion or a decrease of the quantity of powder finally dispersed.

References

[1] I. Yoshihara, W. Pieper, Hybridization – technology for surface modification of powders without binders, Swiss Pharma 6 (1999) 21.
[2] R. Pfeffer, R.N. Dave, D.G. Wei, M. Ramlakhan, Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating, Powder Technology 117 (2001) 40–67.
[3] Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, R. Grosseau, et al., Surface modification of silica particles by dry coating: characterization and powder ageing, Powder Technology 190 (2009) 200–209.
[4] G. Thomas, Y. Ouabbas, P. Grosseau, M. Baron, A. Chamayou, L. Galet, Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel-magnesium stearate mixtures, Applied Surface Science 255 (2009) 7500–7507.
[5] L. Galet, C. Goalard, J.A. Dodds, The importance of surface energy in the dispersion behaviour of talc particles in aqueous media, Powder Technology 190 (2009) 242–246.
[6] Y. Ouabbas, J. Dodds, L. Galet, A. Chamayou, M. Baron, Particle–particle coating in a cyclomix impact mixer, Powder Technology 189 (2009) 245–252.
[7] P. Stevens, L. Gypen, Wettability of powders, Pharm Development, Belgium 51 (1974) 150–155.
[8] L. Bergougnoux, J. Misguich-Ripault, J.L. Firpo, Characterization of an optical fiber bundle sensor, Review of Scientific Instruments 69 (1998) 1985–1990.
[9] C. Goalard. Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide, PhD Thesis, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France, 2005.
[10] T.P. Kravtchenko, J. Renoir, A. Parker, G. Brigand, A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloid powders, Food Hydrocolloids 13 (1999) 219–225.
[11] C.K. Larsen, O. Gaserod, O. Smidsrod, A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powders, Carbohydrate Polymers 51 (2003) 125–134.

Please cite this article as: G. Lefebvre, et al., Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of th..., Powder Technol. (2010), doi:10.1016/j.powtec.2010.08.031

Article dans AIChE

Dry Coating of Talc Particles: Effect of Material and Process Modifications on Their Wettability and Dispersibility

Guillaume Lefebvre, Laurence Galet, and Alain Chamayou
Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d'Albi-Carmaux, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, 81013 Albi, France

DOI 10.1002/aic.12239
Published online April 5, 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

Even though dispersion operations have been the object of several investigations, the importance of the different parameters and especially the physicochemical and surface properties are rarely treated. Dry particle coating can be used to create new generation materials. In such processes, host particles are mechanically coated with guest particles, without using solvents and subsequent drying, to create new functionalities or to improve initial characteristics. This study examines the surface properties of talc particles modified by dry coating with hydrophobic silica particles. Two parameters have been studied: the concentration of silica particles and the dry coating processing time. Both parameters allow modifications of the work of adhesion of talc particles with water, which is a characteristic of wettability. This change of wettability can consequently influence the dispersion rate of talc in water. © 2010 American Institute of Chemical Engineers *AIChE J,* 57: 79–86, 2011

Keywords: talc, dry coating, wettability, work of adhesion, dispersion

Introduction

The operating parameters involved in the process of dispersing of powders in liquids have been the object of several studies, and in particular, the roles of the steps of stirring and mixing are well understood.[1,2] However, studies of the influence of the work of adhesion, a key parameter in solid–liquid interactions, on the dispersibility of powders are more rare.[3] At the same time, the determination of the surface energy of powders from contact angle measurements is the subject of a growing number of studies.[4–6] The objective here is to study the effect of the wettability of talc particles (modified by the presence of hydrophobic silica) on their dispersion in water. Talc powder has been used, because it is widely used in many industrial areas such as paper, paints, ceramics, cosmetics, and pharmaceutics; moreover, talc is insoluble in water making it a good model material for this study.

For economic and environmental reasons, dry particle coating is a very promising method for the surface modification of industrial powders as it does not involve solvents and subsequent drying.[7–9] Powdered material with a relatively large particle size (host particles; 1–500 μm) are mechanically coated with fine particles (guest particles; 0.01–50 μm) to create new functionalities or to improve their initial characteristics.[10] The guest particles are necessarily small so that Van der Waals interactions are strong enough to obtain a stable ordered mixture, and the mechanical forces applied by the coating device makes them become firmly attached to the larger host particles. Either a discrete or a continuous coating of guest particles can be achieved depending on the operating conditions such as processing time, mechanical action, weight fraction of guest to host particles, and the physical properties of the particles used.[11] Typical applications of dry coating include the modification of flowability, wettability (hydrophobic/hydrophilic properties), solubility,

This work was presented at the 2009 conference of the French Chemical Engineering Society (Marseille, SFGP 2009).
Correspondence concerning this article should be addressed to G. Lefebvre at guillaume.lefebvre@mines-albi.fr.

© 2010 American Institute of Chemical Engineers

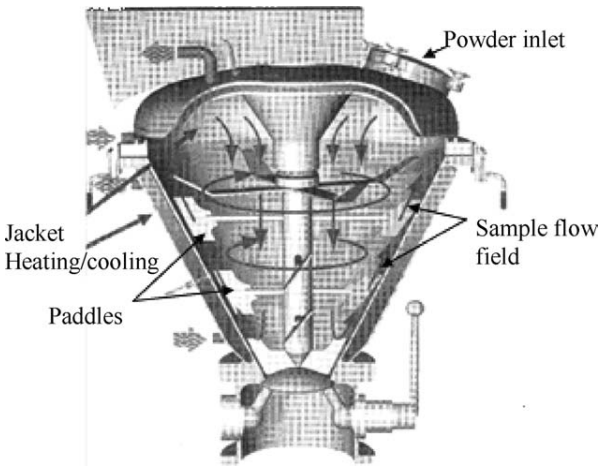

Figure 1. A Cyclomix high shear mixer.

dispersibility, flavor, etc. Figure 1 shows the equipment used in this study for dry particle coating.

In a previous study on the kinetics of the dispersion of talc powder in liquids, Galet et al.[3] showed that there is a relationship between the optimum stirring power and the total work of dispersion of talc. This study is extended here by examining the effects of changes in surface properties of talc powder by dry coating with silica nanoparticles. This type of silica has two useful properties. First, surface coating by nanosilica guest particles brings about only a negligible change in size of the talc host particles. Second, because of their very small size and their low refraction index, these silica particles are not detectable by the optical fiber used for the dispersion kinetics measurements (see Experimental section) and do not interfere with the measurement signal. The hydrophobicity of talc particles modified by coating with silica has been estimated from contact angles measurements of the different samples with pure water.

Materials and Methods

Powders and their characterization

Talc, $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, is a hydrated magnesium sheet silicate with a lamellar structure. Fine talc powders with narrow particle size distributions are generally obtained by air jet milling and turbo classification. As grinding can change the surface properties of particles, a single type of talc from the Luzenac mine in France has been used. The particle size ($d_{50} = 7$ μm) of this talc has been determined using a Malvern Mastersizer 2000 (dry dispersion in air). Its specific surface area, calculated with the BET model using a Micrometrics® Asap 2010, is 5.2 m^2/g. Aerosil R972® silica with a specific surface area of 114 m^2/g was supplied by Degussa. Its surface is modified by dimethyldichlorosilane to make it hydrophobic. The true solid densities of talc and Aerosil R972® were obtained using a Micrometrics AccuPyc 1330 helium pycnometer, they are, respectively, 2.75 and 1.95 g/cm^3.

The uncoated and coated talc particles were observed with a scanning electron microscope (SEM) to examine the surface morphology and particle shapes before and after coating. The lamellar shape of talc particles can be seen on Figure 2a, whereas Figure 2b shows highly agglomerated silica particles (agglomerate size = 250 nm). The primary particle size is about 16 nm (Degussa data).

Coating process

A Cyclomix vertical high shear mixer has been successfully used to carry out coating.[7,8,11] The apparatus used here was supplied by Hosokawa Micron with a nominal volume capacity of 1 L. Industrial versions are available with capacities of up to 1 m^3. The working principle of the Cyclomix differs markedly from other mixing techniques by the specific interaction between the product being mixed and vessel wall. The powders (host and guest particles) are loaded at the top of the conical mixing vessel to a filling ratio of 66%. The high rotation speed of the paddles (2240 rpm) forces the particles to the wall where the conical shape of the vessel forces the product from the lower to the upper zone of the vessel. At the top, the product flows inward and downward into the center of the vessel. This flow pattern gives fast macromixing. During the upward motion, the particles are accelerated by the paddles and intensively mixed by friction with vessel wall. At the end of the process, the totality of the powder (talc + silica) contained in the Cyclomix is recovered and analyzed. To study the influence of silica concentration, a processing time of 10 min was used and the values of the silica concentration were in the range from 0 to 10 wt %. To study the effect of the processing time, the silica concentration was fixed at 3% and the processing times were varied from 1 to 60 min.

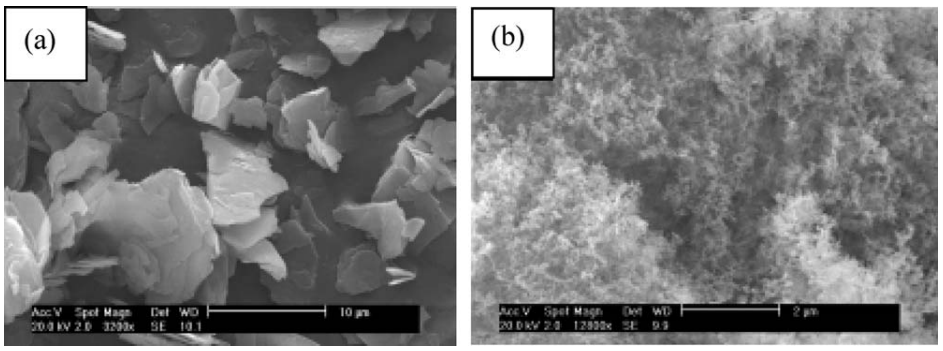

Figure 2. (a) Talc particles (×3200) and (b) Aerosil R972 particles (×12,600).

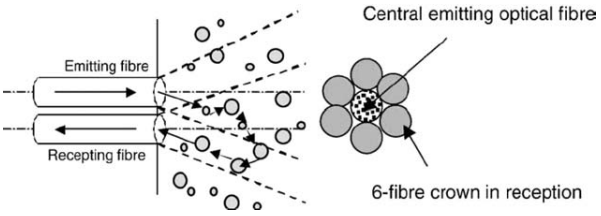

Figure 3. Schematic view of the optical fiber sensor.

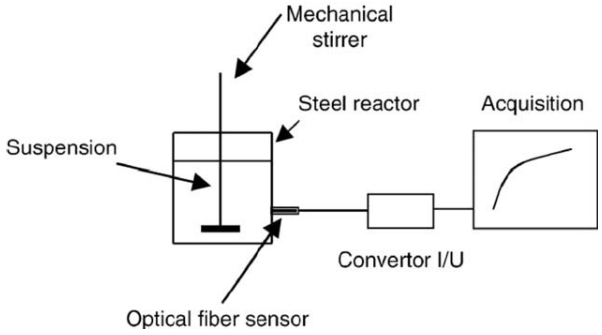

Figure 4. Schematic view of the experimental setup.

Wettability measurements

The contact angles of the powders were measured by the sessile drop method (ILMS-GBX tensiometer) by deposing a small drop (five drops per sample) of 10 μL of pure water on tablets formed from powder. The tablets were made by a compression under a load of 30 kN using an Instron® press. The shape of the drops was observed and used to determine the contact angles. These contact angles values, θ, and the surface tension of the water ($\gamma_{LV} = 72.8$ mJ/m^2) were used to calculate the work of adhesion, W_a, of the samples using Eq. 1:

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

Dispersion kinetics

Measurements of dispersion kinetics of uncoated and coated talc particles in water were performed using a three baffled stainless steel reactor (10.5 cm diameter) with a 3.5 cm diameter dispersion stirrer (deflocculating). The weight percentage of particles added in the water is 0.5%. An optical fiber sensor was used to measure the dispersion rate of particles in water. This noncommercial device was developed at Polytech'Marseille for the determination of particle concentrations in suspension by measuring light backscattering by the particles (see Bergougnoux et al.[12] for more information). The optical fiber sensor comprises a bundle of seven fibers. The central fiber carries light into the liquid from an external LED source and the six other fibers are used to detect the backscattered light (see Figure 3). The sample volume analyzed by the sensor is from 5 to 10 mL depending on the suspension concentration. The sensor is used in conjunction with a signal conditioner and a PC with Labview® data acquisition software (see Figure 4). The light intensity, collected by the crown of receiving fibers, is a function of the volume fraction of the dispersion and the scattering properties of particles (size, shape, and refraction index). For a given concentration of particles, the signal decreases when the particles' size increases.[13]

Preliminary studies[13] show that the position of the sensor in the reactor has no influence on the relative dispersion kinetics. In our experiments, the sensor was located in the side wall at 2 cm from the bottom of the reactor. The linearity of sensor response to changes in solids' concentration has been validated in separate experiments and the sensor calibrated to determine the response to a given concentration of powder. The maximum response when the powder is fully dispersed is used to normalize the results of each experiment to give fractional dispersion values. At the end of an experiment, to ensure that the signal obtained corresponds to total dispersion, the stirring speed is increased to the maximum to

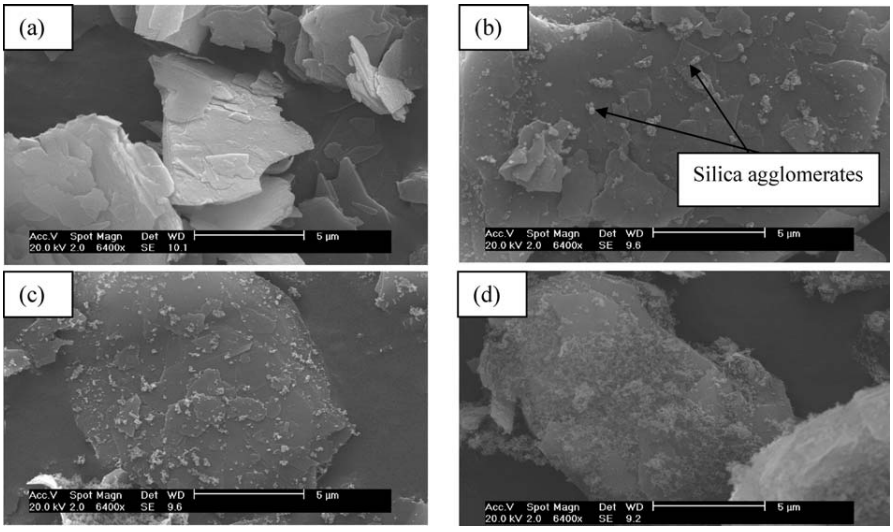

Figure 5. SEM pictures (×6400) of the effect of silica concentration: uncoated talc particles (a) and coated particles with 2% (b), 5% (c), and 10% (d) silica.

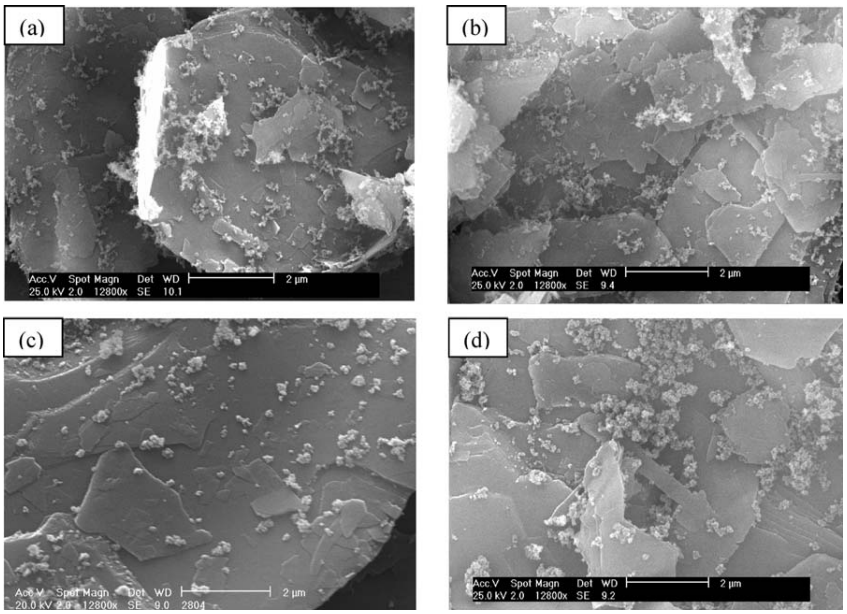

Figure 6. SEM pictures (×12,800) of the effect of processing time: 1 min (a), 2 min (b), 5 min (c), and 10 min (d).

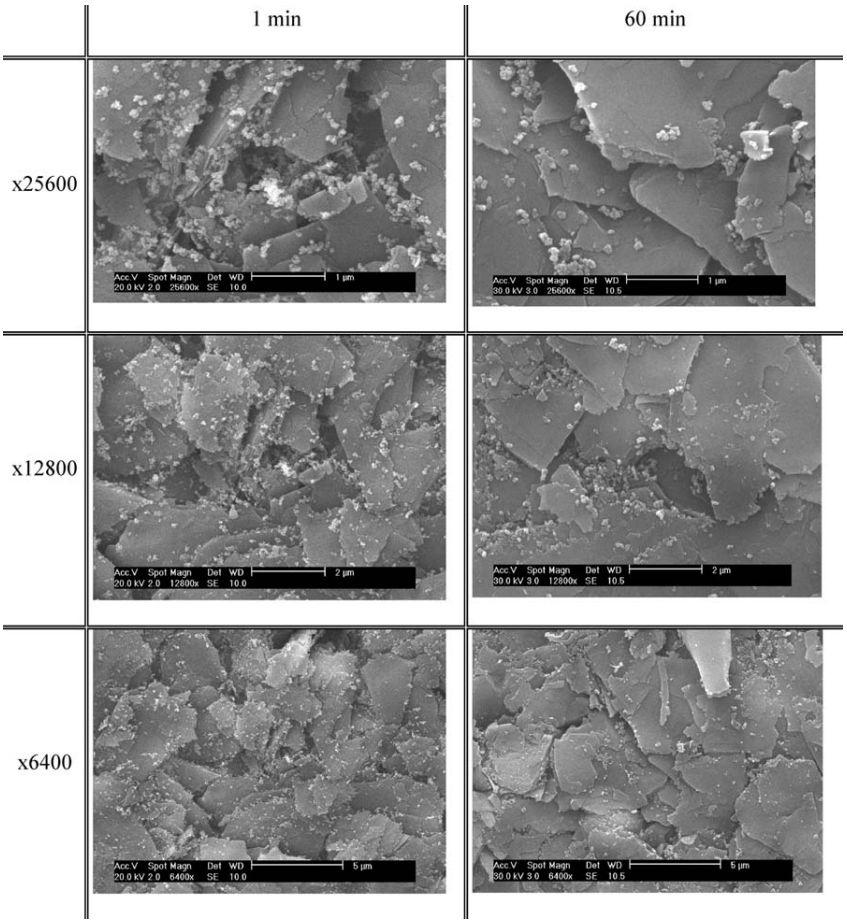

Figure 7. SEM pictures of tablets: comparison of two processing times (1 and 60 min) at three different magnifications.

Table 1. Contact Angles and Works of Adhesion as a Function of Silica Concentration (Processing Time: 10 min)

Silica concentration (% w/w)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	7	10	100 (Raw silica)
Contact angle (°)	53.3 ± 0.2	52.4 ± 0.9	53.6 ± 0.6	58.6 ± 2.1	61.4 ± 1.4	72.4 ± 2.2	77.5 ± 1.5	82.4 ± 1.9	103.9 ± 1.2	122.8 ± 1.6	133.4 ± 2	140.8 ± 0.1
Work of adhesion, Wa (mJ/m^2)	116.3 ± 1.5	117.2 ± 2.2	116 ± 1.9	110.7 ± 3.5	107.7 ± 2.8	94.9 ± 3.8	88.5 ± 2.8	82.4 ± 3.3	55.3 ± 2.1	33.4 ± 2.1	22.8 ± 2.1	16.4 ± 0.1

disperse all the particles. This maximum response is referred to as $R\infty$. The sensor response to the dispersion of the powder in a liquid is merely an arbitrary voltage R. The signal can be calibrated to give the true concentration of dispersed particles if the dispersion profile has to be developed. For a constant particle size, the extent of dispersion, $X(t)$, is defined as in Eq. 2.

$$X(t) = \frac{R(t)}{R\infty} = \frac{C(t)}{C\infty} \tag{2}$$

The stirring speed was 1500 rpm and according to Eq. 3, the corresponding stirring power in the liquid is 1000 W/m^3.

$$P = N_P \rho N^3 d^5 \tag{3}$$

where P = power dissipated (W/m^3), N_p = power number given by the stirrer supplier (1.06), ρ = liquid density (1000 kg/m^3), N = stirring speed (25 s^{-1}), and d = stirrer diameter (35.10^{-3} m).

Results and Discussion

Surface morphology

Effect of the Silica Concentration. The SEM photos (see Figure 5) show a discrete and uniform coating in which all the silica particles play a part. During the observations, no single or agglomerated free silica particles were observed on the support. The increase of the silica concentration on the talc surface appears clearly in these pictures. Some parts of the talc surface remain free for all the samples, except for the 10% concentration for which almost all the surface is covered by silica.

Even if the talc particles are not spherical, this percentage can be compared with the calculation of 100% surface coverage of the host particles with a monolayer of guest particles.[10] For this, we assume that all guest particles are of the same size, both host and guest particles are spherical, and that the host and guest particles do not deform during the coating process. Based on these assumptions, the weight of silica particles ($Si_{wt\ \%}$) for 100% coverage is:

$$Si_{wt\%} = \frac{Nd^3\rho_d}{(D^3\rho_D) + (Nd^3\rho_d)} \times 100 \tag{4}$$

Here:

$$N = \frac{4(D+d)^2}{d^2} \tag{5}$$

From Eq. 4, the weight percentage to coat talc particles ($D = 7\ \mu m$) with nanosilica particles ($d_{agglomerates} = 0.250\ \mu m$) is 9.8%, which is in agreement with the SEM observations.

Effect of the Coating Time. The SEM photos for different treatment times (see Figure 6) also show a discrete and uniform coating. As indicated above, at the end of the coating operation, the totality of the powder (talc + Silica) contained in the Cyclomix is recovered and analyzed, so no significant differences should be observed on SEM pictures. However, the coating at very short times (1 and 2 min) seems to be different from that at longer times. In fact, from 5 min (see Figures 6c, d), silica particles seem to agglomerate, whereas for 1 and 2 min (see Figures 6a, b), silica particles are more individualized and cover a bigger surface of the talc particles.

These results are better observed on the SEM pictures of the powder tablets (see Figure 7). When the two extreme times (1 and 60 min) are compared, the silica concentration seems to be higher for a processing time of 1 min; whereas, the initial silica concentration in the two samples is the same. These results could be explained by two phenomena: first, the agglomeration of the silica particles and second, the insertion of silica particles in the interstices in the talc particles.

Wettability measurements

The values of contact angles and work of adhesion as a function of the silica concentration are reported in Table 1 and the corresponding graph is plotted in Figure 8.

The contact angle starts to vary as from 1% silica concentration. It increases from 53° for 1% silica to 140° for 100% silica. In the same way, the work of adhesion, characterizing the affinity between the particles and the liquid (water), decreases from 116 to 16 mJ/m^2 with increase of silica concentration. This confirms the increase of the hydrophobicity of the composite particles caused by the presence of hydrophobic silica.

Concerning the effect of the time of coating, Table 2 and Figure 9 show that the contact angle decreases, and, thus,

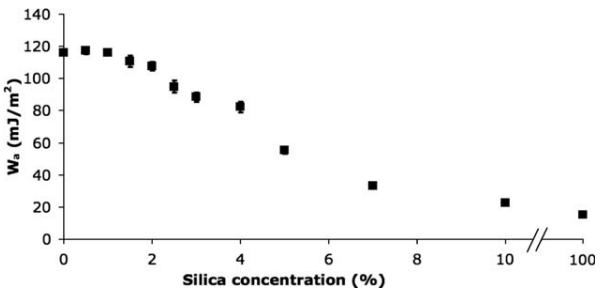

Figure 8. Work of adhesion W_a as a function of the silica concentration.

Table 2. Contact Angles and Works of Adhesion as a Function of Time of Coating (Silica Concentration: 3%)

Time (min)	1	2	5	10	30	45	60
Contact angle (°)	113.6 ± 5.7	103.6 ± 3.5	73.3 ± 0.7	77.5 ± 1.5	60.6 ± 1.3	60.4 ± 4.2	56 ± 2.7
Work of adhesion, Wa (mJ/m^2)	43.6 ± 6.8	55.7 ± 4.9	93.7 ± 0.4	88.5 ± 2.8	108.6 ± 2.7	108.8 ± 5.9	113.5 ± 4.1

the work of adhesion increases when the time of coating increases.

From a coating time of 1 min to that of 2 min, the work of adhesion increases from 43 to 55 mJ/m^2. Then, for a time of 5 and 10 min, the work of adhesion is about 90 mJ/m^2 and finally seems to reach a plateau at about 110 mJ/m^2 for the times >10 min. These results are in agreement with the SEM observations, in particular with the agglomeration of the silica particles between the short coating times of 1 and 2 min and the other times. In fact, this agglomeration brings about a decrease in the surface of the hydrophobic silica in contact with the water and thus an increase of the work of adhesion of the composite particles with the water.

Dispersion kinetics

Effect of the Silica Concentration. Figure 10 shows the dispersion kinetics of the uncoated talc and the talc particles coated with different silica concentrations.

The presence of silica is seen to modify the dispersion kinetics of talc: the higher the silica concentration, the lower is the rate of dispersion. For the 0.5% silica concentration, the dispersion remains unchanged with respect to that shown by pure talc and complete dispersion is obtained at the same time as with the uncoated particles (about 1200 s). When the silica concentration is increased from 1 to 10%, the work of adhesion decreases from 116.3 to 22.8 mJ/m^2 and the dispersion rate, characterized by the slope at the origin (S) of the dispersion kinetics (see Figure 8), decreases from 2.48 to 0.21 m/s (see Table 3).

For silica concentrations higher than 5%, the general aspect of the dispersion kinetics is changed, and for the 10% concentration, a threshold value seems to have been reached at which the stirring power used is no longer sufficient to obtain a complete dispersion. For this silica concentration, a plateau is reached at about 80% dispersion (20% of the powder remains at the surface of the water) at between 5000 and 7000 s (not shown in this figure), and the stirring power has to be increased to obtain a total dispersion.

Up to values of 4% silica concentration, the experimental curves can be fitted (Figures 11 and 12) by a two parameter exponential model given in Eq. 6 and presented elsewhere.[3,14,15] In this model, k (m/s) characterizes the dispersion rate and A corresponds to the final stage of the dispersion. The value of A approaches 1 when all the particles are dispersed in the liquid (see Tables 3 and 4).

$$X(t) = A(1 - e^{-kt}) \tag{6}$$

For silica concentrations from 0 to 4%, the decrease in the work of adhesion leads to a decrease in the rate of wetting (and also the rate dispersion) even though wetting is not considered as a "limiting step" at the stirring speed used here. For silica concentrations greater than 4%, the shape of the dispersion kinetics changes, particularly over the first thousand seconds (for example between 0 and 1000 s for the 10% concentrations in Figure 10). One of the future objectives will be to develop another model to fit such kinetics, including a parameter characteristic of this limiting wetting step.

Effect of the Coating Time. Figure 13 shows the dispersion kinetics of the talc particles coated with 3% silica at different times of coating.

The time of coating modifies the dispersion kinetics of talc: the longer the time of coating, the higher is the rate of dispersion (S). In Table 4, a large increase in S can be observed between 1 and 2 min of coating and also between 2 and 5 min. However, for 5 and 10 min on one hand and for 30 and 45 min on the other hand, the dispersion curves are rather closer. Finally, for coating produced by the 60 min processing time, we note a new strong increase of the rate of dispersion. Obviously, the time for total dispersion decreases as a function of coating time, however, all the

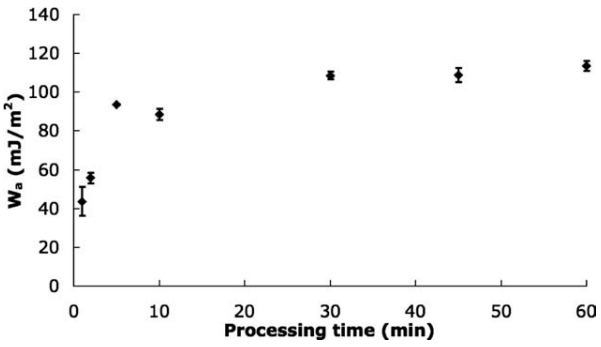

Figure 9. Work of adhesion W_a as a function of time of coating.

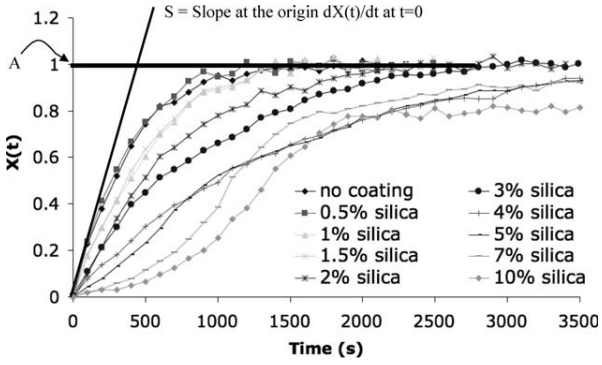

Figure 10. Dispersion kinetics of talc coated with different concentrations of silica.

Table 3. Slope at the Origin (S) and A as a Function of Silica Concentration (Processing Time: 10 min)

Silica concentration (% w/w)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	7	10
S (m/s)	2.48 ± 0.10	2.68 ± 0.39	2.01 ± 0.25	2.01 ± 0.25	1.21 ± 0.31	1.36 ± 0.10	1.29 ± 0.40	0.80 ± 0.23	0.46 ± 0.10	0.25 ± 0.15	0.21 ± 0.10
A						1					0.8

dispersions are total at the stirring power used (1000 W/m^3) and we do not have to increase it.

As shown above for the influence of the silica concentration, the curves can be fitted with the exponential model (see Figure 14).

To summarize the results, the rate of dispersion (S) of composite particles can be plotted as a function of the work of adhesion modified either by the silica concentration or by the processing time (see Figure 15).

Figure 15 shows that, in the range of work of adhesion from 80 to 120 mJ/m^2, a small variation of the work of adhesion leads to a strong change of the rate of dispersion S. For instance, in both cases (effect of silica concentration and effect of processing time), when the work of adhesion of the powder increases by 20 mJ/m^2 (from 90 to 110 mJ/m^2), it leads to an increase of the rate of dispersion of around 1 m/s (from 1.3 to 2.3 m/s). In the range from 20 to 90 mJ/m^2, greater modifications of the work of adhesion are required to have a significant modification of the rate of dispersion. These observations can be highlighted more simply in the case where the work of adhesion is modified by changing the silica concentration. Increasing the silica concentration from 0 to 5% leads to a strong decrease of the work of adhesion (from 116.3 to 55.3 mJ/m^2), which is accompanied by a strong decrease in the rate of dispersion from 2.48 to 0.46 m/s. The same increase of 5% in the silica coating (from 5 to 10%) leads to a smaller decrease of the work of adhesion from 55.3 to 22.8 mJ/m^2 and a smaller decrease in the rate of dispersion (from 0.46 to 0.21 m/s). Thus, the initial modification of the surface of talc, characterized by small additions of coating silica (0.5–4%), has a strong influence on the rate of dispersion, whereas the influence of larger quantities of silica (5–10%) on S is less.

Be that as it may, whatever the method used to modify the work of adhesion between the talc particles and the water, this work of adhesion calculated from the contact angle measurements seems to give a good characterization of the rate of dispersion of talc particles in water.

Conclusions and Perspectives

This study indicates that it is possible to change the dispersion properties of talc particles by coating them with hydrophobic silica (Aerosil R972®) using a Cyclomix as dry coating device. This results in a discrete coating of silica on the surface of talc particles and makes talc more hydrophobic, as confirmed by measurements of the work of adhesion performed by the sessile drop method on powder tablets. The modification of the work of adhesion can be directly linked to the slope at the origin S of the dispersion kinetics of the powder in water, which is a characteristic of the rate of dispersion. When the work of adhesion decreases, the rate of dispersion decreases and this effect is more important for

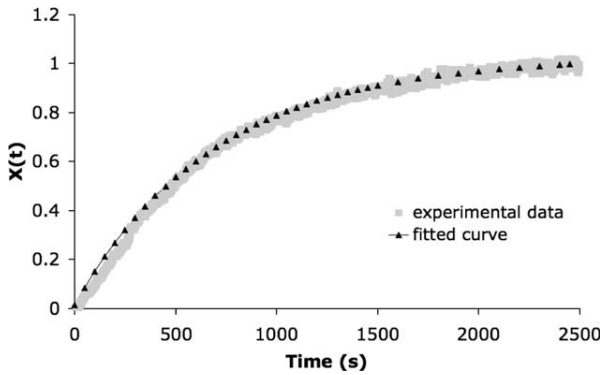

Figure 11. Correlation between experimental data and the fitted curve (2% silica concentration—10 min).

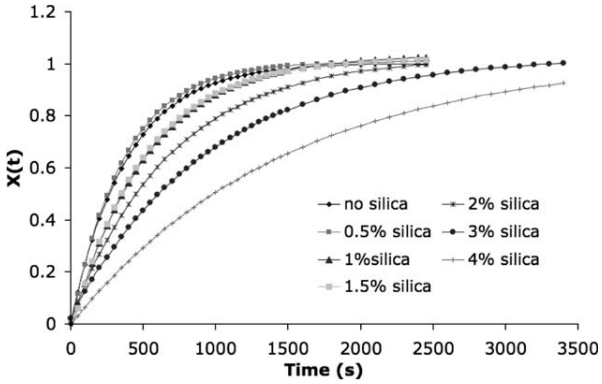

Figure 12. Fits of the kinetics for the influence of the silica concentration (up to the 4% concentration).

Table 4. Slope at the Origin (S) and A as a Function of Processing Time (Silica Concentration: 3%)

Time (min)	1	2	5	10	30	45	60
S (m/s)	0.57 ± 0.17	1.01 ± 0.30	1.73 ± 0.07	1.29 ± 0.40	2.23 ± 0.23	2.03 ± 0.55	3.26 ± 0.53
A				1			

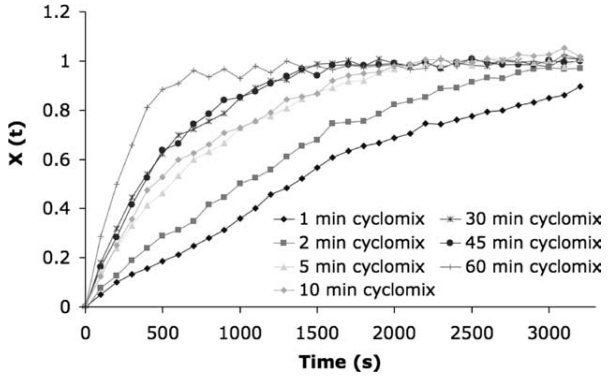

Figure 13. Dispersion kinetics of talc coated at different processing times.

the higher values of work of adhesion (between 90 and 120 mJ/m^2), where a small decrease can lead to a strong decrease of the rate of dispersion.

Two methods have been used to modify the work of adhesion, either changing the silica concentration or changing the processing time for coating. In the first case, as would be expected the work of adhesion decreases when the concentration of hydrophobic silica increases. When the processing time is increased, the work of adhesion also increases. SEM photos bring a first indication as to the effect of the time of coating. For the shorter times (1 and 2 min), the silica particles seem to cover a bigger part of the talc surface and for the processing times >2 min, the silica particles seem to agglomerate and may insert into the interstices of the talc sheets. Thus, by increasing the processing time, the surface of hydrophobic silica at the interface powder/water becomes less and the work of adhesion increases.

This study represents a new approach for the use of physical chemistry, in particular, the work of adhesion, for processing and formulation of powder products. In the future, we will try to find other ways to modify the work of adhesion between talc and liquid, by modifying the talc surface and/or the surface tension of the liquid, to confirm its influence on the rate of dispersion.

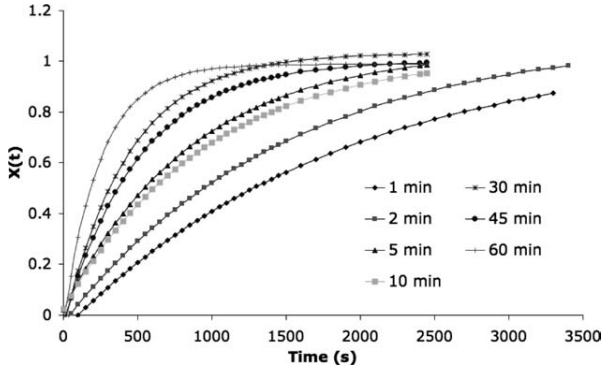

Figure 14. Fits of the kinetics for the influence of time of coating.

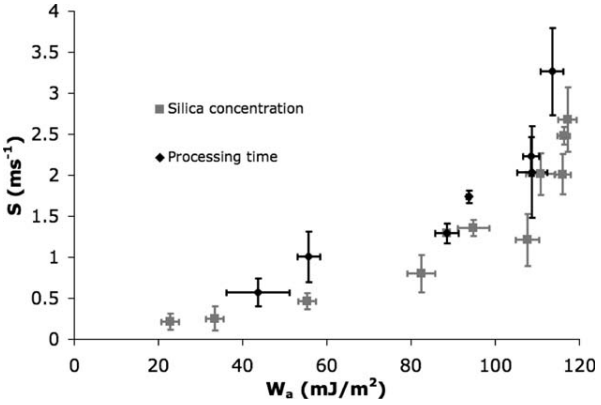

Figure 15. Slope at the origin (*S*) as a function of the work of adhesion of talc particles.

Acknowledgments

The authors thank Aurélie Clément and Philippe Accart for their technical support.

Literature Cited

1. Trambouze PVLHWJP. *Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en oeuvre*. Paris: Technip, 1984.
2. Xuereb C, Poux M, Bertrand J. *Agitation et mélange—aspects fondamentaux et applications industrielles*. Paris: Dunod, 2006.
3. Galet L, Goalard C, Dodds JA. The importance of surface energy in the dispersion behaviour of talc particles in aqueous media. *Powder Technol*. 2009;190:242–246.
4. Saxena A, Kendrick J, Grimsey I, Mackin L. Application of molecular modelling to determine the surface energy of mannitol. *Int J Pharm*. 2007;343:173–180.
5. Tavana H, Neumann AW. Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Adv Colloid Interface Sci*. 2007;132:1–32.
6. Ahadian S, Mohseni M, Moradian S. Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements. *Int J Adhes Adhes*. 2009;29:458–469.
7. Ouabbas Y, Chamayou A, Galet L, Baron M, Thomas G, Grosseau R, Guilhot B. Surface modification of silica particles by dry coating: characterization and powder ageing. *Powder Technol*. 2009;190:200–209.
8. Ouabbas Y, Dodds J, Galet L, Chamayou A, Baron M. Particle–particle coating in a cyclomix impact mixer. *Powder Technol*. 2009;189:245–252.
9. Thomas G, Ouabbas Y, Grosseau P, Baron M, Chamayou A, Galet L. Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel-magnesium stearate mixtures. *Appl Surf Sci*. 2009;255:7500–7507.
10. Yang J, Sliva A, Banerjee A, Dave RN, Pfeffer R. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technol*. 2005;158:21–33.
11. Pfeffer R, Dave RN, Wei DG, Ramlakhan M. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technol*. 2001;117:40–67.
12. Bergougnoux L, Misguich-Ripault J, Firpo JL. Characterization of an optical fiber bundle sensor. *Rev Sci Instrum*. 1998;69:1985–1990.
13. Goalard C. *Etude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide*. France: Albi: Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2005.
14. Kravtchenko TP, Renoir J, Parker A, Brigand G. A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloid powders. *Food Hydrocolloids*. 1999;13:219–225.
15. Larsen CK, Gaserod O, Smidsrod O. A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powders. *Carbohydr Polym*. 2003;51:125–134.

Manuscript received Jun. 17, 2009, and revision received Jan. 22, 2010.

Résumé

Les solides divisés, ou poudres, sont très utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Dans l'industrie pharmaceutique les poudres peuvent être granulées et/ou comprimées pour la mise en œuvre de formes galéniques solides et elles peuvent également être dispersées pour formuler des suspensions buvables par exemple. En cosmétique, le mélange des poudres ou la mise en suspension sont des étapes cruciales pour certains produits. Le secteur agro-alimentaire génère et formule de nombreux produits sous la forme de solides divisés. Dans le domaine des peintures, la dispersion des pigments dans la phase liquide est primordiale. Dans ces différents cas, les interactions interfaciales solide-solide et solide-liquide régissent très fortement les différents procédés industriels. C'est le cas de la dispersion d'une poudre dans un liquide qui est fortement influencée par l'énergie interfaciale entre la poudre et le liquide, composante directement liée à la tension de surface du liquide et l'énergie de surface de la poudre par l'intermédiaire de l'angle de contact θ (équation de Young).

Dans cette étude, la dispersion de talc, hydrophobe, largement utilisé dans l'industrie notamment papetière, est étudiée dans une phase aqueuse. Afin de modifier les interactions solide-liquide (et solide-solide), la surface du talc est modifiée par enrobage à sec avec de la silice nanométrique hydrophobe (Aérosil® R972). Pour cela, deux dispositifs d'enrobage ont été utilisés : un mélangeur à haut cisaillement (Cyclomix®) et un broyeur à billes planétaire (BBP). L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des modifications des interactions solide-liquide sur la dispersibilité des particules. Les modifications de surface des particules enrobées ont été analysées par la méthode de la goutte posée, par montée capillaire, par chromatographie gazeuse inverse (CGI) et par sorption dynamique de vapeur (DVS). Ces modifications ont ensuite été mises en parallèle avec la vitesse de dispersion des particules dans l'eau. Des relations ont été établies entre la vitesse de dispersion des particules et le travail d'adhésion particules / eau. En plus des interactions solide-liquide, le passage dans les appareils d'enrobage modifie d'autres paramètres du talc comme sa densité, sa rhéologie, sa flottabilité etc., autant de paramètres modifiant également sa dispersibilité. Enfin, la puissance d'agitation de la phase aqueuse est un paramètre également étudié.

Mots-clés : physico-chimie, poudre, énergie de surface, angle de contact, talc, enrobage à sec, dispersion

Abstract

Powder technology concerns the phenomena encountered in industrial processes involving divided solids. Such processes are found in the pharmaceutical, cosmetics, and food industries (where many products are based on powders; tablets, granules, suspensions), and in the paint industry where solid pigments are dispersed in liquids. In particular this thesis examines the dispersion of powders in liquids which depends strongly on the interactions between solids and liquids and can be assessed by the solid-liquid interfacial energy. This energy is directly linked to the surface tension of the liquid and the surface energy of the solid through the contact angle in the Young equation. The contact angle θ is used to calculate the work of adhesion between a powder and a liquid and characterises the wettability of the powder.

Talc powder, mainly used in paper industry, is used in this study. The surface of talc powder has been modified by dry coating with hydrophobic nano-silica (Aerosil® R972) using two different devices: a high shear mixer (Cyclomix®), and a planetary ball mill. The aim being to observe the effect of surface modification on the wettability and surface energy of coated talc particles and the effect of these surface energy changes on the dispersability of particles. Different parameters have been considered: the concentration of hydrophobic silica, the duration of processing without silica and with 3 % silica. Surface modifications have been assessed using the sessile drop method, capillary rise, inverse gas chromatography (IGC) and dynamic vapour sorption (DVS). This study shows that not only the surface wettability is modified by the treatment of particles in the coating devices, but also their physical characteristics such as their bulk density, their rheology, their buoyancy and thus their dispersibility. Finally, a study is made of the effect the stirring power of the aqueous phase on the dispersibality of talc powders coated with different concentrations hydrophobic silica.

Key words : physical chemistry, powder, surface energy, contact angle, talc, dry coating, dispersion