



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par:

Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité:

Cristallochimie et Minéralogie

Présentée et soutenue par:

Angela DUMAS

Le 25 octobre 2013

Titre:

*Elaboration de nouveaux procédés de synthèse et caractérisation
de talcs sub-microniques: de la recherche fondamentale
vers des applications industrielles*

JURY

Didier BÉZIAT, Professeur, GET, Université Paul Sabatier, Toulouse

Jean-Louis ROBERT, DR CNRS, IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Fabien THOMAS, DR CNRS, LIDEC, Université de Lorraine, Vandoeuvre-Les-Nancy

Felix REQUEJO, Professeur, INIFTA, Université de La Plata, Argentine

François FARGES, Professeur, LMCM, Muséum d'Histoire Naturelle de Paris

Alain DECARREAU, Professeur émérite, IC2MP, Université de Poitiers

président

rapporteur

rapporteur

examinateur

examinateur

invité

Ecole doctorale: *ED SDU2E - Sciences de la Terre et des Planètes Solides*

Unité de recherche: *ERT 1074 Géomatériaux - GET UMR 5563 CNRS UPS*

Directeur(s) de Thèse:

François MARTIN, Professeur, GET, Université Paul Sabatier, Toulouse

Christophe LE ROUX, CR CNRS, GET, Université Paul Sabatier, Toulouse

À mes grands-parents

Remerciements

À l'heure de conclure ce manuscrit par l'écriture des remerciements, je repense en souriant à ces trois années de thèse passées au sein de l'Equipe de Recherche Technologique (ERT) 1074 Géomatériaux! Une chouette équipe, constituée de personnes aux caractères opposés mais complémentaires, qui mérite bien, ici, quelques lignes évocatrices pour la remercier: à commencer par le "boss ", François Martin, exigeant et fier mais surtout généreux, protecteur, franc et sincère; son bras droit, Pierre Micoud, doué en informatique, pointilleux, à l'esprit judicieux et particulièrement drôle (à sa manière!), et Christophe Le Roux (en deux mots !), le breton de l'équipe, chimiste bouillonnant d'idées nouvelles, parfois énigmatique, mais toujours très attentionné. A tous les trois, un grand merci pour votre confiance, votre patience, votre disponibilité et votre générosité. J'ai apprécié nos tables rondes mais aussi de travailler indépendamment avec chacun d'entre vous. Merci à tous les trois de m'avoir transmis vos connaissances et de m'avoir épaulée, soutenue et encouragée. Plus spécialement, je tiens à remercier François, d'avoir fait de ces trois années de thèses trois années mémorables.

Un grand merci à Jean-Louis Robert et Fabien Thomas pour avoir pris le temps de s'intéresser à mon travail et d'avoir accepté de rapporter cette thèse. J'ai aussi été honoré d'avoir dans mon jury de thèse Alain Decarreau, pionnier de la synthèse minérale de talc et François Farges, spécialiste de l'absorption X ; à tous les deux, merci d'avoir accepté cette invitation. Merci encore à Didier Béziat pour avoir présidé ma soutenance avec enthousiasme. Plus particulièrement, je tiens à remercier Felix Requejo, examinateur argentin, pour sa participation à mon jury de thèse et surtout pour m'avoir si bien accueillie au sein de son équipe SUNSET à l'INIFTA en septembre dernier.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche d'avoir accepté de transformer le budget équipement attribué au laboratoire en rétribution salariale et ainsi de m'avoir laissée la chance de participer au développement du talc synthétique. Merci au consortium de l'ANR NANOTALC (ANR-09-MAPR-0017) composé de partenaires académiques (RAPSODEE et LMM) et industriels (IMERYS TALC, MAPAERO et MULTIBASE) pour leur implication dans ce projet. Je remercie plus particulièrement Mike Greenhill-Hooper et Jocelyne Ferret d'IMERYS TALC, ainsi que Jannick Duchet-Rumeau et Mohamed Yousfi du LMM à Lyon.

Merci à Mme Monier et Mme Mialonier du FIST de croire en nos travaux et de nous aider à valoriser nos résultats. Je remercie aussi Mlle Verhaegue et Mr Lassaille du Cabinet BARRE-LAFORGUE pour les riches discussions et les perspicaces questions soulevées lors de nos rencontres.

Au cours de ces années de thèse, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec de nombreux chercheurs du monde des argiles en France et à l'étranger. Riche de leurs collaborations, j'exprime mes sincères remerciements à Jocelyne Brendlé (IS2M, Mulhouse), Olivier Grauby (CINAM, Marseille), Éric Ferrage (IC2MP, Poitiers), Sabine Petit (IC2MP, Poitiers), Frédéric Villieras (LIEC, Nancy), Angéline Razafitianamaharavo (LIEC, Nancy), Cyril Aymonier (ICMCB, Bordeaux), Cédric Slostowski (ICMCB, Bordeaux), Ngo Té Thé (IMS, Hanoi, Vietnam) et Felix Requejo (INIFTA, La Plata, Argentine).

Plus localement, je tiens aussi à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé au sein du laboratoire. Je pense particulièrement à Philippe de Parseval et Alexandre Boutin qui m'ont aiguillée et guidée dans mes recherches sur la géologie et la minéralogie du talc naturel, à Alain Castillo et Pascal Gisquet pour m'avoir appris à me débrouiller avec des outils tels qu'une clé dynamométrique, à Michel Thibaut pour avoir compris et supporté mon impatience face aux résultats du diffractomètre et à Gleb Pokrovski pour avoir, jusqu'à la veille de la soutenance, essayé de m'expliquer la condensation des cations en solutions aqueuses.

Un immense merci à Gautier, stagiaire au sein de l'ERT en 2012, pour sa bonne humeur, sa motivation et ses innombrables synthèses de talc substitué.

Mélanie, Guillaume, Jean-Louis, il est vrai que les murs étaient trop fins, que l'été nous avions trop chaud, que nous avions peur des frelons, que nous entendions continuellement la voix stridente de Laurence et que nous avions des lapins sous les pieds... On nous a souvent plaints et j'ai souvent râlé... malgré cela, c'est dans ce bureau G016 des algécos que je laisse mes meilleurs souvenirs de thèse. Merci à tous les trois, pour votre bonne humeur, vos blagues et vos encouragements.

Ces trois années de thèse n'auraient surement pas le même goût aujourd'hui sans la présence, l'amitié et le soutien quotidien de : Laura, Mélanie, Lucie, Sarah, Estelle, Harold, Arnaud, François, Coralie, Delphine, Léa, Eléonore, Tiffany, Renaud, Ségo, Alex, Anna, Clément, Mika, Blaise, Laurie, Béra, Olivier, Guillaume, Virginie, Delphine, Caroline, Emilie, Ludo, Martin, Adrien, Cécile, Jérémie, Elodie, Vincent, Léandre, Christophe, Jérémy, Claire, Quentin, Alex, Olivier, Thomas, Nicolas. Par le partage d'un café, d'un voyage, d'un appart, de verres de vin, d'un coup de fil, de balles de tennis, d'un thé, de galères d'expérimentation, de repas, de soirées ou de pauses déjeuner, vous avez fait de mon traintrain de thèse une formidable épopée! Merci à tous!

Chanceuse de les avoir eus à mes côtés quotidiennement, j'adresse à mes parents un énorme merci. Merci pour avoir écouté longuement mes histoires du laboratoire, pour avoir supporté les récits des déboires expérimentaux, pour avoir partagé mes angoisses et mes doutes, pour m'avoir encouragée, soutenue et consolée parfois, pour avoir lu et corrigé ma thèse, pour m'avoir félicitée et pour cette magnifique soirée post-soutenance. Merci enfin à ma petite sœur, Victoria, et à mon petit frère, Sylvain, pour leur inconditionnel soutien.

"Ma vie, ma thèse est un manège émotionnel"

Mélanie & Angela, un soir tard au labo de mai 2012

Sommaire

RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LE TALC NATUREL	7
1 LE TALC: UN MINÉRAL POPULAIRE ET CONTROVERSÉ	8
2 LES QUALITÉS DU TALC	9
3 LE TALC: MINÉRAI DU QUOTIDIEN	9
4 LE MINÉRAI DE TALC.....	11
5 MINÉRALOGIE DU MINÉRAI ET CHIMIE DU MINÉRAL.....	20
6 LE MINÉRAL TALC	23
7 LES "COUSINS GERMAINS" DU TALC	26
8 CONCLUSION.....	28
9 RÉFÉRENCES.....	29
CHAPITRE II: LA SYNTHÈSE DE TALC.....	35
1 INTRODUCTION.....	36
2 ÉTAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE DE TALC ENTRE 1950 ET 1990	36
3 REGAIN D'INTÉRÊT POUR LE TALC SYNTHÉTIQUE.....	37
4 LE DÉVELOPPEMENT DES PREMIERS PROCÉDÉS	41
5 LA SYNTHÈSE DE TALC REDÉPLOYÉE	44
6 NOUVEAUX PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE	45
7 CONCLUSION.....	51
8 RÉFÉRENCES.....	53
CHAPITRE III: MÉTHODES UTILES POUR APPRÉHENDER LA CRISTALLOCHIMIE DU TALC.....	57
1 INTRODUCTION.....	58
2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	58
3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)	61
4 RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN) DU SOLIDE.....	65
5 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG).....	70
6 ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE	71
7 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE.....	72
8 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)	73
9 ADSORPTION DE SURFACE	74
10 RÉFÉRENCES.....	76

CHAPITRE IV: CARACTÉRISATION DES NOUVELLES PARTICULES P3.....	79
1 INTRODUCTION.....	80
2 ARTICLE PUBLIÉ DANS PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS	80
3 MORPHOLOGIE DES PARTICULES.....	100
4 LE TALC SYNTHÉTIQUE POUR MIEUX COMPRENDRE LE TALC NATUREL	115
5 FONCTIONNALISATION DES PARTICULES	121
6 CONCLUSION.....	127
7 RÉFÉRENCES.....	129
CHAPITRE V: OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE.....	131
1 INTRODUCTION.....	133
2 ARTICLE PUBLIÉ DANS APPLIED CLAY SCIENCE	133
3 INSERTION DE CATIONS DI OU TÉTRAVALENTS.....	146
4 SYNTHÈSE HYDROTHERMALE SOUS CHAUFFAGE MICRO-ONDES	154
5 SYNTHÈSE EN MILIEU FLUORÉ.....	173
6 SYNTHÈSE HYDROTHERMALE EN FLUX CONTINU ET CONDITIONS SUPERCRITIQUES	176
7 CONCLUSION.....	183
8 RÉFÉRENCES.....	185
CHAPITRE VI: MÛRISSEMENT	189
1 INTRODUCTION.....	190
2 ÉTAT DES CONNAISSANCES	192
3 LE PROTOTALC P3	198
4 ÉTUDE DU MÛRISSEMENT	199
5 EFFET DU MÛRISSEMENT SUR LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE À 300°C.....	215
6 CONCLUSION.....	218
7 RÉFÉRENCES.....	219
CONCLUSION.....	221

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le processus général d'innovation dans le domaine des matériaux composites. Financée par le projet ANR NANOTALC, elle a permis de réaliser des avancées considérables dans la procédure de production de nouvelles nanocharges minérales de type talc. Le procédé de synthèse du talc a été revisité dans le but de le rendre compatible avec des exigences industrielles en termes de rendement et d'efficacité. Ce procédé supplante les précédents en ce qu'il permet l'obtention d'un produit 100% talc avec un gain de temps et un gain de cristallinité tout en respectant quelques principes de la chimie verte. La caractérisation cristallographique du nouveau talc synthétique a permis l'obtention de nouvelles signatures spectrales liées aux dimensions submicroniques, qui permettent par ailleurs de comprendre désormais certains comportements énigmatiques de poudres naturelles.

Le talc synthétique issu de ce nouveau procédé se distingue de son homologue naturel par sa taille submicronique, sa pureté chimique et minérale mais aussi par son caractère hydrophile, caractère amplifié par l'abondance de bordures latérales porteuses de fonction silanols.

Cette thèse retrace aussi les différentes techniques testées pour optimiser ce procédé et propose une nouvelle solution technique pour transposer la synthèse à une échelle semi-industrielle.

MOTS-CLÉS: talc, procédé de synthèse, cristallographie, particules submicroniques

Abstract

This thesis takes part of the general process of innovation in the domain of composite materials. The funding by the ANR NANOTALC project allowed significant progress in the process of production of new talc-like mineral nanofillers. The talc synthesis process has been revised in order to achieve compatibility with industrial requirements in terms of performance and efficiency. This new process replaces the previous ones since it saves time, leads to a 100% talc product having a high crystallinity, in the respect of few principles of the green chemistry. The crystal-chemistry characterization of the new synthetic talc shows new spectral signatures related to nanoscale dimensions, which allow also understanding of some until now unexplained behaviors of natural powders.

The synthetic talc derived from this new process differs from its natural counterpart in its submicron size, its chemical and mineral purity and also in its hydrophilic character, which is enhanced by the abundance of particle edges bearing silanol functions.

This thesis also describes the various techniques tested to optimize this process and provides a new technical solution for the implementation of the synthesis on a semi-industrial scale.

KEYWORDS: talc, process of synthesis, crystal-chemistry, submicronic particles

Introduction

Le talc est un minéral populaire entré dans la pharmacie des mamans dans les années 1920. Bien que l'utilisation du talc chez les nouveau-nés soit aujourd'hui désuète, le talc n'en reste pas moins un minéral de notre quotidien. A la maison, de la cuisine à la salle de bain, dans la voiture, ou encore au bureau, le talc est présent dans notre environnement.

Il est utilisé généralement comme charge minérale dans de nombreux matériaux composites dans des domaines variés (plastiques et polymères, peintures et revêtements de surface, papeterie, cosmétiques, agroalimentaire, ...) dans le but d'améliorer les propriétés physiques, chimiques, et/ou d'apporter de nouvelles fonctionnalités, mais surtout dans l'objectif d'abaisser le prix de revient des matériaux composites. Les propriétés physiques que le talc stimule sont principalement l'effet barrière (protection anti-corrosion, anti UV, même sous contraintes atmosphériques extrêmes), la résistance mécanique et la lubrification à haute température (900°C).

Le talc est un atout majeur de la région Midi-Pyrénées depuis la fin du 19^{ème} siècle. L'extraction de cette richesse naturelle dans les Pyrénées Ariégeoises a permis à l'économie locale de se développer au fil des décennies. Aujourd'hui, seul le gisement de Trimouns, situé à plus de 1700 m d'altitude dans le massif de Saint-Barthélemy, près de Luzenac dans le canton des Cabannes, est exploité. Il s'agit de la plus grande carrière de talc en exploitation dans le monde et la seule en activité en France. Aujourd'hui, la production annuelle est de l'ordre de 430 000 tonnes et les ressources actuelles du gisement sont estimées, au taux d'exploitation actuel, à plusieurs dizaines d'années. Depuis 2011, le groupe Imerys, leader dans l'extraction et la transformation des minéraux, est à la tête de cette industrie. C'est une activité prospère puisqu'en 2013, IMERYS TALC a été placée 68^{ème} au classement des 2000 entreprises leaders de la région.

Parallèlement à cette florissante industrie, le talc de synthèse s'est développé en laboratoire depuis 2006. Dans beaucoup d'esprits, l'expression synthétique dénote un caractère négatif et bien souvent l'idée saugrenue d'une supplantation du talc naturel par le talc synthétique est exprimée. Pourtant, le talc synthétique n'est pas simplement l'œuvre de chercheurs "déjantés" mais existe plutôt dans le but de répondre à un besoin industriel. L'histoire contemporaine du talc synthétique commence dans les années 2000, dans le cadre d'une politique générale de recherche multipartite (Université Paul Sabatier, Région Midi-Pyrénées et industriels régionaux) au travers d'un projet de recherche portant sur la conception de nouveaux produits lubrifiants à base de talc. Des résultats innovants, des brevets (Martin et al., 2004, 2006) et le premier prix de l'innovation Midi-Pyrénées en 2004 ont poussé les chercheurs à exacerber leur connaissance sur les conditions d'obtention d'un matériau composite

encore plus performant. La solution a été facile à identifier: diminuer significativement la taille des particules du micromètre au nanomètre. En revanche, sa concrétisation a été beaucoup moins simple puisque la structure cristallographique en feuillet du talc naturel ne permet pas, après un broyage mécanique, d'obtenir des tailles de particules homogènes et inférieures au micromètre sans perte des propriétés. C'est pourquoi a été envisagé, via la synthèse chimique, le développement d'un talc artificiel dont la croissance serait contrôlée.

C'est au sein de l'Equipe de Recherche Technologique (ERT) 1074 "Géomatériaux" que cette recherche s'est déployée. Labellisée en 2006 par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et reconduite en 2011 pour 5 ans, cette équipe a pour finalité de résoudre des problèmes posés par des entreprises industrielles. Cette ERT est composée de trois membres permanents aux profils différents et complémentaires: François Martin, Professeur des Universités, cristallographe, spécialiste des argiles; Christophe Le Roux, chargé de recherche CNRS, chimiste; et Pierre Micoud, ingénieur de recherche, expert en procédés de synthèse. Ainsi, le rôle de l'ERT dans ce projet *talc synthétique* a été de développer un procédé viable industriellement, permettant de produire un matériau comparable structuralement au talc naturel mais plus finement divisé.

Le CNRS et l'UPS, tutelles de l'ERT 1074 "Géomatériaux", ont eu dès le départ du projet *talc synthétique* une politique commune pour la protection des inventions. Ainsi, les procédés de fabrication et les produits résultants ont fait l'objet de nombreux brevets d'invention avec l'aide des services valorisateurs des établissements (FIST pour le CNRS) et du cabinet de brevet BARRE-LAFORGUE.

Pour accomplir la synthèse de talc pour l'industrie, les travaux de synthèse de talc de Decarreau et al. (1989) et Martin (1994) ont été repris par Lèbre (2007) au cours d'une thèse (financement CIFRE-RIO TINTO MINERALS) en vue d'être optimisés puis transposés à plus grande échelle. Jusqu'alors, la synthèse minérale, et plus exactement d'argiles, était réalisée dans l'objectif unique de mieux appréhender le milieu naturel: l'approche expérimentale permettait d'une part de contraindre les conditions de formation et, d'autre part, d'obtenir des minéraux modèles dont la chimie était contrôlée, pour mieux comprendre les signatures spectroscopiques des produits naturels. Quelques milligrammes d'argiles synthétiques suffisaient alors.

Quel que soit le procédé de synthèse de talc, deux étapes se distinguent: la précipitation et le traitement hydrothermal. L'étape de précipitation permet d'obtenir le précurseur du talc, appelé prototalc, par mélange d'une source de silicium et d'une source de magnésium dans les conditions stœchiométriques du talc (rapport atomique Si/Mg = 4/3). Le traitement hydrothermal consiste, quant à lui, à la transformation du prototalc amorphe en talc cristallin sous l'effet de la température et de la pression.

En 2009, l'obtention d'un financement par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre du programme multidisciplinaire *Matériaux et Procédés pour des Produits Performants*, a permis d'offrir un nouvel environnement de travail, de nouveaux partenaires et ainsi d'accélérer la recherche sur le talc synthétique. Le projet d'une durée de 4 ans (2010 à 2014), intitulé NANOTALC, vise au développement du talc synthétique nanométrique pour des applications dans les polymères et les peintures.

Comme mentionné précédemment, le talc est une charge minérale couramment utilisée, notamment dans les polymères. Si initialement le talc était introduit dans les matrices polymères pour diminuer le coût de revient, il est aujourd'hui utilisé pour apporter un renfort mécanique et des propriétés de barrière (à moindre coût) au matériau composite. Les propriétés de ce dernier résultent 1) des propriétés des matériaux constituants, 2) de leur distribution géométrique et 3) de leur interaction. La force d'interaction à l'interface matrice/charge peut être augmentée soit par l'utilisation de groupes fonctionnels appropriés ou par une réduction de la taille des particules utilisées comme charges. Cette deuxième solution explique l'apparition des polymères nanocomposites, c'est-à-dire des matrices polymères au sein desquelles sont dispersées des charges nanodivisées. Le talc étant une des charges les plus communément utilisées dans les polymères et une solution technique étant en train de se développer pour obtenir des particules de talc nanométriques, le projet de création de polymères nanocomposites à base de talc a été lancé.

Ce projet a fédéré trois partenaires académiques (le centre Rapsodee à Albi, le laboratoire GET à Toulouse et le laboratoire LMM à Lyon) et trois partenaires industriels (IMERYS TALC, MAPAERO et MULTIBASE). Le but de ce projet était de revisiter dans un premier temps la précipitation du prototalc et la synthèse de talc afin d'optimiser ces étapes et de faire correspondre les produits résultants aux exigences industrielles. Puis, ces particules minérales synthétiques ont été testées en applications à l'échelle du laboratoire et à une échelle semi-industrielle dans le but de créer les premiers polymères nanocomposites chargés en talc synthétique.

L'ERT 1074 "Géomatériaux" était au cœur de ce projet puisque son rôle consistait en l'optimisation de l'étape de traitement hydrothermal nécessaire à la transformation du prototalc en talc et, en la distribution des différents produits synthétiques obtenus pour les tests applicatifs. L'ERT a profité du démarrage du projet ANR NANOTALC pour changer les protocoles de synthèses de talc développés par Martin et Lèbre (Lèbre, 2007; Martin et al., 2008a, 2008b, 2008c, 2008d, 2008e, 2008f), et pour concevoir un procédé de synthèse facile à mettre en œuvre, mettant en jeu des réactifs peu coûteux et permettant d'obtenir des particules de type talc plus rapidement dans des conditions de traitement hydrothermal raisonnables. Les partenaires du consortium ANR ont naturellement accepté de travailler

avec ces nouveaux produits plutôt qu'avec les premiers talcs de synthèse moins cristallins et plus contraignants à obtenir.

Conjointement, aux travaux de l'ANR, l'ERT 1074 a choisi de promouvoir son nouveau talc synthétique auprès d'autres industriels tant dans le secteur des cosmétiques que dans celui du papier dans le but de connaître les exigences d'autres clients potentiels. Ainsi, ce travail a-t-il permis d'identifier, par exemple, le besoin des cosméticiens de travailler avec des minéraux sans défauts minéralogiques et/ou chimiques. Dans ce secteur, le talc synthétique, plus performant sur le critère de pureté que son homologue naturel, pourrait trouver des applications intéressantes.

Les travaux de ma thèse (financement ANR) s'inscrivent dans le cadre du projet NANOTALC dont le but était d'obtenir des particules nanométriques se dispersant facilement et de façon homogène dans une matrice polymère. La finalité de ma thèse a été de développer et d'optimiser un nouveau procédé de synthèse de talc nanométrique en tenant compte des exigences de production industrielle. La caractérisation précise des particules obtenues a permis d'ajuster le procédé et de l'adapter aux requêtes industrielles.

Pour commencer la lecture de ce manuscrit, un chapitre est consacré au talc naturel dont le talc synthétique n'est en fait que la copie inexacte (mais plus appropriée dans certaines applications de niche). Au travers de ce chapitre, nous distinguerons minerai et minéral de talc et aborderons les utilisations et l'extraction de ce minerai, avant de nous pencher sur la cristallographie du minéral. La synthèse minérale de talc sera ensuite décrite dans un second chapitre d'un point de vue historique et les nouveaux procédés brevetés seront alors exposés. Après avoir présenté avec concision les méthodes analytiques utilisées, un chapitre consacré à la caractérisation des nouvelles particules de talc synthétique sera développé et s'articulera autour de l'article récemment publié dans *Physics and Chemistry of Minerals* (Dumas et al., 2013b). Le cœur des travaux expérimentaux sera ensuite examiné au travers du chapitre sur l'optimisation du procédé. Les résultats des essais infructueux ou prometteurs seront alors détaillés. Ce chapitre contiendra aussi le bilan de l'étude des paramètres de synthèse hydrothermale qui sera exposé au travers de l'article récemment accepté dans *Applied Clay Science* (Dumas et al., 2013a). Enfin, une dernière partie s'attachera à montrer les premiers résultats d'évolution structurelle du prototalc en talc au cours d'une étape dite de mûrissement. Sont disponibles en annexe, les textes intégraux des brevets publiés au cours de cette thèse.

Références

- Decarreau, A., Mondésir, H., Besson, G., 1989. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talc between 80°C and 240°C. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II* 308, 301–306.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013a. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85,8-18.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013b. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 361–373.
- Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Martin, F., 1994. Etude cristallographique et cristalochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse, Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme.
- Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008a. Procédé de préparation de compositions talqueuses comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques synthétiques. FR 2903680 B1.
- Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008b. Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal. WO 2008/009799 A2.
- Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008c. Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition. WO 2008/009801 A2.
- Martin, F., Arseguel, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferret, J., Ferrage, E., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008d. Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kérolites. FR 2903682 B1.
- Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2004. Composite material consisting of a metal matrix and talc. WO 2004/063428 A2.
- Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2006. Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant. FR 2848219 B1.
- Martin, F., Ferret, J., Petit, S., Lèbre, C., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguel, D., Decarreau, A., Ferrage, E., 2008e. Préparation d'une composition d'un interstratifié T.O.T-T.O.T gonflant. FR 2903681 B1.
- Martin, F., Ferret, J., Petit, S., Lèbre, C., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguel, D., Decarreau, A., Ferrage, E., 2008f. Preparation of a composition of a swelling T.O.T-T.O.T interlayer. WO 2008/009800 A2.

Chapitre I: Le talc naturel

1	LE TALC: UN MINÉRAL POPULAIRE ET CONTROVERSÉ.....	8
2	LES QUALITÉS DU TALC.....	9
3	LE TALC: MINÉRAI DU QUOTIDIEN	9
3.1	PAPIER	9
3.2	POLYMÈRES ET ÉLASTOMÈRES.....	10
3.3	PEINTURES	10
3.4	ALIMENTATION ANIMALE ET HUMAINE	10
3.5	CÉRAMIQUES.....	10
3.6	COSMÉTIQUES ET PRODUITS PHARMACEUTIQUES	11
3.7	MÉDECINE	11
4	LE MINÉRAI DE TALC.....	11
4.1	LA PRODUCTION DE TALC DANS LE MONDE	11
4.2	EXEMPLE DU GISEMENT DE TRIMOUNS, ARIÈGE, FRANCE.....	12
4.2.1	<i>La formation du gisement</i>	13
4.2.2	<i>La minéralisation</i>	15
4.2.3	<i>Exploitation du gisement</i>	16
5	MINÉRALOGIE DU MINÉRAI ET CHIMIE DU MINÉRAL	20
5.1	LES MINÉRAUX ASSOCIÉS AU TALC	20
5.2	LA CHIMIE DU TALC NATUREL.....	22
6	LE MINÉRAL TALC.....	23
6.1	LE TALC: UN PHYLLOSILICATE DE TYPE 2:1	23
6.2	CRISTALLOGRAPHIE	24
6.2.1	<i>Ajustements structuraux</i>	24
6.2.2	<i>Polymorphisme</i>	25
6.2.3	<i>Polytypisme et défaut d'empilement</i>	26
7	LES "COUSINS GERMAINS" DU TALC	26
7.1	LA STÉVENSITE	27
7.2	LA KÉROLITE	27
8	CONCLUSION.....	28
9	RÉFÉRENCES.....	29

1 Le talc: un minéral populaire et controversé

En 1894, la poudre de bébé à base de talc est développée par la société Johnson&Johnson dans le but de limiter les irritations cutanées. Après la première guerre mondiale, une campagne de publicité (Fig. 1) introduit ce produit dans le quotidien des nouvelles mamans aux Etats-Unis et en Europe. La popularité du talc est née.



Figure 1 (a-b) Affiches de publicité pour le talc Johnson&Johnson et (c) la première boîte de talc

Après une utilisation domestique massive de ce minéral, les risques de santé liés à son usage et à son extraction ont été soulevés. Des résultats obtenus dans des études publiées entre 1960 et 1980 ont suggéré une relation de cause à effet entre l'exposition au talc et le développement du cancer *mesothelium* (Price, 2010). L'affaire du talc Morhange, en Europe, dans les années 70, liée à la présence d'un puissant bactéricide associé au talc, a dégradé de nouveau l'image de ce minéral auprès de l'opinion publique. En 1987, l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC) a distingué parmi les talcs ceux associés à des asbestos et les a classés comme agent cancérigène. En 2000, le Programme National de Toxicologie des Etats-Unis (NTP) a voulu aller plus loin en classant l'ensemble des minerais de talc comme carcinogène. Suite à cette annonce, plusieurs chercheurs sont montés au créneau pour dénoncer le manque de preuves scientifiques justifiant ce choix (Gori, 2001; Wehner, 2002). En 2006, un bilan des études épidémiologiques réalisées entre 1983 et 2005 sur le développement du cancer du poumon lié à l'exposition au talc non asbestiforme a été réalisée (Wild, 2006) et a montré son innocuité. Plus récemment encore (et plus antinomique), un groupe de recherche appartenant à l'IARC a évalué le talc (asbestiforme ou non) comme étant un matériau "inclassable quant à sa cancérogénicité sur l'homme" (Baan, 2007). Malgré toute cette controverse liée à sa toxicité et bien qu'il ne soit plus utilisé pour les bébés aujourd'hui, le talc reste un minéral de notre quotidien, utilisé dans de nombreux secteurs industriels.

2 Les qualités du talc

Le talc est un minéral facilement reconnaissable par:

- sa friabilité sous l'ongle; dureté 1 sur l'échelle de Mohs;
- sa couleur blanche sous forme de poudre;
- son toucher soyeux;
- sa forme de délitation: en lamelles.

Dans l'industrie, il est apprécié pour:

- sa structure lamellaire qui induit une orientation préférentielle des particules selon le plan (ab);
- son caractère lubrifiant;
- son inertie chimique; le talc résiste à des attaques chimiques faibles. Il peut ainsi être mélangé à la plupart des produits organiques et minéraux;
- son affinité pour les produits organiques (lipophilie), qui lui permet de fixer les molécules organiques et de les relâcher progressivement sans les altérer;
- son hydrophobie;
- sa stabilité thermique jusqu'à 850-900°C.

Enfin, le dernier atout du talc est son prix. En moyenne, le talc se vend entre 50 et 200 euros la tonne (Imerys Talc).

3 Le talc: minerais du quotidien

À la maison, de la cuisine à la salle de bains, en voiture, ou encore au bureau, le talc est présent dans notre environnement. Il est utilisé généralement comme charge minérale en proportions variables dans différents matériaux composites, dans le but d'améliorer les propriétés physiques, chimiques, et/ou d'apporter de nouvelles fonctionnalités, mais surtout dans l'objectif d'abaisser le prix de revient de ces matériaux. Ci-dessous, quelques secteurs d'utilisation du talc:

3.1 Papier

Le talc est ajouté à différents stades de l'élaboration du papier. Son utilisation massive dans l'industrie papetière est due à sa forme lamellaire, son affinité avec la cellulose et son prix.

Le talc est utilisé au cours de la fabrication de la pâte à papier puisqu'il empêche les résines naturelles du bois, libérées lors de la fabrication de la pâte à papier, de s'agglomérer sous forme de masses poisseuses, occasionnant des défauts dans le papier et l'obturation des canalisations des machines (Tijero et al., 2012).

Le talc est utilisé comme charge minérale dans le papier (Chauhan et al., 2012) et apporte ainsi des qualités indispensables pour l'impression et l'écriture, évite les déformations du papier lors des variations d'humidité et surtout abaisse le prix de revient de la feuille. Le talc confère aussi au papier

une couleur blanche avec des tendances bleu-vert (Gane, 2001), une excellente rétention aux encres sur machine, et une conservation des propriétés mécaniques de la cellulose.

3.2 Polymères et élastomères

Dans l'industrie des polymères, le talc est utilisé comme charge minérale ou comme agent nucléant en fonction du pourcentage massique introduit. Employé en raison de sa lipophilie et de sa lamellarité, le talc améliore les propriétés mécaniques et notamment la rigidité (Maiti et Sharma, 1992) ainsi que la résistance mécanique des PP (polypropylènes), permettant ainsi la réalisation de pièces techniques soumises à des températures relativement élevées tels que les pare-chocs et tableaux de bord de voiture, les carcasses de machine à laver, les emballages alimentaires thermoformables. Il est aussi utilisé dans le cas du PVC (polychlorure de vinyle) ou des PEhd (polyéthylène haute densité). À faible taux, il résout des problèmes de blocking (c'est-à-dire qu'il diminue la force nécessaire pour séparer deux films de polymère posés l'un sur l'autre) et oriente la cristallisation du PP (Ferrage et al., 2002; Kocic et al., 2012). Le talc permet en outre d'améliorer les propriétés de barrière des polymères.

3.3 Peintures

Le talc est utilisé comme charge minérale (entre 1 et 5%) dans les peintures pour son inertie chimique, sa lamellarité et sa lipophilie. Il modifie les propriétés d'écoulement et facilite l'application, améliore la résistance aux intempéries et à la corrosion (Jubete et al., 2007), renforce le pouvoir couvrant en aidant à la dispersion des pigments et permet d'obtenir des effets satinés ou mats.

3.4 Alimentation animale et humaine

Employé pour sa lamellarité, son onctuosité et son pouvoir lubrifiant ainsi que sa lipophilie, le talc joue le rôle d'anti-collant et anti-agglomérant dans l'alimentation humaine (confiserie, riz, etc...) ainsi que dans l'alimentation animale. Le talc est aussi utilisé dans la confection de produits alimentaires comme l'huile d'olive dans certains pays comme l'Espagne ou l'Italie où le talc sert à accroître le rendement d'extraction de l'huile lors de la trituration des olives (Cert et al., 1996; Moya et al., 2010; Carrapiso et al., 2013).

3.5 Céramiques

Le talc est utilisé dans les faïences (entre 5 et 45%) et leur confère une forte dilatation thermique en supprimant la rupture de l'émail (Grosjean, 1992). Dans cette application, le talc est détruit par cuisson et se transforme en proto-enstatite. Aussi usité dans des porcelaines électrotechniques très solides et isolantes, son taux d'incorporation peut avoisiner les 90%. Le talc, associé aux kaolins et aux alumines est aussi l'une des matières premières permettant la synthèse de cordiérite ($\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), composé à bas coefficient de dilatation composant des pièces réfractaires résistantes aux brusques variations de températures, telles que les pots catalytiques (Grosjean, 2003). Enfin, le talc est aussi utilisé pour

l'action fondante que ce dernier procure aux feldspaths dans les grès en permettant de baisser les températures de cuisson (4% de talc).

3.6 Cosmétiques et produits pharmaceutiques

Son onctuosité et son inertie chimique ont été les meilleurs supports publicitaires pour l'utilisation du talc (Carretero et Pozo, 2010, 2009; Dawoodbhai et Rhodes, 1990; López-Galindo et al., 2007; Sinniah, 2011). Pour les parfums, il permet une meilleure rémanence sur support poudre car sa lipophilie lui confère la propriété de retenir les odeurs. En pharmacie le talc est utilisé comme excipient, car il est inerte chimiquement et n'altère pas les matières actives ni ne perturbe les fonctions biologiques. Il limite aussi l'usure des moules de fabrication lors du pressage des comprimés.

3.7 Médecine

Le talc est utilisé en médecine pour le traitement des pneumothorax (épanchement d'air dans la cavité pleurale). L'opération est nommée "pleurodèse par talcage", elle consiste à recoller les plèvres en créant une réaction inflammatoire par l'injection de talc. En Europe, cette technique est utilisée depuis près de 70 ans (Lumachi et al., 2012; Tschopp, 2011).

4 Le minerai de talc

La stéatite est la roche dont est extrait le talc. Généralement, cette roche contient, en plus du talc, d'autres minéraux en proportions variables, tels que de la chlorite, des amphiboles, des oxydes, sulfures de fer... Bien que le minerai exploité soit la stéatite, le terme "talc" est employé par abus de langage dans l'industrie pour désigner le minerai.

Le talc se forme dans les conditions de pression et de température du faciès métamorphique "schiste vert". Il est issu de l'altération de roches mères ultramafiques ou carbonatées sous l'action de fluides hydrothermaux. Pour que la roche mère se transforme entièrement en talc, il faut réunir plusieurs paramètres comme:

- des conditions de température et pression adéquates;
- une nature favorable des solutions infiltrantes (fluide hydrothermal);
- une porosité multi-échelle permettant à ces solutions de circuler.

De plus, il faut aussi que ces conditions subsistent suffisamment longtemps pour qu'une partie de la roche mère soit transformée. De ce fait, la qualité des gisements est dépendante des matériaux originels et des conditions de formation. La majorité des gisements de talc exploités industriellement résulte de l'altération de carbonates (Moine et al., 1989).

4.1 La production de talc dans le monde

Approximativement 7,6 millions de tonnes de minerai de talc sont extraites chaque année à travers le monde. La Chine est de loin le plus gros producteur de talc, suivi par la Corée du Sud, l'Inde, les

Etats-Unis, la Finlande, la France, le Brésil et le Japon (USGS, 2013, Table 1). Parmi les autres pays producteurs de talc, on distingue l'Espagne, l'Australie, l'Autriche, l'Italie et la Russie (Taylor et al., 2005). La plus grande exploitation de talc au monde se situe dans les Pyrénées Ariégeoises, à proximité de Luzenac, c'est la carrière de Trimouns.

(données 2012) Production (millier de tonnes/an)	
Etats-Unis	623
Brésil	660
Chine	2200
Finlande	500
France	420
Inde	660
Japon	375
Corée du Sud	530
Autres pays	1600
Total mondial	7568

Table 1 Production mondiale de talc (d'après USGS, 2013)

4.2 Exemple du gisement de Trimouns, Ariège, France

De nombreuses minéralisations talc-chlorite sont observables dans l'est des Pyrénées (Fig. 2) mais seul le gisement de Trimouns, situé dans le massif du Saint-Barthélémy (Fig. 3), est actuellement exploité. Le gisement de talc de Trimouns est exceptionnel tant par sa qualité que par son volume.

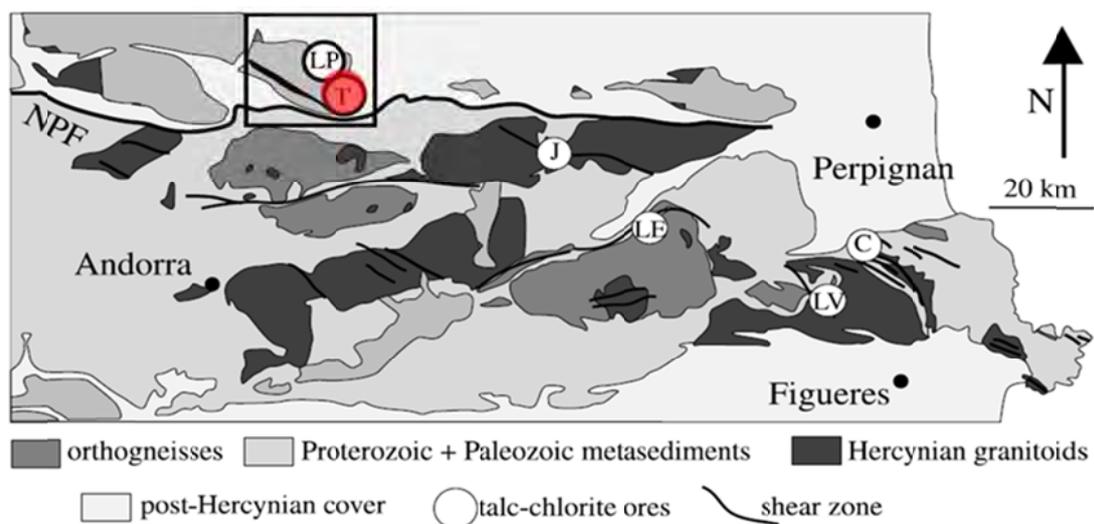


Figure 2 Carte simplifiée des Pyrénées-Orientales montrant la localisation des gisements talco-chloriteux (LP: La Porteille; T: Trimouns; J: Col de Jau; LE: Las Embollas; LV: La Vajol; C: Ceret; NPF: Faille Nord-Pyrénéenne) (d'après Boulvais et al. 2006)

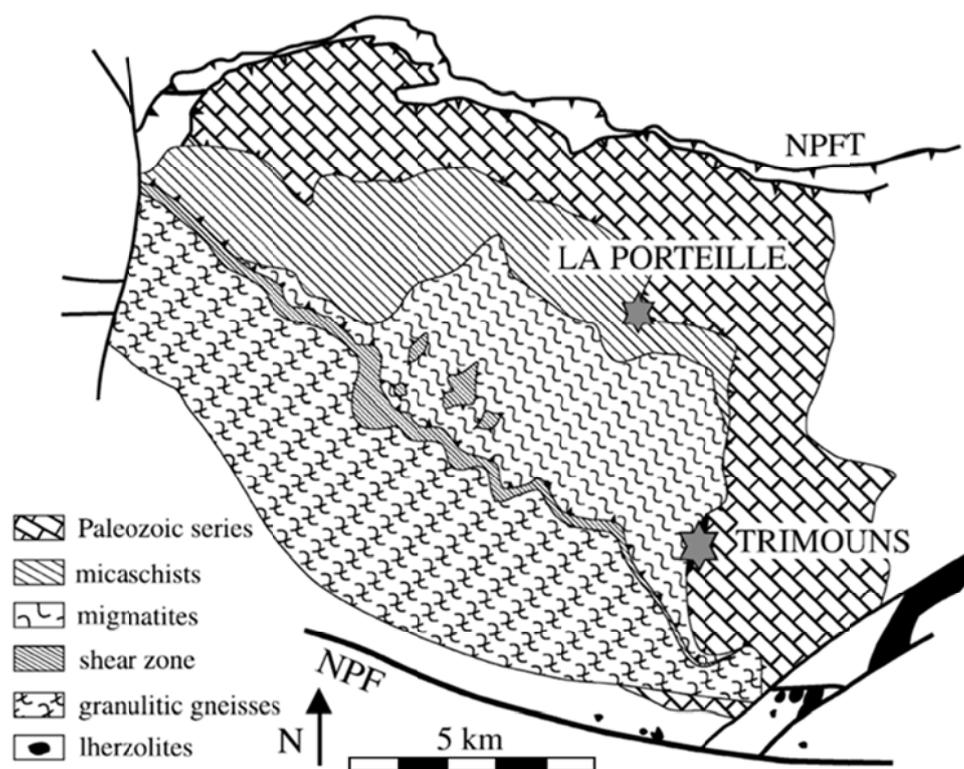


Figure 3 Carte géologique du massif du Saint-Barthélemy (NPF: Faille Nord-Pyrénéenne; NPFT: front de chevauchement Nord-Pyrénéen) (de Saint-Blanquat, 1989)

4.2.1 La formation du gisement

La création du gisement de Trimouns est liée à la formation de la chaîne de montagnes des Pyrénées. Celle-ci a été marquée par différents épisodes: l'orogénèse hercynienne (entre 360Ma et 290Ma) caractérisée par de fortes pressions et de fortes températures; puis l'orogénèse alpine (dès 65Ma) caractérisée par des pressions et des températures inférieures à celles de l'orogénèse hercynienne (<3-4kbars et <600°C). La formation du gisement de Trimouns proprement dite résulte de la phase pré-orogénique alpine (Schärer et al., 1999). En effet, l'activité hydrothermale responsable de la formation du talc de Trimouns a pu être datée par U/Pb sur des minéraux de terres rares (xénotime et monazite) associés au minerai entre 112 Ma et 97 Ma (Schärer et al., 1999).

Les roches mères du gisement de Trimouns (dolomies et micaschistes) ont en revanche été métamorphosées au cours de l'orogénèse hercynienne. En effet, entre 360 Ma et 290 Ma, l'orogénèse hercynienne est marquée par un métamorphisme régional conduisant à la migmatitisation et à la granulitisation des séries sédimentaires du paléozoïque. Ces roches métamorphosées (micaschistes) sont caractéristiques du gisement du Saint-Barthélemy (Fig. 3). À partir de 290Ma, la chaîne hercynienne s'érode. Au Crétacé inférieur (entre 145 et 100 Ma), le coulisage de la plaque Ibérie vers la plaque Eurasie crée des bassins en transtension de type "pull-apart" provoquant un amincissement de la croûte lithosphérique et par là même une remontée du manteau (Jammes et al., 2009). Ce phénomène tectonique dit de "transtension" (cisaillement + extension) induit également de nombreux

jeux de failles dans la croûte, favorisant ainsi la circulation des fluides. De nombreuses études régionales ont montré le rôle important joué par les fluides dans l'évolution mécanique et chimique des roches de la croûte et du manteau lors de ces phases d'exhumation (Boulvais et al., 2007, 2006; Poujol et al., 2010; Schärer et al., 1999). Le gisement de Trimouns s'est mis en place le long d'une grande faille qui sépare les roches silico-alumineuses (micaschistes) et les dolomies. La Figure 4 représente un modèle de circulation des fluides à 100 Ma, dans un contexte de transtension (Boulvais et al., 2006). Certains fluides piégés dans les minéraux sont caractérisés par de fortes salinités laissant entrevoir l'origine météorique/marine des fluides minéralisateurs (Boulvais et al., 2006; de Parseval et al., 1997). L'étude de ces inclusions fluides a permis de remonter aux conditions moyennes de température et de pression pour le gisement de Trimouns: entre 300 et 350°C et une pression entre 2 et 3 kbars correspondant à une profondeur de 5 à 10 kilomètres. Ainsi, une circulation continue ou épisodique pendant 15 Ma (Schärer et al., 1999) de fluides hydrothermaux marins et mantelliques est envisagée (Boulvais et al., 2006). À partir de 65 Ma, la phase orogénique alpine commence (compression). Cette collision entre les plaques Ibérie et Eurasie affectera la forme finale du gisement de talc.

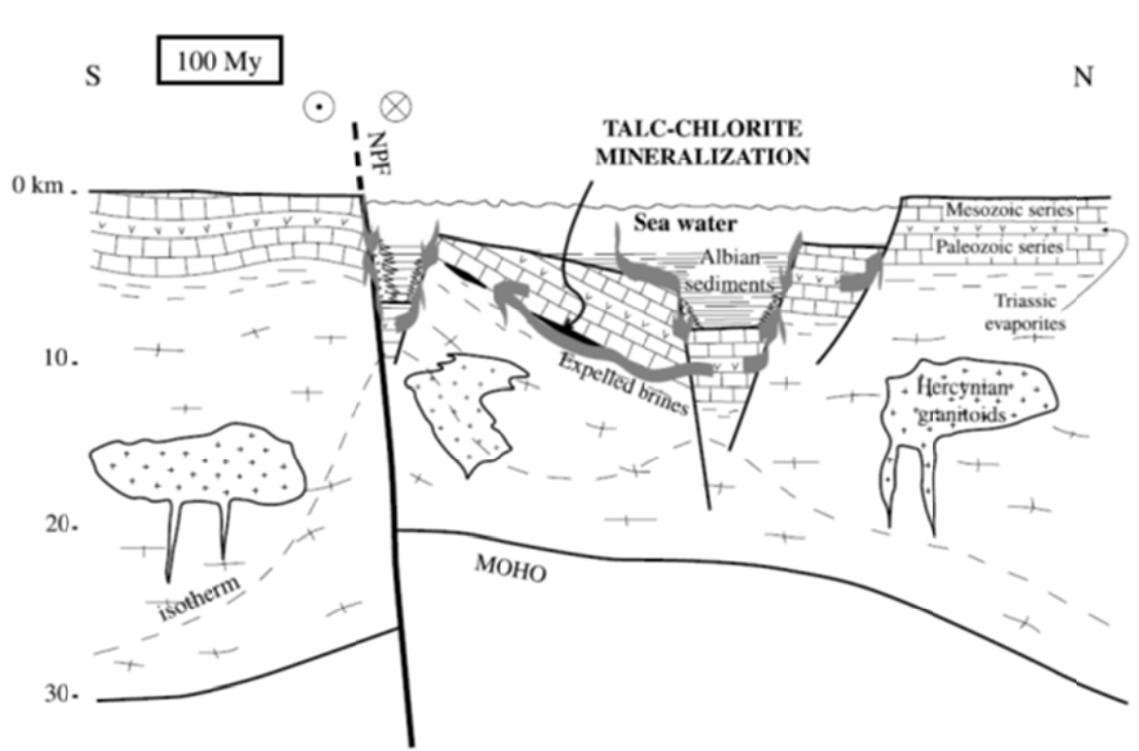
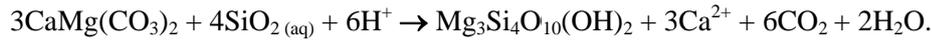
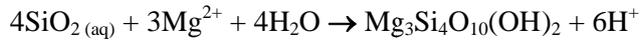


Figure 4 Modèle de formation du gisement (NPF: Faille Nord Pyrénéenne) (Boulvais et al., 2006)

Le talc, *sensu stricto*, résulte ainsi de la transformation des dolomies sous l'action de solutions aqueuses chargées en SiO_2 , Mg^{2+} et F . Ca^{2+} et CO_2 ont été lessivés des roches encaissantes. La conservation des structures des dolomies rubanées dans certains échantillons de talc suppose une transformation dolomie-talc à volume constant, selon une réaction à l'équilibre du type:



Cette réaction impose une diminution de volume d'environ 30% qui peut être compensée par la précipitation directe de talc à partir de la solution percolante suivant l'équation:



soit l'équation bilan:



réalisée globalement à volume constant (de Parseval, 1992).

4.2.2 La minéralisation

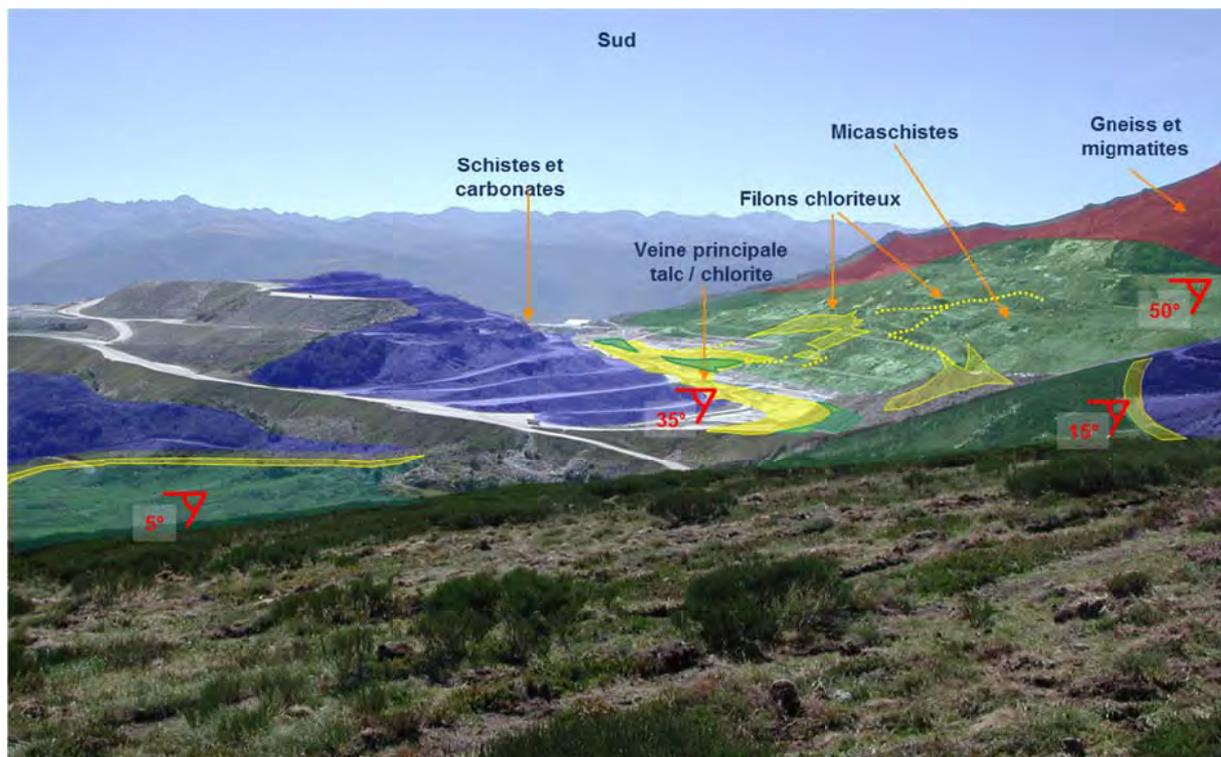


Figure 5 Schématisation des différentes formations (d'après le travail de thèse en cours d'A. Boutin, document interne Imerys Talc)

Le gisement est orienté N-S et a un pendage E variant entre 45° et 80° (Fig. 6). Du nord au sud on peut le suivre sur une distance de 2 km. La Figure 5 permet de se rendre compte des différentes formations visibles sur le gisement de talc de Trimouns. Ce gisement de talc est encaissé entre:

- les formations du mur formées d'un ensemble migmatique et recouvert de lambeaux de micaschistes et de gneiss. Ces lambeaux de micaschistes sont systématiquement en contact avec la minéralisation chloriteuse;
- les formations du toit formées successivement d'une unité magnésienne (50 à 100 m) constituée principalement de dolomies et de schistes noirs du silurien.

La puissance de la minéralisation talco-chloriteuse est irrégulière: elle est réduite au nord (10-15 mètres), puis maximale dans la partie centrale du gisement (40-80 mètres) puis de nouveau amoindrie vers le sud (20 mètres). Les minerais à dominante talqueuse se localisent au niveau du toit, à proximité des dolomies dont ils dérivent. Les minerais chloriteux et talco-chloriteux sont au contact des formations silicoalumineuses du mur. Sur le gisement, le minerai talqueux se présente en échantillons à débit schisteux (talcschiste) ou bien en masse compacte (stéatite), en fonction de l'intensité de la déformation subie lors des événements tectoniques.

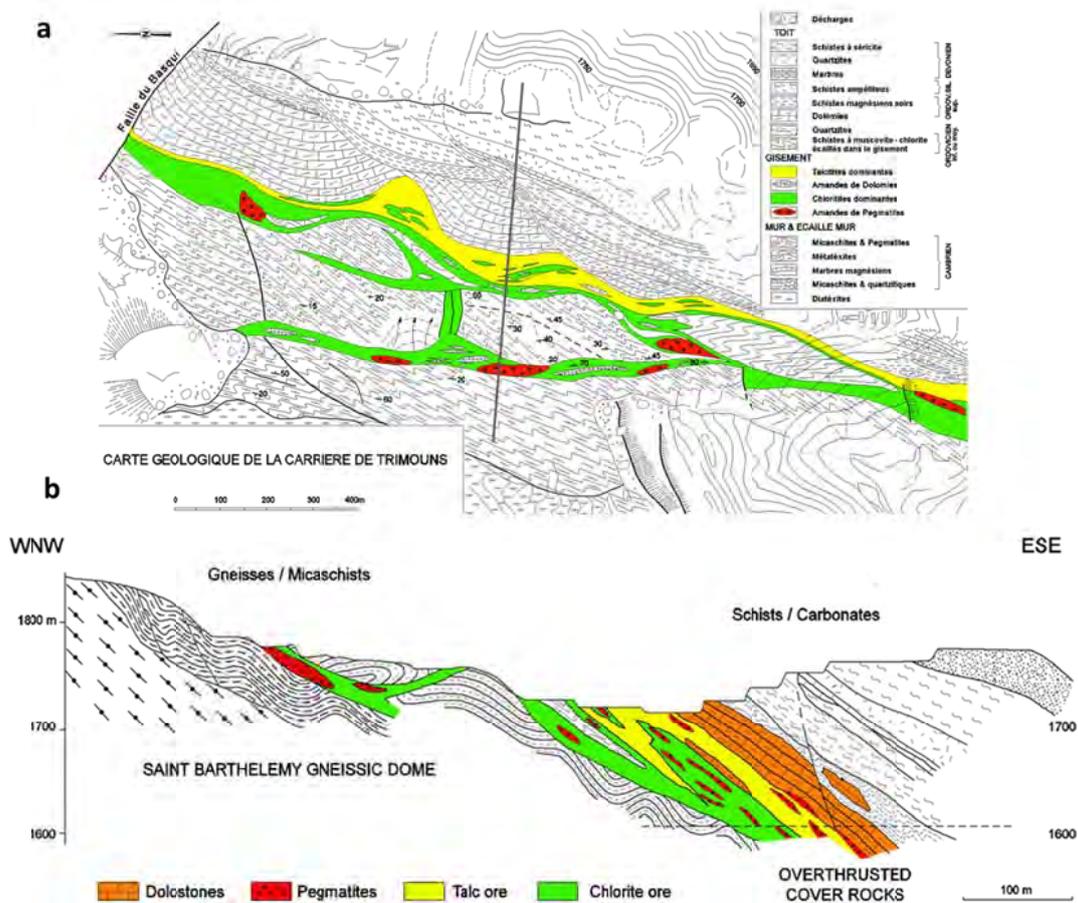


Figure 6 (a) Carte géologique de la carrière de Trimouns et (b) coupe synthétique (de Parseval et al., 2004)

4.2.3 Exploitation du gisement

La carrière de Trimouns est une exploitation à ciel ouvert. Étant située à 1600 m d'altitude, elle n'est exploitée que 6 mois par an compte tenu des conditions climatiques en montagne (neige). Ses ressources actuelles sont estimées à plusieurs dizaines d'années au taux d'exploitation actuel (Imerys Talc).

4.2.3.1 Histoire de l'exploitation du minerai talco-chloriteux de Trimouns

Au début du XIX siècle, dans le sud-ouest de la France, le talc est un produit très cher limité aux utilisations nobles comme la parfumerie. Il est vendu à des grossistes toulousains par des paysans ariégeois.

En 1845, la famille Durand acquiert pour une somme dérisoire les droits miniers et les six hectares de terrain couvrant la zone du gisement. Elle se lance ainsi dans l'exploitation du gisement au pic et à la pioche et dans le broyage du minerai après l'acquisition d'un moulin à farine. Cette première tentative d'exploitation occupe une trentaine de personnes et l'extraction du minerai est estimée à quelques centaines de tonnes par an. La succession de drames familiaux conduit à une mise à l'enchère publique des droits d'exploitation, du terrain et des installations de broyage. En 1888, la famille Dumas prend possession de la succession Durand. Aidée par l'ingénieur G. Goubeau, la production se développe grâce à des mesures techniques phares comme le premier câble transporteur pour faciliter la descente du minerai ou encore de nouvelles facilités de broyage. La production qui mobilise près de 340 ouvriers progresse rapidement. Le talc trouve déjà des applications dans le secteur du papier, de la peinture et des cosmétiques. C'est dans un climat productif que le 6 juillet 1905, la Société Anonyme des Talcs de Luzenac (SATL) est créée. Les mesures techniques pour développer la production se poursuivent. On peut noter par exemple l'électrification des installations et l'aménagement de centrales hydroélectriques pour leur alimentation. De ce fait, la production de talc ne cesse d'augmenter. Cet essor est ensuite freiné par le début de la première guerre mondiale. À la fin du conflit, le gendre de G. Goubeau, P. Fédou, introduit sur la carrière les premières pelles mécanisées utilisées alors pour la découverte du filon. Quelques années plus tard, en 1926, l'usine est reliée au réseau ferré de la Compagnie du Midi. Ces nouveautés permettent une reprise d'après-guerre considérable mais celle-ci sera de courte durée. En effet, la crise économique et l'émergence de nouveaux concurrents réduisent fortement la demande en talc et conjointement les prix chutent. Le climat social se noircit lui aussi. P. Fédou assurera la survie de l'entreprise dans les années de guerre et d'occupation. En 1945, P. Villemur, gendre de P. Fédou, prend la tête de la SATL. À cette période, la demande de talc en France et à l'étranger explose, notamment grâce à son utilisation dans l'industrie papetière.

La production exponentielle (Fig. 7) s'explique par le développement simultané d'engins mécaniques comme l'introduction du couple dumper (camion benne) et pelles mécaniques (1952), l'installation d'un nouveau téléphérique (1976) ou encore le tri optique (1982). Parallèlement, la société s'internationalise par l'acquisition de nouvelles carrières de talc à travers le monde et se dote d'un laboratoire de recherche et développement (Société Anonyme des Talcs de Luzenac, 2005). En 1988,

le groupe Luzenac est acheté par Rio Tinto Minerals, grand groupe minier mondial, et en 2012, ce groupe cède Talc de Luzenac à Imerys, une entreprise internationale spécialisée dans l'extraction de géomatériaux. La production actuelle est évaluée à 430 000 tonnes par an. La carrière de Trimouns est aujourd'hui la plus grosse exploitation de talc au monde en terme de quantité de minerais exploités par an. La production issue de Trimouns représente 8% de la production mondiale.

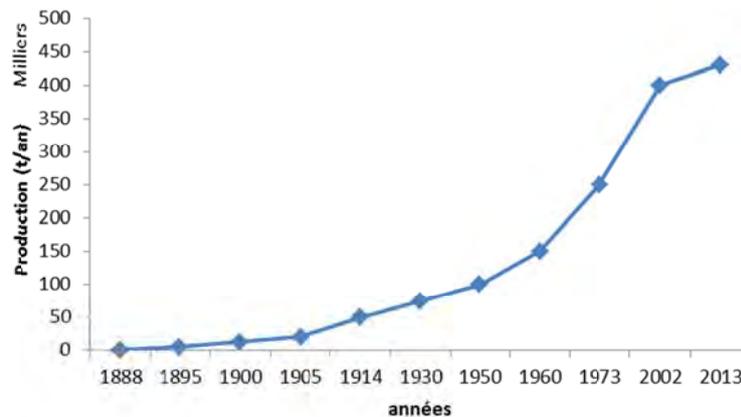


Figure 7 Évolution de la production de talc de la carrière de Trimouns de 1888 à aujourd'hui

4.2.3.2 Méthodes d'extraction actuelles



Figure 8 Pelles mécaniques hydrauliques utilisées sur le gisement pour (a) la découverte et (b) pour l'extraction

La première étape consiste à dégager les roches stériles qui recouvrent la veine de talc. C'est l'étape de découverte. Aujourd'hui, pour produire une tonne de talc, il faut déplacer environ 9 tonnes de roches stériles. Pour cela, on utilise d'énormes pelles mécaniques hydrauliques et des dumpers atteignant des largeurs de près de 6 mètres et des hauteurs supérieures à 5 mètres (Fig. 8). Une fois le filon dégagé,

l'extraction se fait par avancement de front de taille d'environ 3 à 4 mètres. Un premier tri, fonction de la minéralogie et de la blancheur du minerai est effectué sur le terrain. Pour ce tri sélectif, des pelles hydrauliques plus petites sont utilisées. Jusqu'en 1999, l'exploitation des minerais les plus blancs et donc les plus purs était faite à la main.

Le minerai est ensuite stocké par catégorie avant d'être expédié par téléphérique 1100 mètres plus bas à l'usine de Luzenac dans la vallée. Celui-ci est long de 5 kilomètres, a une capacité de 180 tonnes par heure et est équipé d'une centaine de bennes d'une capacité de 1,4 tonne. Une fois dans la vallée, le minerai le plus blanc est trié par un laser en fonction de la blancheur (tri optique), séché, nettoyé, broyé puis conditionné.

4.2.3.3 Les qualités de talc

Le minerai extrait de la carrière de Trimouns est trié en fonction de sa qualité. Cette qualité, appréciée sur le terrain, se fonde sur la minéralogie (dominante talqueuse, chloriteuse, présence de stérile) et sur la couleur (Fig. 9). La gamme de couleurs s'étend du gris-noir au blanc à reflets nacrés pour le talc et du gris-noir au vert pâle pour la chlorite. La noirceur du talc est liée au pourcentage de graphite.



Figure 9 Talcs de différentes couleurs issus de la carrière de Trimouns

Ainsi, sur ces critères de minéralogie et de blancheur, 14 types de minerais sont exploités. La Figure 10 représente les différentes qualités de talc du gisement de Trimouns exploité par Imerys. Elles sont classées en fonction du pourcentage talc/chlorite en abscisse et de leur blancheur en ordonnée. Les talcs les plus blancs et les plus purs (de type 000 et 00) sont très recherchés. Sur le gisement, on trouve essentiellement des talcs de qualités intermédiaires qui sont rubanés et gris.

Ainsi, dans le milieu des géomatériaux, plusieurs catégories de talcs sont distinguées en fonction de l'application visée et par conséquent de la qualité recherchée:

- le talc industriel;
- le talc cosmétique et pharmacologique.

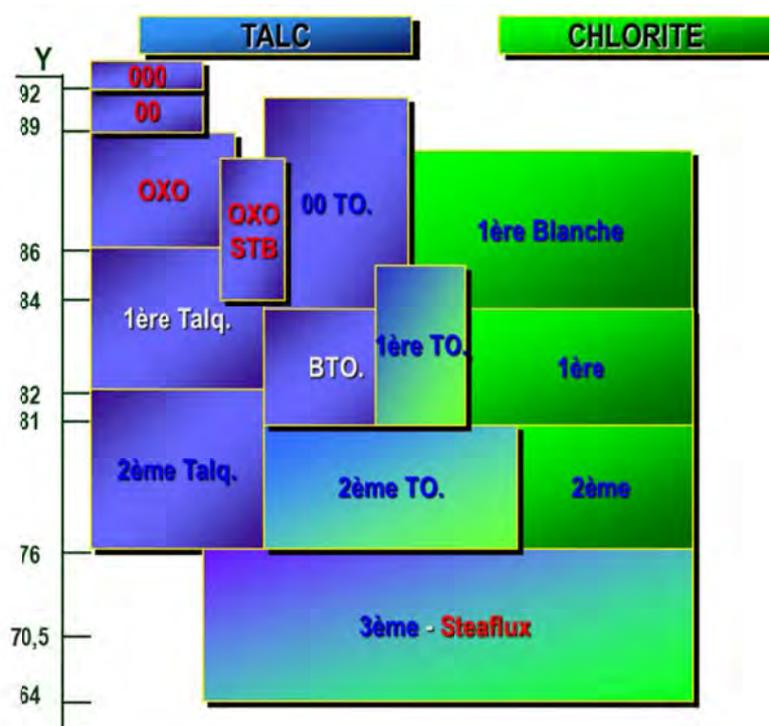


Figure 10 Qualités de talc de la carrière de Trimouns (Imerys Talc)

5 Minéralogie du minerai et chimie du minéral

5.1 Les minéraux associés au talc

L'exemple de Trimouns montre la difficulté à former un gisement monominéral de grande ampleur. La nature des roches le long de la faille constitutive du gisement a conduit à former du talc et de la chlorite. Les zones à dominance talqueuse et chloriteuse sont identifiées respectivement à proximité des dolomies côté toit et à proximité des formations silicoalumineuses côté mur. Sur le gisement de Trimouns, il existe des zones géographiques restreintes d'où est extrait un talc très blanc et donc très pur, mais généralement le minerai correspond à un talc plus ou moins chloriteux. En outre, l'utilisation de la pelle mécanique ne garantit pas l'extraction d'un minerai monominéral mais plutôt d'une association minéralogique.

Les principaux minéraux associés au talc peuvent se distinguer en deux catégories: ceux hérités de la roche mère et ceux formés en même temps que le talc.

Les minéraux hérités de la roche mère peuvent être:

- la serpentine $(Mg,Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$;
- la dolomie $CaMg(CO_3)_2$;
- le graphite C. Le graphite est connu pour griser le minerai.

Les minéraux néoformés sont:

- le quartz SiO_2 ;
- la calcite CaCO_3 ;
- la chlorite $(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, un phyllosilicate de type 2:1:1 caractérisé par une épaisseur de feuillet égale à 14 Å. Au minerai chloriteux sont souvent associés le rutile TiO_2 et la *titanite* $\text{CaTi}(\text{SiO}_3)$. Les produits commerciaux étant issus du mélange de minerai de talc et de chlorite, ces minéraux peuvent se retrouver dans le talc commercialisé;
- la pyrite FeS_2 est communément associée aux gisements de talc. Sur celui de Trimouns, son association avec le talc est distinguable sur le terrain et a été décrite pour la première fois par Lacroix (1890). L'oxydation de la pyrite engendre des problèmes de coloration (zonation de couleur marron sur le gisement, ou taches sur les céramiques par exemple);
- la trémolite $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ est un silicate, et plus précisément un inosilicate, de la famille des amphiboles. La trémolite dont les fibres sont particulièrement longues (allongement 20 fois supérieur au diamètre) peut être une des formes d'amiante. Ce minéral est associé au métamorphisme de roche dolomitique siliceuse. Le talc est le premier minéral à se former suite au métamorphisme de dolomite siliceuse impure. À un stade de métamorphisme plus élevé, la trémolite se met en place. L'association du talc et de la trémolite est visible sur la Figure 11. La formation de la trémolite à partir de talc et de calcite peut s'écrire de la façon suivante (Deer et al., 2009):

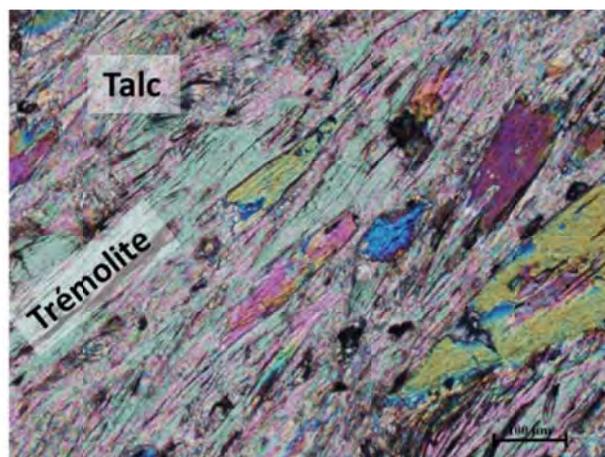
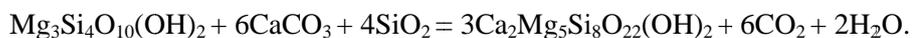


Figure 11 Observation microscopique de l'association talc et trémolite (collection GET, ERT 1074)

L'observation microscopique du talc de Trimouns (de Parseval, 1992) a révélé un talc pouvant contenir des cristaux de chlorite et des sulfures de type pyrite ou pyrrhotite ainsi que du graphite (Fig. 12).

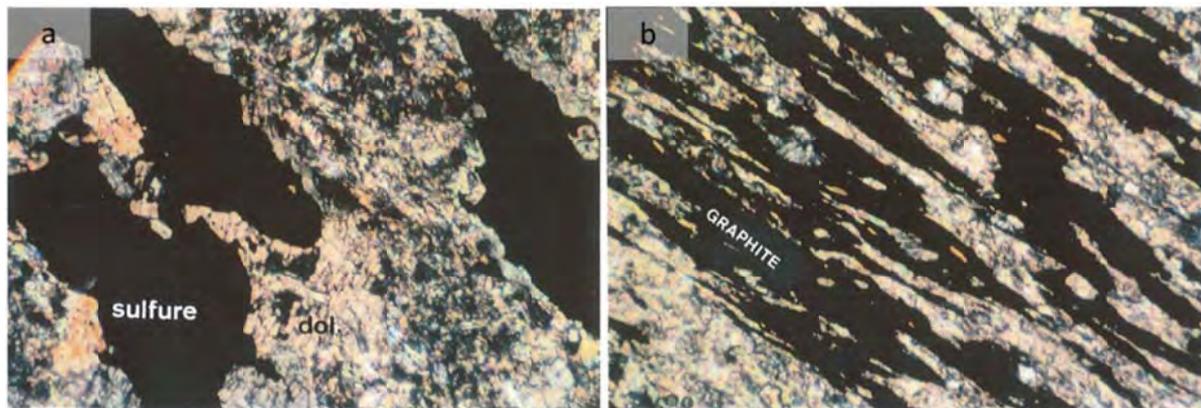
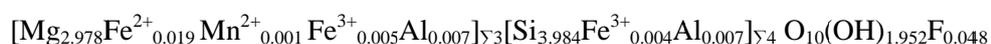


Figure 12 Observation microscopique de (a) l'association talc-sulfure et (b) de l'association talc-graphite sur le gisement de Trimouns (de Parseval, 1992)

Schandl et al. (2002) ont reporté la composition minéralogique de quatre gisements de talc localisés dans le désert oriental d'Égypte. Le contexte de formation des talcs est différent de celui de Trimouns mais néanmoins il en ressort une composition minéralogique variée : serpentine, trémolite, pyrite, carbonate, chlorite, dolomie...

5.2 La chimie du talc naturel

La plupart des talcs naturels sont proches de la composition idéale $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Cependant, de faibles quantités d'aluminium, de fer, de chrome ou de titane peuvent se substituer au silicium en couche tétraédrique. Le magnésium peut quant à lui être substitué par des fortes teneurs en fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) et de faibles quantités en manganèse ou aluminium et parfois par des quantités infimes en calcium, sodium et potassium (Deer et al., 2009). La littérature reporte de nombreux exemples de chimie de talc, bien que ceux-ci ne reflètent pas d'importants volumes de minéralisation talqueuse (Chopin et Monié, 1984; D'Orazio et al., 2004; El-Shazly et al., 1997; Ford et Skippen, 1997; Franz et al., 2001; Hoersch, 1981; Johnson et Oliver, 2002; Jöns et Schenk, 2004; Schertl et al., 1991; Schreyer et Abraham, 1976; Sherlock et Okay, 1999; Sisson et al., 1997; Tromsdorff et Evans, 1972; Zack et al., 2002; Zhang et Liou, 1994). La chimie du talc est généralement décrite dans le cadre d'association minéralogique issue du métamorphisme. D'autre part, certaines analyses ont montré des substitutions possibles de l'hydrogène par le fluor (Ross et al., 1968). Des synthèses de talcs ont permis d'estimer les taux maxima de divers éléments pouvant être incorporés dans la structure: Al 4%_{oxyde} (Fawcett et Yoder, 1966; Fawcett, 1962; Mc Kie, 1959; Stemple et Brindley, 1960; Yoder, 1952) et F 4,47%_{élément} (Abercrombie et al., 1987). La chimie précise d'un échantillon de talc de la carrière de Trimouns en Ariège a été réalisée par Martin et al. (1999), notamment à l'aide de nombreuses méthodes spectroscopiques, et la formule structurale ci-dessous a été déterminée:



Malgré les substitutions autant tétraédriques qu'octaédriques, le feuillet est électriquement neutre. Tout déficit de charge tétraédrique est compensé par un excès de charge octaédrique.

6 Le minéral talc

Le talc est un phyllosilicate (silicate en feuillet) magnésien hydroxylé de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ par $\frac{1}{2}$ maille. Il a été décrit pour la première fois par Georgius Agricola (1546), considéré comme le fondateur de la minéralogie.

6.1 Le talc: un phyllosilicate de type 2:1

Le talc est le pôle le plus simple des phyllosilicates de type 2:1 trioctaédriques. Il est constitué par empilement d'un grand nombre de feuillets suivant l'axe c^* . Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique hydrophile $MgO_4(OH)_2$ reliée par liaison covalente à deux couches tétraédriques de SiO_4 hydrophobes (Fig. 13). Les feuillets 2:1 (ou TOT) du talc sont électriquement neutres et donc aucun ion ou molécule d'eau n'est présent dans l'espace interfoliaire.

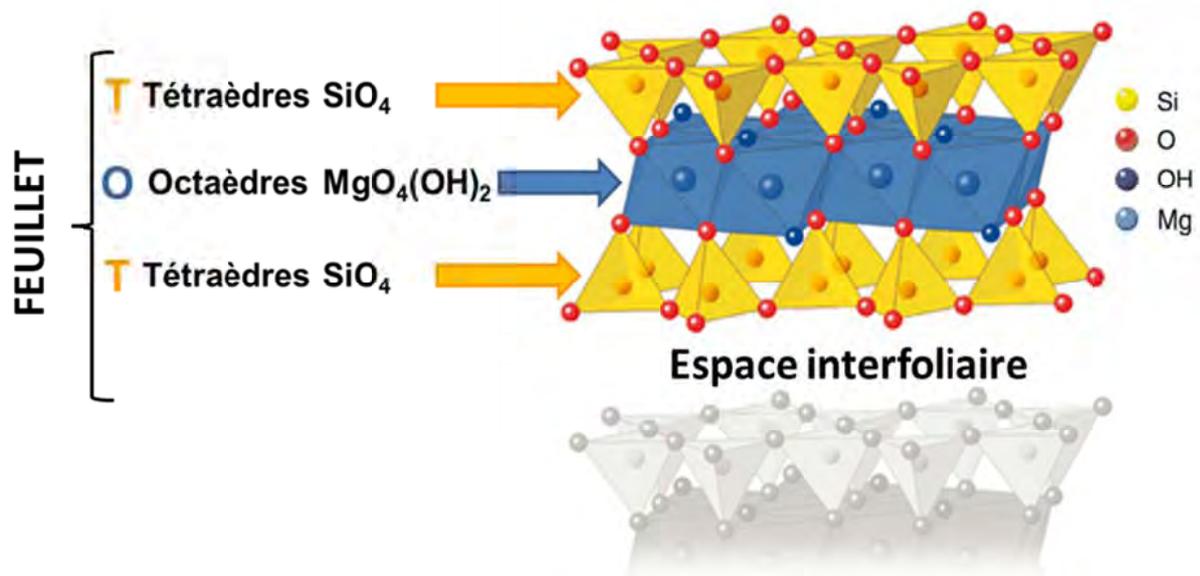


Figure 13 Structure du talc

Les distances interatomiques principales sont affichées sur la Figure 14. Les feuillets sont reliés les uns aux autres par des forces électrostatiques de type Van der Waals. Ces forces de Van der Waals permettent d'expliquer la possibilité de glissement des feuillets du talc les uns par rapport aux autres lorsqu'on soumet le talc à un cisaillement tangentiel. Alcover et Giese (1986) ont quantifié l'énergie nécessaire au déplacement des feuillets, qui est de l'ordre de 4 kcal/mol. À l'intérieur d'un feuillet, les liaisons sont de type covalent.

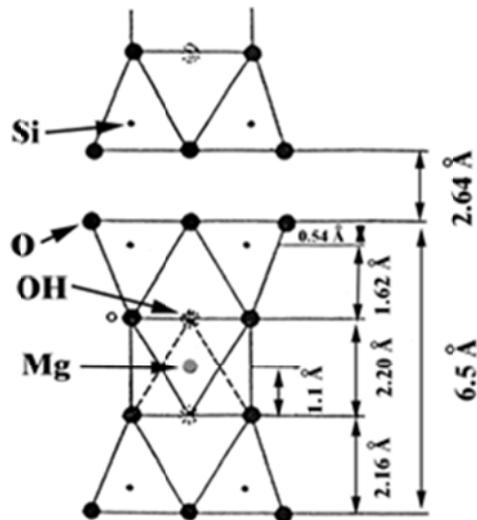


Figure 14 Distances interatomiques d'un feuillet de talc (d'après Perdikatsis et Burzlaff, 1981)

6.2 Cristallographie

6.2.1 Ajustements structuraux

De manière générale, dans les phyllosilicates, les dimensions latérales de la couche tétraédrique sont plus importantes que celles de la couche octaédrique (Mathieson et Walker, 1954; Newnham et Brindley, 1956; Radoslovich, 1961; Zvyagin, 1957). De ce fait, l'empilement des couches d'un feuillet demande quelques ajustements structuraux:

- une réduction des dimensions latérales de la couche tétraédrique par une rotation d'un angle α de tétraèdres adjacents dans le plan (001) (Fig. 15; Radoslovich et Norrish, 1962). Concernant le talc, Gatta et al. (2013) ont évalué très récemment cet angle α à environ 4° .

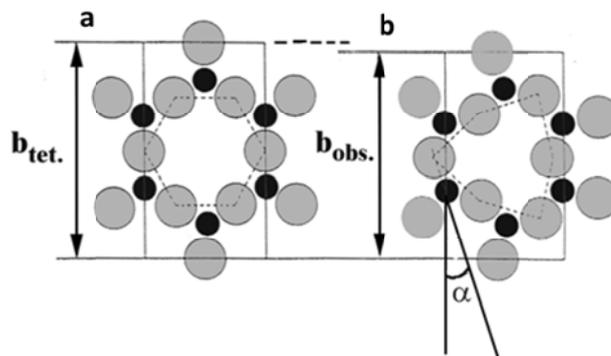


Figure 15 Comparaison entre (a) une couche tétraédrique idéale et (b) une couche ajustée latéralement par une rotation α des tétraèdres

- un amincissement de la couche octaédrique engendrant une augmentation de la dimension latérale. Dans le cas du talc, l'aplatissement résultant est d'environ 2%.

Ainsi, l'élasticité des couches tétraédriques et octaédriques, permet par un "épaississement" de la couche tétraédrique et par un "amaigrissement" de la couche octaédrique, de réduire l'écart des dimensions latérales entre ces couches. Les distorsions de la couche tétraédrique perturbent fortement l'énergie électrostatique de la surface basale (001) (Bleam, 1990).

Lorsqu'il existe des substitutions en site tétraédrique par des cations de tailles différentes, les disparités de taille des couches tétraédrique et octaédrique ne peuvent pas disparaître par le seul fait des modifications décrites ci-dessus. Elles se font alors par un basculement des tétraèdres impliquant une non coplanarité des oxygènes basaux (Fig.16; Martin, 1994).

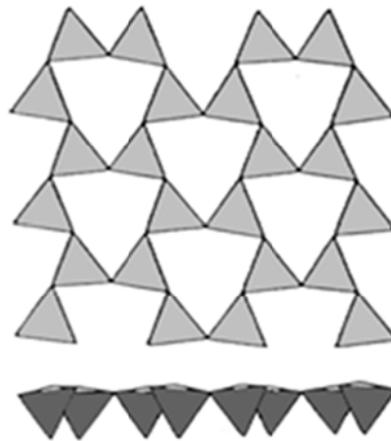


Figure 16 Inclinaison partielle des tétraèdres

6.2.2 Polymorphisme

La structure des phyllosilicates a été suggérée par Pauling (1930) mais la structure du talc a été décrite pour la première fois par Gruner (1934). Par l'étude de deux échantillons de talc par diffraction des rayons X sur poudre, ce dernier conclut à une structure monoclinique. Hendrick (1938) puis Zvyagin et Pinsker (1949) confirment ce système cristallin mais définissent respectivement un groupe d'espace ou un type de structure différents. Stemple et Brindley (1960) étudient une quarantaine d'échantillons de talc dans le but de déterminer l'existence de polymorphes de talc. Par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristaux, ces auteurs confirment les paramètres de maille d'Hendricks et ne mettent pas en évidence de polymorphisme. Quelques années plus tard, le modèle de structure du talc est remis en questions par Rayner et Brown (1966), Ross et al. (1968) et Akizuki et Zussman (1978). Ces auteurs définissent la structure du talc comme étant triclinique. Rayner et Brown (1973) attribuent les erreurs d'identification de réseau aux distorsions du plan basal. Selon ces derniers, les couches de la structure ont presque une symétrie monoclinique mais les hexagones d'atomes d'oxygène de surface sont déplacés en partie, si bien que l'empilement des feuillets forme un cristal triclinique. En effet, dans une structure de talc idéale, les feuillets sont déplacés d'un vecteur $0,3.a$ selon une des trois directions x du pseudo-hexagone (Bailey, 1980). Perdikatsis et Burzlaff (1981), par l'utilisation de la

cristallographie moderne fondée sur des affinements de structure sur monocristaux, redéfinissent le talc comme pseudo monoclinique, c'est-à-dire que la structure d'un unique feuillet est monoclinique mais que la succession des feuillets forme un cristal triclinique. Wiewiora et al. (1997) renseignent une structure monoclinique du talc à travers l'étude des effets d'orientation des particules par diffraction des rayons X sur poudre. Plus récemment, Gatta et al. (2013) ont réexaminé par diffraction des rayons X sur monocristaux et par diffraction des neutrons la structure de ce minéral à différentes températures et conclu à une structure de type triclinique. La Table 2 récapitule les données cristallographiques rapportées par les auteurs mentionnés ci-dessus.

6.2.3 Polytypisme et défaut d'empilement

Les feuillets sont reliés les uns aux autres par des forces de Van der Waals (combinaison attraction-répulsion) responsables du désordre cristallin. Le polytypisme est un cas particulier du polymorphisme puisque les minéraux sont formés par l'empilement de feuillets de structure et composition identique mais différent par le mode d'empilement des feuillets le long d'une direction (rotation et/ou translation). Durovic et Weiss (1983) et Weiss et Durovic (1984) ont trouvé 10 polytypes de talc.

Auteurs	Gruner	Hendricks	Zvyagin and Pinsker	Stemple and Brindley	Ross et al.	Rayner and Brown	Perdikatsis and Burzlaff	Gatta et al. ^{*2}
Date	1934	1938	1949	1960	19-8	1973	1981	2013
Origine du talc	Harford county, Maryland		Manchuria (N-E de l'Asie)		Arnold pit (G-1), gouverneur mining district NY		Trentino-Alto Adige, Italy	
Système	monoclinique			triclinique		pseudomonoclinique	triclinique	
Groupe d'espace	C2/c	C $\bar{1}$			C1 ou C $\bar{1}$	C $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C $\bar{1}$
Type de structure	2M $_1$					1Tc		
a(Å)	5,26	5,27	5,27	5,28	5,27	5,29	5,29 ^{*1}	5,29
b(Å)	9,1	9,13	9,13	9,15	9,13	9,18	9,46 ^{*1}	9,17
c(Å)	18,81	18,88	18,94	18,95	9,44	9,50	5,29 ^{*1}	9,48
α (°)					90,46	90,57	98,68	90,91
β (°)	100,0	100,15	100,40	99,30	98,55	98,91	119,90	99,64
γ (°)					90,0	90,03	85,27	90,10

*1 operateur C $\bar{1}$ à P $\bar{1}$: *2 à 223°K

$$a_p = \frac{1}{2} a_c + \frac{1}{2} b_c$$

$$b_p = -c_c$$

$$c_p = -a_c$$

Table 2 Bilan des différentes études cristallographiques effectuées sur le talc

7 Les "cousins germains" du talc

La stévensite et la kérolite sont des phyllosilicates dont la chimie est identique à celle du talc. L'association de kérolite et stévensite a souvent été décrite dans la littérature (Dekov et al., 2008;

Elton et al., 1997; Hay et al., 1995; Khoury et al., 1982; Pozo et Casas, 1999). Decarreau (1980) prouve l'existence d'une solution solide entre le talc, la stévensite et la kérolite par la synthèse hydrothermale entre 80°C et 240°C d'un gel à rapport atomique Si/Mg de $\frac{3}{4}$. La distinction entre ces trois minéraux est réalisable par diffraction des rayons X et notamment par identification de la position de la raie de diffraction 001 après traitement thermique ou organique (Brindley et al., 1977).

7.1 La stévensite

La stévensite est un phyllosilicate trioctaédrique de type 2:1 qui appartient au groupe des smectites, c'est-à-dire des argiles gonflantes (eau interfoliaire). La stévensite a la même chimie que le talc et se différencie de ce dernier par la présence de cations magnésiens dans l'espace interfoliaire. Ainsi, la formule structurale de la stévensite par demi-maille est la suivante (Benhammou et al., 2009):

$Mg_{3-x}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot (M^{y+} \cdot nH_2O)$, où M (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) représente les cations interfoliaires et n représente le nombre de molécules d'eau. Ce minéral a été décrit pour la première fois par Leeds (1873) comme étant un pseudomorphe du talc. Quatre-vingts ans après sa première description, Faust et Murata (1953) montrent que ce minéral est un minéral gonflant et se rapproche ainsi davantage de la montmorillonite que du talc. Ces auteurs indiquent une faible capacité d'échange cationique (0.36 meq/g) en comparaison avec la montmorillonite (0.95 meq/g). Puis, Brindley (1955) décrit la stévensite comme un minéral interstratifié composé de séquences gonflantes de type saponite (phyllosilicate trioctaédrique gonflant de formule $Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot n(H_2O)$) et non-gonflantes de type talc. Faust et al. (1959) désapprouvent le modèle précédent et montrent que la stévensite est un minéral ayant des lacunes cationiques en couche octaédrique.

7.2 La kérolite

Brindley et al. (1977) font, déjà à l'époque, allusion à deux écoles de pensées: pour la première, la kérolite est le nom d'un mélange minéralogique (Vitovskaya et Berkhin, 1970, 1968) et, pour la seconde, la kérolite est considérée comme un minéral semblable au talc comportant des molécules d'eau, souvent associé à de la serpentine, phyllosilicate de formule brute $(Mg,Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ (D'yakonov, 1963). La kérolite se forme à des températures faibles et se trouve associée à des roches altérées ultramafiques (Brindley et al., 1977). La kérolite est chimiquement et structuralement identique au talc et diffère de celui-ci par un désordre d'empilement de ses feuillets (Brindley et al., 1977) entraînant l'insertion de quelques molécules d'eau. Bien qu'ayant une distance basale supérieure à celle du talc (10 Å vs 9.34 Å), la kérolite n'est pas considérée comme un minéral gonflant. Bien que la définition de la kérolite ait été très discutée, elle est aujourd'hui obsolète: décision de la commission "nouveaux minéraux et nomenclature" de l'Association Minéralogique Internationale (CNMNC de l'IMA) (Cuadros et al., 2008).

8 Conclusion

Dans la pensée commune, le talc est associé prioritairement à la poudre pour bébé. Pourtant, cette application pharmacologique ne représente qu'une infime partie de l'éventail d'applications dans lesquelles il est utilisé. Le talc fait partie intégrante de notre quotidien, puisqu'il est principalement utilisé, sans que nous ne le sachions, comme charge minérale dans les papiers, les plastiques, les peintures ou encore les cosmétiques...

Pour des raisons historiques, mais aussi géographiques, qui lient le laboratoire et l'ERT aux entreprises exploitant le talc de Luzenac, l'exemple du gisement de Trimouns a été développé dans ce chapitre. Ce site situé dans les Pyrénées et actuellement exploité par la société IMERYS Talc, est la plus grande exploitation de talc au monde. Le minerai de talc s'est formé au cours de la phase pré-orogénique alpine, suite à la transformation de roche métamorphique, dolomie et micaschiste, liée à la circulation de fluide hydrothermaux. Ce gisement, exploité depuis plus de 100 ans, produit chaque année 430 000 tonnes de minerai et les ressources sont estimées à environ 40 ans.

Le talc est un minéral phyllosilicaté hydroxylé dont la formule par demi-maille s'écrit: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Sa structure en grandes lamelles agencées par des liaisons de type Van der Waals lui confère des propriétés utiles dans l'industrie telles que sa douceur, son caractère lubrifiant, son hydrophobicité, son inertie chimique, son organophilie ou encore sa stabilité thermique jusqu'à 900°C. On parle ainsi d'un minéral technique.

Un abus de langage amène une confusion systématique entre minerai et minéral. Le minerai de talc utilisé dans l'industrie contient le minéral talc ainsi que des minéraux accompagnants comme par exemple la chlorite mais aussi parfois quelques asbestes. À cause de la présence de ces derniers, le talc peut être "boudé" et a longtemps été considéré, aux Etats-Unis entre autres, comme un agent cancérigène. Qui plus est, le minéral talc diffère fréquemment de sa formule chimique idéale par des substitutions cationiques (Fe, Mn, Al, Cr, Ti, Ni...), perçues comme des polluants lors d'analyses chimiques fines.

La synthèse minérale est l'unique moyen d'obtenir des minéraux dont la pureté chimique (substitution cationique) et minéralogique (minéraux accessoires) est contrôlée. La synthèse de talc par voie hydrothermale est l'objet du prochain chapitre.

9 Références

- Abercrombie, H.J., Skippen, G.B., Marshall, D.D., 1987. F-OH substitution in natural tremolite, talc, and phlogopite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 97, 305–312.
- Agricola, G., 1546. *De natura fossilium*.
- Akizuki, M., Zussman, J., 1978. The unit cell of talc. *Mineralogical Magazine* 42, 107.
- Alcover, J.F., Giese, R.F., 1986. Energie de liaison des feuillets de talc, pyrophyllite, muscovite et phlogopite. *Clay Minerals* 21, 159–169.
- Baan, R.A., 2007. Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: recent evaluations by an IARC Monographs Working Group. *Inhalation Toxicology* 19, 213–228.
- Bailey, S.W., 1980. Structure of layer silicates. Ch.1 in *crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* by Brindley G.W. & Brown G., Mineral Society. Great Britain Monograph N°5. ed. London.
- Benhammou, A., Tanouti, B., Nibou, L., Yaacoubi, A., Bonnet, J.-P., 2009. Mineralogical and physicochemical investigation of Mg-smectite from Jbel Ghassoul, Morocco. *Clays and Clay Minerals* 57, 264–270.
- Bleam, W.F., 1990. Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distortions. *Clays and Clay Minerals* 38, 522.
- Boulvais, P., de Parseval, P., D'Hulst, A., Paris, P., 2006. Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Barthelemy Massif. *Mineralogy and Petrology* 88, 499–526.
- Boulvais, P., Ruffet, G., Cornichet, J., Mermet, M., 2007. Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos* 93, 89–106.
- Brindley, G.W., 1955. Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixed-layer characteristics. *American Mineralogist* 40, 239–247.
- Brindley, G.W., Bish, D.L., Wan, H.-M., 1977. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine* 41, 443–452.
- Carrapiso, A.I., Garcia, A., Petron, M.J., Martin, L., 2013. Effect of talc and water addition on olive oil quality and antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115, 583–588.
- Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science* 46, 73–80.
- Carretero, M.I., Pozo, M., 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Applied Clay Science* 47, 171–181.
- Cert, A., Alba, J., León-Camacho, M., Moreda, W., Pérez-Camino, M.C., 1996. Effects of talc addition and operating mode on the quality and oxidative stability of virgin olive oils obtained by centrifugation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 3930–3934.
- Chauhan, V.S., Bhardwaj, N.K., Chakrabarti, S.K., 2013. Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 91, 855–861.

- Chopin, C., Monié, P., 1984. A unique magnesiochloritoid-bearing, high-pressure assemblage from the Monte Rosa, Western Alps: petrologic and ^{40}Ar - ^{39}Ar radiometric study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 87, 388–398.
- Cuadros, J., Dekov, V.M., Fiore, S., 2008. Crystal chemistry of the mixed-layer sequence talc–talc-smectite–smectite from submarine hydrothermal vents. *American Mineralogist* 93, 1338–1348.
- D’Orazio, M., Boschi, C., Brunelli, D., 2004. Talc-rich hydrothermal rocks from the St. Paul and Conrad fracture zones in the Atlantic Ocean. *European Journal of Mineralogy* 16, 73–83.
- D’yakonov, Y.S., 1963. . *Doklady Akademii Nauk* 148, 909.
- Dawoodbhai, S., Rhodes, C.T., 1990. Pharmaceutical and cosmetic uses of talc. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 16, 2409–2429.
- de Parseval, P., 1992. Etude minéralogique et géochimique du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Pyrénées, France). Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- de Parseval, P., Fontan, F., Aigouy, T., 1997. Composition chimique des minéraux de terres rares de Trimouns (Ariège, France). *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences. Série 2. Sciences de la Terre et des Planètes* 324, 625–630.
- de Parseval, P., Fontan, F., Martin, F., Freeet, J., Jiang, S.Y., Wang, R.C., 2004. Geology and ore genesis of the Trimouns talc-chlorite ore deposit, Pyrenees, France. *Acta Petrologica Sinica* 20, 877–886.
- de Saint-Blanquat, M., 1989. La faille normale ductile du massif du Saint Barthélémy. Age et signification de l’extension crustale dans la zone Nord-pyrénéenne. Thèse, Université de Montpellier.
- Decarreau, A., 1980. Experimental crystallogenesi of Mg-smectite-hectorite-stevensite. *Bulletin de Minéralogie* 103, 579–590.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 2009. Rock-forming minerals. Volume 3B, Layered silicates excluding micas and clay minerals. London : Geological Society, 2009.
- Dekov, V.M., Cuadros, J., Shanks, W.C., Koski, R.A., 2008. Deposition of talc-kerolite-smectite-smectite at seafloor hydrothermal vent fields: Evidence from mineralogical, geochemical and oxygen isotope studies. *Chemical Geology* 247, 171–194.
- Durovic, S., Weiss, Z., 1983. Polytypism of pyrophyllite and talc. Part 1: OD interpretation and MDO polytypes. *Silikaty* 27, 1.
- El-Shazly, A.K., Worthing, M.A., Liou, J.G., 1997. Interlayered eclogites, blueschists and epidote amphibolites from NE Oman: a record of protolith compositional control and limited fluid infiltration. *Journal of Petrology* 38, 1461–1487.
- Elton, N.J., Hooper, J.J., Holyer, V. a. D., 1997. An occurrence of stevensite and kerolite in the Devonian Crousa Gabbro at Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England. *Clay Minerals* 32, 241–252.
- Faust, G.T., Hathaway, J.C., Millot, G., 1959. A restudy of stevensite and allied minerals. *American Mineralogist* 44, 342-370.
- Faust, G.T., Murata, K.J., 1953. Stevensite, redefined as a member of the montmorillonite group. *American Mineralogist* 38, 973–987.

- Fawcett, J.J., 1962. The aluminous content of talc. *Carnegie institution of Washington* 62, 139–140.
- Fawcett, J.J., Yoder, H.S., 1966. Phase relationships in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *American Mineralogist* 51, 353–380.
- Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., Petit, S., Fourty, G., Jouffret, F., Micoud, P., de Parseval, P., Salvi, S., Bourgerette, C., Ferret, J., Saint-Gerard, Y., Buratto, S., Fortune, J.P., 2002. Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *Journal of Material Science* 37, 1561–1573.
- Ford, F.D., Skippen, G.B., 1997. Petrology of the Flinton Creek metaperidotites; enstaite-magnesite and anthophyllite-magnesite assemblages from the Grenville Province. *The Canadian Mineralogist* 35, 1221–1236.
- Franz, L., Romer, R.L., Klemd, R., Schmid, R., Oberhansli, R., Wagner, T., Shuwen, D., 2001. Eclogite-facies quartz veins within metabasites of the Dabie Shan (eastern China): pressure-temperature-time-deformation path, composition of the fluid phase and fluid flow during exhumation of high-pressure rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141, 322–346.
- Gane, P.A.C., 2001. Mineral pigments for paper: structure, function and development potential (Part I). *Wochenblatt Für Papierfabrikation* 129, 110–116.
- Gatta, G.D., Merlini, M., Valdrè, G., Liermann, H.-P., Nénert, G., Rothkirch, A., Kahlenberg, V., Pavese, A., 2013. On the crystal structure and compressional behavior of talc: a mineral of interest in petrology and material science. *Physics and Chemistry Minerals* 40, 145–156.
- Gori, G.B., 2001. The costly illusion of regulating unknowable risks. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 34, 205–212.
- Grosjean, P., 1992. Le talc, une matière première céramique multifonctions. *Industrie céramique* 232–235.
- Grosjean, P., 2003. Influence of talc parameters on technical cordierite properties. *Interceram* 52, 218–222.
- Gruner, J.W., 1934. Crystal structures of talc and pyrophyllite. *Zeitschrift für Kristallographie* 88, 412–419.
- Hay, R.L., Hughes, R.E., Kyser, T.K., Glass, H.D., Liu, J., 1995. Magnesium-rich clays of the Meerschaum mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clays and Clay Minerals* 43, 455–466.
- Hendrick, S.B., 1938. On the crystal structure of talc and pyrophyllite. *Zeitschrift für Kristallographie* 99, 264–274.
- Hoersch, A.L., 1981. Progressive metamorphism of the chert-bearing Durness limestone in the Beinn an Dubhaich-aureole, Isle of Skye, Scotland: A reexamination. *American Mineralogist* 66, 491–506.
- Jammes, S., Manatschal, G., Lavier, L., Masini, E., 2009. Tectonosedimentary evolution related to extreme crustal thinning ahead of a propagating ocean: Example of the western Pyrenees. *Tectonics* 28.
- Johnson, S.P., Oliver, G.J.H., 2002. High fO₂ metasomatism during whiteschist metamorphism, Zambezi belt, northern Zimbabwe. *Journal of Petrology* 43, 271–290.

- Jöns, N., Schenk, V., 2004. Petrology of whiteschists and associated rocks at Mautia Hill (Tanzania): fluid infiltration during high-grade metamorphism? *Journal of Petrology* 45, 1959–1981.
- Jubete, E., Liauw, C.M., Allen, N.S., 2007. Water uptake and tensile properties of carboxylated styrene butadiene rubber based water born paints: models for water uptake prediction. *Progress in Organic Coatings* 59, 126–133.
- Khoury, H.N., Eberl, D.D., Jones, B.F., 1982. Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals* 30, 327–336.
- Kocic, N., Kretschmer, K., Bastian, M., Heidemeyer, P., 2012. The influence of talc as a nucleation agent on the nonisothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: The application of the Lauritzen–Hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. *Journal of Applied Polymer Science* 126, 1207–1217.
- Lacroix, A., 1890. Contribution à l'étude des roches métamorphique et erruptive de l'Ariège. *Bulletin des Services de la Carte Géologique de France* tome II, 1.
- Leeds, A.R., 1873. Contribution to mineralogy. *American Journal of Science* 6, 22–26.
- López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P., 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science* 36, 51–63.
- Lumachi, F., Mazza, F., Ermani, M., Chiara, G., Basso, S., 2012. Talc Pleurodesis as Surgical Palliation of Patients with Malignant Pleural Effusion. Analysis of Factors Affecting Survival. *Anticancer Research* 32, 5071–5074.
- Maiti, S.N., Sharma, K.K., 1992. Studies on polypropylene composites filled with talc particles. *Journal of Materials Science* 27, 4605–4613.
- Martin, F., 1994. Etude cristallographique et cristalochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse, Université d'Aix-Marseille.
- Martin, F., Micoud, P., Delmotte, L., Marichal, C., Le Dred, R., de Parseval, P., Mari, A., Fortune, J.P., Salvi, S., Beziat, D., Grauby, O., Ferret, J., 1999. The structural formula of talc from the Trimouns Deposit, Pyrenees, France. *The Canadian Mineralogist* 37, 997–1006.
- Mathieson, A.M.L., Walker, J.F., 1954. Crystal structure of Mg-vermiculite. *American Mineralogist* 39, 231–255.
- Mc Kie, D., 1959. Yoderite, a new hydrous magnesium iron aluminosilicate from Mauha Hill, Tanganyika. *Mineralogical Magazine* 32, 282–307.
- Moine, B., Fortune, J.P., Moreau, P., Viguiet, F., 1989. Comparative mineralogy, geochemistry, and conditions of formation of two metasomatic talc and chlorite deposits; Trimouns (Pyrenees, France) and Rabenwald (Eastern Alps, Austria). *Economic Geology* 84, 1398–1416.
- Moya, M., Espínola, F., Fernández, D.G., Torres, A. de, Marcos, J., Vilar, J., Josue, J., Sánchez, T., Castro, E., 2010. Industrial trials on coadjuvants for olive oil extraction. *Journal of Food Engineering* 97, 57–63.
- Newnham, R.E., Brindley, G.N., 1956. The crystal structure of dickite. *Acta Crystallographica*. 9, 759–764.
- Pauling, L., 1930. The structure of micas and related minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 16, 123.

- Perdikatsis, B., Burzlaff, H., 1981. Strukturverfeinerung am talk $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. *Zeitschrift für Kristallographie* 156, 177–186.
- Poujol, M., Boulvais, P., Kosler, J., 2010. Regional-scale Cretaceous albitization in the Pyrenees: evidence from in situ U–Th–Pb dating of monazite, titanite and zircon. *Journal of the Geological Society* 167, 751–767.
- Pozo, M., Casas, J., 1999. Origin of kerolite and associated Mg clays in palustrine-lacustrine environments; the Esquivias Deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals* 34, 395–418.
- Price, B., 2010. Industrial-grade talc exposure and the risk of mesothelioma. *Critical Reviews in Toxicology* 40, 513–530.
- Radoslovich, E.W., 1961. Surface symmetry and cell dimensions of layer lattice silicates. *Nature* 191, 67–68.
- Radoslovich, E.W., Norrish, K., 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *American Mineralogist* 47, 599–616.
- Rayner, J.H., Brown, G., 1966. Triclinic form of talc. *Nature* 212, 1352–1353.
- Rayner, J.H., Brown, G., 1973. The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals* 21, 103–114.
- Ross, M., Smith, W.L., Ashton, W.H., 1968. Triclinic talc and associated amphiboles from Gouverneur mining district, New York. *American Mineralogist* 53, 751–769.
- Schandl, E.S., Gorton, M.P., Sharara, N.A., 2002. The origin of major talc deposits in the Eastern Desert of Egypt: relict fragments of a metamorphosed carbonate horizon? *Journal of African Earth Sciences* 34, 259–273.
- Schärer, U., de Parseval, P., Polvé, M., de Saint-Blanquat, M., 1999. Formation of the Trimouns talc-chlorite deposit (Pyrenées) from persistent hydrothermal activity between 112 and 97 Ma. *Terra Nova* 11, 30–37.
- Schertl, H.-P., Schreyer, W., Chopin, C., 1991. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108, 1–21.
- Schreyer, W., Abraham, K., 1976. Three-stage metamorphic history of a whiteschist from Sar e Sang, Afghanistan, as part of a former evaporite deposit. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 59, 111–130.
- Sherlock, S.C., Okay, A.I., 1999. Oscillatory zoned chrome lawsonite in the Tavsanli Zone, northwest Turkey. *Mineralogical Magazine* 63, 687–692.
- Sinniah, D., 2011. Industry and Cosmetic Uses of Talc with their Implication on Health. *International e-Journal of Science, Medicine & Education* 5, 10–16.
- Sisson, V.B., Ertan, I.E., Lallemand, H.G.A., 1997. High-pressure (2000 MPa) kyanite-and glaucophane-bearing pelitic schist and eclogite from Cordillera de la Costa Belt, Venezuela. *Journal of Petrology* 38, 65–83.
- Société Anonyme des Talcs de Luzenac, 2005. *L'épopée du talc de Luzenac*.
- Stemple, I.S., Brindley, G.W., 1960. A Structural Study of Talc and Talc-Tremolite Relations. *Journal of the American Ceramic Society* 43, 34–42.

- Taylor, L.E., Hillier, J.A., Benham, A.J., MacKenzie, A.C., 2005. World mineral production 1999-2003. British Geological Survey.
- Tijero, A., Monte, M.C., Blanco, A., 2012. Use of talc to control problems associated with dissolved and colloidal material in papermaking. *Tappi Journal* 11, 43–51.
- Tromsdorff, V., Evans, B.W., 1972. Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell tonalite aureole (Italy). *American Journal of Science* 272, 423–437.
- Tschopp, J.-M., 2011. Pleurodèse au talc par thoracoscopie. Une technique mini-invasive enfin légitimée. *Pneumologie* 290, 787–787.
- USGS, 2013. Mineral commodity summaries 2013. U.S. geological Survey.
- Vitovskaya, I.V., Berkhin, S.I., 1968. The problem of the nature of kerolite. *Kora Vyvetrivaniya* 10, 134–159.
- Vitovskaya, I.V., Berkhin, S.I., 1970. The nature of garnierite. *Kora Vyvetrivaniya* 11, 26–39.
- Wehner, A.P., 2002. Cosmetic talc should not be listed as a carcinogen: comments on NTP's deliberations to list talc as a carcinogen. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 36, 40–50.
- Weiss, Z., Durovic, S., 1984. Polytypism of pyrophyllite and talc. II: Classification and X-ray identification of MDO polytypes. *Silikaty* 28, 289–309.
- Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Justo, A., Perez-Maqueda, L.A., Perez-Rodriguez, J.L., Bylina, P., 1997. Talc from Puebla de Lillo, Spain. I. XRD study. *Applied Clay Science* 12, 233–245.
- Wild, P., 2006. Lung cancer risk and talc not containing asbestiform fibres: a review of the epidemiological evidence. *Occupational and environmental medicine* 63, 4–9.
- Yoder, H.S., 1952. The MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system and the related metamorphic facies. *American Journal of Science Bowen volume*, 569–627.
- Zack, T., Foley, S.F., Rivers, T., 2002. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps). *Journal of Petrology* 43, 1947–1974.
- Zhang, R., Liou, J.G., 1994. Coesite-bearing eclogite in Henan Province, central China: detailed petrography, glaucophane stability and PT-path. *European Journal of Mineralogy* 6, 217–233.
- Zvyagin, B.B., 1957. Determination of the structure of celadonite by electron diffraction. *Soviet Physics Crystallography*. 2, 388–394.
- Zvyagin, B.B., Pinsker, G., 1949. Electronographic determination of the elementary cells of pyrophyllite and talc and structural relation of these minerals to montmorillonite. *Doklady Akademii Nauk USSR* 68, 505.

Chapitre II: La synthèse de talc

1	INTRODUCTION	36
2	ETAT DE L'ART DE LA SYNTHÈSE DE TALC ENTRE 1950 ET 1990	36
3	REGAIN D'INTÉRÊT POUR LE TALC SYNTHÉTIQUE	37
3.1	ZN-Ni/TALC ET Ni-P/TALC: NOUVEAUX MATÉRIAUX COMPOSITES LUBRIFIANTS À HAUTE TEMPÉRATURE.....	38
3.2	MAIS... DES QUALITÉS INSUFFISANTES	39
3.3	LES SOLUTIONS ENVISAGÉES	40
3.3.1	<i>Le broyage</i>	40
3.3.2	<i>La synthèse</i>	40
4	LE DÉVELOPPEMENT DES PREMIERS PROCÉDÉS	41
4.1	PROTOCOLE DE DECARREAU (1989): FONDEMENT DU PROTOCOLE CONTEMPORAIN	41
4.2	LES PREMIERS BREVETS (P1)	42
4.3	TRANSPOSITION À UNE ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE	43
5	LA SYNTHÈSE DE TALC REDÉPLOYÉE	44
6	NOUVEAUX PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE	45
6.1	LE DEUXIÈME PROCÉDÉ (P2)	45
6.2	LE TROISIÈME PROCÉDÉ (P3).....	47
6.3	INTÉRÊTS DE L'ÉVOLUTION DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE	50
6.3.1	<i>Gain de temps</i>	50
6.3.2	<i>Gain de cristallinité</i>	50
6.3.3	<i>Une chimie verte</i>	51
7	CONCLUSION	51
8	RÉFÉRENCES	53

1 Introduction

Ce chapitre introduit la synthèse de talc en commençant par un aspect bibliographique permettant de mieux comprendre les besoins des chercheurs à imiter la Nature, puis déroule l'histoire contemporaine du talc synthétique. Ainsi, apprendra-t-on que la synthèse de talc est étrangement liée à l'interdiction du cadmium dans l'industrie aéronautique et qu'il n'existe pas à ce jour de moyen industriel d'obtention de talc naturel nanométrique. Pourtant, ce dernier représente un réel besoin industriel et c'est pourquoi depuis 2006 la synthèse de talc a été relancée puis déployée au travers du projet ANR NANOTALC. Dans un souci d'optimisation en vue d'une potentielle production, plusieurs procédés de synthèses ont été développés et sont décrits dans ce chapitre.

2 Etat de l'art de la synthèse de talc entre 1950 et 1990

Au siècle dernier, plusieurs synthèses de talc ont été décrites afin de répondre à des questions fondamentales. Quelques exemples ci-dessous:

Dans les années 1950, l'étude des équilibres de phases dans les systèmes $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et/ou $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à haute température et haute pression a permis d'obtenir les premières synthèses de talc. Ces expériences étaient menées afin d'obtenir des informations sur la stabilité de minéraux métamorphiques de façon à comprendre certains assemblages minéralogiques rencontrés dans des environnements métamorphiques. Ces synthèses ont été réalisées grâce au développement simultané d'équipements pouvant supporter de hautes pressions et hautes températures, tel que le "*Tuttle apparatus*" (Tuttle, 1948) ou encore le "*test-tube bomb*" développé par Roy et Osborn (1952). Ainsi, Bowen et Tuttle (1949) réalisèrent les premières synthèses de talc en condition hydrothermale pour le système $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à des températures atteignant 1000°C , des pressions de vapeur d'eau variant entre 1000 bars et 2800 bars pour des durées s'échelonnant entre quelques heures et quelques jours. Les résultats montraient alors que le talc se formait à des températures inférieures à 800°C sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 400 et 2000 bars, et seulement si le rapport Mg/Si du talc était respecté. Quelques années plus tard, l'étude du système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Roy et Roy, 1955) a conduit à la synthèse de talc dans des conditions un peu moins sévères. Du talc a pu être synthétisé après 20 jours de synthèse à une température comprise entre 275 et 300°C , à une pression de l'ordre de 690 bars. En 1969, Johannes pour le système $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ a montré que la limite la plus basse de température de stabilité du talc dans un système contenant du CO_2 est de 320°C .

Parallèlement aux études d'équilibre de phases, en 1967, dans l'objectif de comprendre l'effet de substitution en couche octaédrique du talc sur les signaux spectroscopiques infra-rouges, Wilkins et Ito (1967) synthétisèrent une large gamme de talcs avec des cations octaédriques tels que Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} et Zn^{2+} . Les auteurs rapportent la formation d'un précipité silicométallique à partir de silicate de sodium et d'hydroxyde de magnésium ou de carbonate métallique, placés ensuite dans un autoclave en acier inoxydable à des températures comprises entre 680 et 700°C , sous des pressions comprises entre

2000 et 3000 bars, pendant 15 à 72 heures. Plus tard, Martin (1994) synthétisa des phyllosilicates dans lesquels le silicium était substitué par du germanium et l'aluminium par du gallium, cela dans le but d'évaluer les possibilités d'insertion de ces éléments dans les phyllosilicates et d'obtenir de nouvelles données cristallographiques et cristallographiques.

En 1970, du talc nickélique fut synthétisé par Martin et al. (1970) en soumettant des mélanges de dioxyde de silicium (SiO_2) et d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) à des traitements hydrothermaux prolongés (120h) à 350°C dans un autoclave en acier inoxydable. Cette étude visait à étudier la décomposition thermique et la réduction de silicates basiques de nickel en vue d'obtenir des catalyseurs de nickel sur silice.

Plus tard, en 1982, les associations de minéraux issus du système talc-eau en condition hydrothermale ont été étudiées par Whitney et Eberl (1982). Pour cela, un gel précurseur a été fabriqué avec un rapport Mg/Si de $\frac{3}{4}$ (talc), puis ce gel a été placé dans un minuscule tube chemisé d'or, scellé, introduit dans un four à résistance. Les synthèses ont été réalisées à des températures comprises entre 300 et 550°C et pour des durées variant de 7 à 200 jours. La pression était égale à 1000 bars pour chacune des synthèses réalisées. Les auteurs ont ainsi pu montrer qu'après 7 jours de synthèse, le gel précurseur se transformait en talc, et ce quelle que soit la température testée. Cependant, après 7 jours de synthèse à une température comprise entre 300°C et 450°C , le talc formé n'était pas stable et se dégradait progressivement en termes de cristallinité jusqu'à former de la stevensite. Au-delà de 500°C , la cristallinité du talc initialement formé augmentait avec le temps de synthèse et aucune autre transformation minérale n'a été observée.

Parallèlement, la synthèse minérale s'est avérée un outil essentiel dans la compréhension des conditions de formation des argiles et la compréhension des sols. Ainsi, à la fin des années 80, Mondésir (1987) et Decarreau et al. (1989) mettaient en évidence l'existence de transitions de phases stevensite/kérolite et kérolite/talc en fonction de la température. Leurs travaux ont montré que le talc se forme à partir de 200°C , la kérolite est stable entre 100 et 170°C et la stevensite est stable à une température inférieure à 100°C . Pour chacune de ces expériences, la pression était égale à la pression de vapeur saturante. Les auteurs révélaient en outre par une expérience de rétro-morphose à 135°C l'instabilité structurelle du talc qui se traduisait par une perte de cristallinité et une dérive vers la formation de kérolite.

3 Regain d'intérêt pour le talc synthétique

Le talc synthétique a connu un sursaut d'intérêt au début des années 2000 lorsque le talc naturel utilisé dans de nombreuses applications a révélé ses limites liées à la taille des particules. Jusqu'en 2004, le cadmium était couramment utilisé dans l'aéronautique pour les revêtements de surface anticorrosion de certaines pièces métalliques et notamment pour les rivets d'assemblages. Le cadmium était déposé à la surface des métaux par électrolyse. Pour des raisons de toxicité, son usage a été limité puis

prohibé par la directive européenne 91/338/CEE (INERIS, 2005). Ainsi, les industriels du secteur aéronautique ont cherché des solutions alternatives. L'une d'entre elle consistait à remplacer le cadmium par du zinc ou des alliages de zinc avec d'autres métaux (CTC, 2002). Bien que cette solution soit acceptable en termes de tenue mécanique, de corrosion et de lubrification, ces systèmes ne montraient pas d'aussi bonnes performances que des traitements au cadmium et l'ajout de charges minérales lubrifiantes s'est révélé nécessaire.

3.1 Zn-Ni/talc et Ni-P/talc: nouveaux matériaux composites lubrifiants à haute température

Jusqu'alors les revêtements élaborés pour leurs propriétés de lubrification à base de bisulfure de molybdène (MoS_2) ou de polytétrafluoroéthylène (PTFE) présentaient des domaines d'utilisation très restreints avec une température maximale d'utilisation de 250°C . Connaissant parfaitement les propriétés lubrifiantes et la conservation des caractéristiques physiques et chimiques du talc avec la température jusqu'à 950°C , une étude de son insertion dans des revêtements de grande dureté a été envisagée afin d'obtenir des matériaux composites à propriétés lubrifiantes à haute température. En effet, les potentialités d'applications étaient importantes en particulier dans les ensembles mécaniques dynamiques fonctionnant à haute température (motorisation aéronautique, production énergétique). Cette étude a été réalisée par le LMTG et le CIRIMAT-INSTITUT CARNOT en collaboration avec les sociétés MECAPROTEC et RIO TINTO MINERALS à travers le programme de recherche *Elaboration et caractérisation de revêtements composites nickel-phosphore-talc et zinc-nickel-talc*. Ainsi, dans un premier temps, dans le but de rendre le talc naturel un peu moins hydrophobe et par conséquent de le disperser dans un bain électrochimique, le talc a été modifié en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de la cellulose (CMC: CarboxyMethylCellulose; Bacchin et al., 2006). Puis les particules de talc modifiées hydrophiles ont été ajoutées à la solution de précurseur de la matrice métallique. L'ensemble a ensuite été appliqué sur un substrat lors d'un dépôt électrolytique. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence que l'introduction des particules de talc naturel jusqu'à 40 % dans la matrice Ni-P ou Zn-Ni ne réduisait pas la dureté de la matrice, améliorait les propriétés antiabrasives des revêtements et abaissait le coefficient de frottement avec des valeurs proches de celle de MoS_2 . Ce procédé et la composition qui en résulte ont fait l'objet de brevets (Martin et al., 2004, 2006) et ont été récompensés en 2004 par le premier prix de l'innovation dans la catégorie " laboratoire de recherche " organisé par la région Midi-Pyrénées. La Figure 1 permet de visualiser l'effet de l'introduction de particules de talc dans la matrice métallique Zn-Ni.

Ces images de microscopie optique témoignent de la trace d'usure laissée par le passage répété d'une bille de corindon à la surface a) d'une matrice métallique Zn-Ni et b) d'une matrice métallique Zn-Ni chargée de particules de talc. Les traces jaunes sur l'image de la Figure 1b correspondent à des

particules de talc qui, à l'interface matrice-bille de corindon, ont permis la lubrification et de ce fait ont limité l'usure de la matrice. Ce test permet d'évaluer la performance de la nouvelle matrice Zn-Ni/talc puisque la marque laissée est beaucoup moins importante en profondeur.

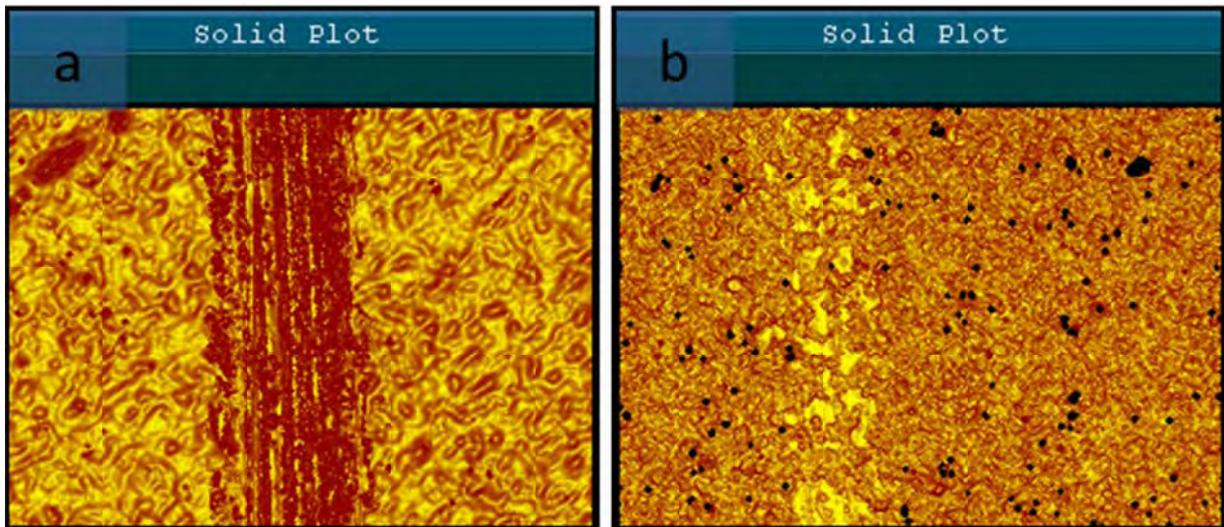


Figure 1 Observation au microscope optique de la trace d'usure laissée par une bille de corindon à la surface (a) d'une matrice Zn-Ni et (b) d'une matrice Zn-Ni chargée en talc

3.2 Mais... des qualités insuffisantes

Bien que répondant favorablement aux tests de lubrification à l'échelle du laboratoire, ce nouveau matériau n'a jamais été développé car il présentait une forte rugosité de surface qui engendrait une décohésion du revêtement. Les pièces traitées par ce procédé ne pouvaient être utilisées en l'état et une étape supplémentaire de rodage du revêtement métallique aurait dû être envisagée. Cette étape additionnelle a été testée mais en plus d'être coûteuse, elle provoquait la création de déformation au sein du matériau composite.

La taille micronique des particules de talc couplée à leur distribution inhomogène (Fig. 2) ainsi que la mauvaise orientation des particules au sein de la matrice ont été identifiées comme les causes de la qualité insuffisante de la surface de ce nouveau matériau composite.

La dimension moyenne des particules de talc utilisées dans les expériences était de l'ordre de $15\mu\text{m}$ ce qui engendrait un mauvais agencement au sein de la matrice métallique. En outre, le traitement des particules de talc par la CMC n'a pas permis d'avoir un dépôt de toutes les particules de talc unidirectionnel et parallèle au substrat. L'orientation perpendiculaire au substrat de certaines particules de talc a nuit considérablement à la propriété de lubrification recherchée. Un écrêtage du substrat était alors nécessaire afin d'obtenir un revêtement lubrifiant ne présentant aucune aspérité de surface.

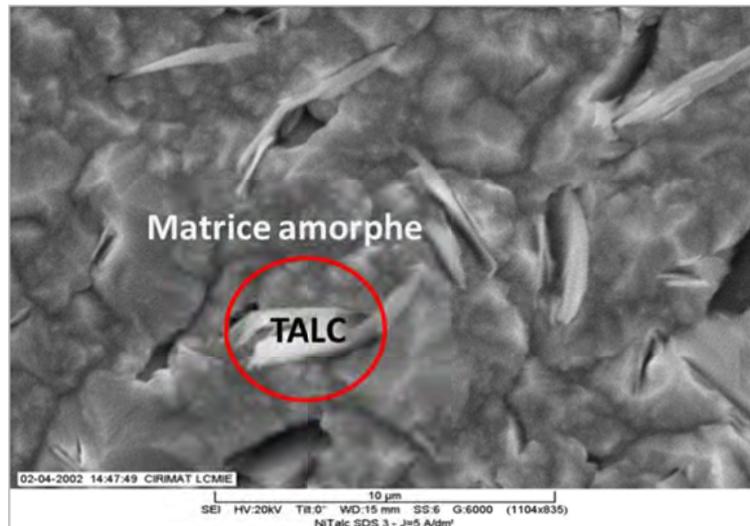


Figure 2 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface du revêtement avec des particules de talc naturel insérées dans la matrice métallique amorphe

3.3 Les solutions envisagées

3.3.1 Le broyage

Pour pallier les problèmes de cohésion liés à la différence de taille entre le talc et la matrice, des études de broyage ont été réalisées par la société RIO TINTO MINERALS. Les poudres obtenues par broyage mécanique ont conduit à une granulométrie de l'ordre de quelques micromètres ($< 5\mu\text{m}$). Les résultats indiquent qu'il est techniquement impossible d'obtenir par broyage des particules naturelles ayant 95% de leur taille inférieure à $1\mu\text{m}$ puisque la structure en feuillet permet un délaminage mais pas un broyage perpendiculaire au feuillet. De plus, il a été montré par l'industriel que le broyage mécanique de très longue durée engendre une amorphisation du talc c'est-à-dire une détérioration structurelle progressive et l'apparition de nombreux défauts dans la structure cristalline du talc. Parallèlement à ces études, la société américaine NANOMAT annonçait des talcs nanométriques issus d'un broyage intensif. L'étude de ce produit a montré une perte de lamellarité (amorphisation) le rendant inutilisable en application. Pour ces raisons de détérioration structurelle, le broyage ne semblait pas être la solution adéquate et a été abandonné.

3.3.2 La synthèse

Une étude bibliographique a permis d'envisager la synthèse minérale comme la meilleure solution pour obtenir des particules ayant les caractéristiques structurelles du talc naturel mais dont la taille serait nanométrique avec une distribution de taille resserrée.

Plusieurs voies de synthèse ont été testées comme la voie sol-gel et la voie hydrothermale. Au vu de la cristallinité des produits obtenus, la synthèse hydrothermale a été préférée. Conjointement, ces nouvelles particules "submicroniques à nanométriques" de talc synthétique ont été testées dans

l'industrie des revêtements de surface et leur insertion sans modification dans une matrice métallique a fait l'objet d'un nouveau brevet en France et à l'étranger (Martin et al., 2008d, 2008e). Les artefacts rendant inutilisables les revêtements de surface ont été gommés; les revêtements ne montraient alors plus de désordre de surface (Fig. 3).

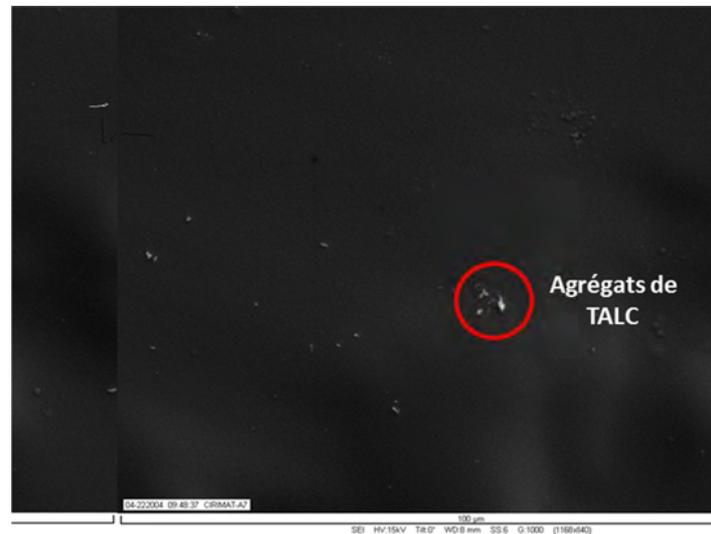


Figure 3 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface du revêtement avec des particules de talc synthétique insérées dans la matrice métallique amorphe

4 Le développement des premiers procédés

4.1 Protocole de Decarreau (1989): fondement du protocole contemporain

La synthèse décrite par Decarreau et al. (1989) commence par la formation d'un coprécipité initial obtenu par une réaction entre une solution de métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) avec du chlorure de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et dont le rapport atomique Mg/Si est de $\frac{3}{4}$ (talc). Ainsi, la réaction de précipitation est la suivante:



avec m et n des nombres entiers. En quelques secondes, un gel silicométallique fortement hydraté se forme. Dans le but d'éliminer le sel généré, le gel est soumis à un lavage, puis séché à 60°C pendant trois jours. A l'issue du séchage, un agglomérat de particule de talc est obtenu, c'est pourquoi une rapide étape de trituration est alors nécessaire. Ensuite, cette poudre est dispersée dans de l'eau et la suspension obtenue est introduite dans un autoclave métallique à chemisage intérieur en polytétrafluoroéthylène (téflon). De ce fait, la température du traitement hydrothermal est restreinte à 240°C (température maximale de stabilité du téflon). La durée de synthèse est fixée à 15 jours mais a parfois été prolongée à quelques mois. La pression à l'intérieur des autoclaves est celle de la vapeur saturante (≈ 16 bars).

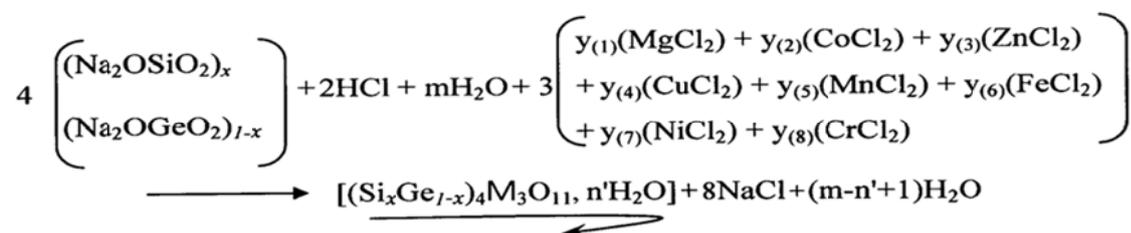
4.2 Les premiers brevets (P1)

Le protocole de synthèse décrit par Decarreau et al. (1989) est repris par Lèbre (2007) au cours d'une thèse (financement Cifre avec RIO TINTO MINERALS) dans le but de l'adapter aux requêtes industrielles. Les travaux de thèse de Lèbre (2007) ont permis d'optimiser le procédé de synthèse de particules de talc submicronique. Plusieurs paramètres ont été testés comme l'influence de la source de silicium, la méthode de séchage, la pression, la température et la durée de traitement hydrothermal ainsi que le rapport solide/liquide introduit dans les réacteurs. Ces travaux ont conduit à la rédaction de plusieurs brevets d'invention en France et à l'étranger (Martin et al., 2008a, 2008b, 2008c, 2008d, 2008f, 2008g,) dans le but de protéger l'invention du procédé de synthèse d'un minéral de type talc ainsi que la composition qui en résulte.

Le premier brevet intitulé *Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kérolite* (Martin et al., 2008a, 2008d,) consiste à traiter thermiquement une kérolite synthétique, obtenue par le protocole initial de Decarreau (1989), dans le but d'obtenir des particules de talc synthétique thermiquement stable. Pragmatiquement, la kérolite synthétique est soumise à un recuit à 550°C pendant cinq heures. S'il permet d'aboutir à des particules talqueuses nanométriques, ce premier procédé de synthèse reste long et fastidieux.

Le second brevet *Procédé de préparation d'une composition talqueuse comprenant des particules minérales silico-germano métalliques synthétiques* (Martin et al., 2008b, 2008c) protège un protocole de synthèse de talc simplifié permettant d'obtenir des talcs synthétiques et ses analogues germanifères. Ce nouveau procédé permet d'obtenir des particules avec des caractéristiques nouvelles et qui n'existent pas à l'état naturel, telle que des particules de teintes colorées. Par rapport au brevet précédent, le procédé a été simplifié puisqu'il supprime deux étapes: a) étape de séchage avant le traitement hydrothermal; b) le recuit. De plus, ce brevet préconise de travailler à des températures entre 300°C et 600°C par l'utilisation d'autoclave en acier à chemisage intérieur en titane, hastelloy ou en acier inoxydable, ce qui offre la possibilité de réduire à quelques jours seulement la durée de traitement hydrothermal. Comme précédemment décrit, deux étapes restent nécessaires: A) la précipitation du précurseur et B) le traitement hydrothermal. La première étape commence par le mélange d'une solution de chlorure de métal préparé par dilution d'un sel de métal dans de l'eau distillée avec une solution d'acide chlorhydrique 1N. Puis, ce mélange est ajouté à une solution aqueuse de métasilicate de sodium penta-hydraté ou une solution aqueuse de métagermanate de sodium ou encore d'un mélange de ces deux solutions dans les proportions molaire $x/(1-x)$.

Instantanément, le gel de coprécipitation se forme selon l'équation de réaction suivante:



Le gel de précurseur de talc est ensuite séparé de la solution de chlorure de sodium puis lavé par centrifugation. Le gel ainsi formé est enfin placé dans un autoclave, situé dans une étuve maintenue à une température entre 300 et 600°C, pendant toute la durée de traitement. A l'issue du traitement hydrothermal, une suspension talqueuse colloïdale est récupérée, filtrée puis séchée dans une étuve à 60°C pendant une journée. S'ensuit finalement une rapide étape de trituration du solide talqueux. Dans la suite et pour des raisons de simplification d'écriture, ce procédé sera identifié comme procédé de synthèse P1.

4.3 Transposition à une échelle semi-industrielle



Figure 4 Autoclave de 20 litres en inox disponible au GET (PARR INSTRUMENT COMPANY)

Suite à ces travaux, un premier changement d'échelle a été réalisé dans le but d'offrir aux partenaires industriels des quantités plus importantes de talc synthétique à tester. En effet, avec le soutien financier de RIO TINTO MINERALS, le laboratoire s'est doté d'un réacteur hydrothermal semi-pilote

d'un volume de 20 litres (Fig. 4), capable de produire plusieurs centaines de grammes par synthèse, contre plusieurs centaines de milligrammes à quelques dizaines de grammes dans les réacteurs expérimentaux.

La transposition à une échelle semi-industrielle n'a pas requis de nouvelles modifications du procédé. Le procédé décrit ci-dessus est reproductible quelle que soit la contenance du réacteur pour des conditions de synthèse similaires.

5 La synthèse de talc redéployée

En 2009, le projet ANR NANOTALC "développement de talc synthétique nanométrique pour application polymère" a permis un redéploiement de la synthèse de talc de type P1 et surtout des tests en application de ces nouvelles particules de talc synthétique dans le domaine des peintures et polymères/élastomères (polypropylène, polyamides et caoutchouc). Ce projet d'une durée de 4 ans a impliqué plusieurs laboratoires et plusieurs industriels. Parmi les laboratoires, figuraient: RAPSODEE (centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des SOLides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement; UMR 2392) à Albi, le LMM (Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires; UMR 5223) à Lyon et notre Equipe de Recherche Technologique (ERT) 1074 du GET (Géosciences Environnement Toulouse, UMR 5563). Les partenaires industriels de cette ANR sont: IMERYS TALC et MAPAERO respectivement localisés à Toulouse et à Pamiers ainsi que la société MULTIBASE située à Lyon. Le but de ce projet était d'optimiser le protocole de synthèse de type P1 et le nanotalc issu de ce procédé dans le but de tester ces particules pour des applications dans différents secteurs des polymères. Au sein de ce projet ANR, cinq tâches ont été différenciées (Fig. 5). A l'origine, le projet décrivait les tâches comme suit: la première tâche, réalisée par le laboratoire RAPSODEE, consistait en l'étude de la réaction de précipitation du prototalc, en la caractérisation du produit obtenu et en l'optimisation de cette première étape. Le GET avait pour objectif d'étudier et d'optimiser l'étape de traitement hydrothermal. Il devait prendre la suite de l'étude albigeoise et traiter ainsi hydrothermalement leurs produits. Le but était d'identifier les conditions clés du traitement hydrothermal de manière à pouvoir contrôler les paramètres physiques et physico-chimiques des particules de talc issues de ce procédé: l'idéal étant d'obtenir des particules de grande cristallinité, nanométriques, monodisperses et non agglomérées. Enfin, il fallait aussi penser à rendre le procédé industriellement viable. Ma thèse s'est inscrite dans ce programme de recherche. La troisième tâche, effectuée en partie par IMERYS TALC et le LMM visait à traiter chimiquement les particules pour faciliter leur formulation dans les polymères puis élaborer à l'échelle du laboratoire les premiers polymères nanocomposites à base de talc synthétique comme charge minérale. Enfin, les deux dernières tâches concernaient les tests industriels, dans des revêtements et peintures aéronautiques avec MAPAERO et dans des polymères techniques avec l'aide de MULTIBASE.

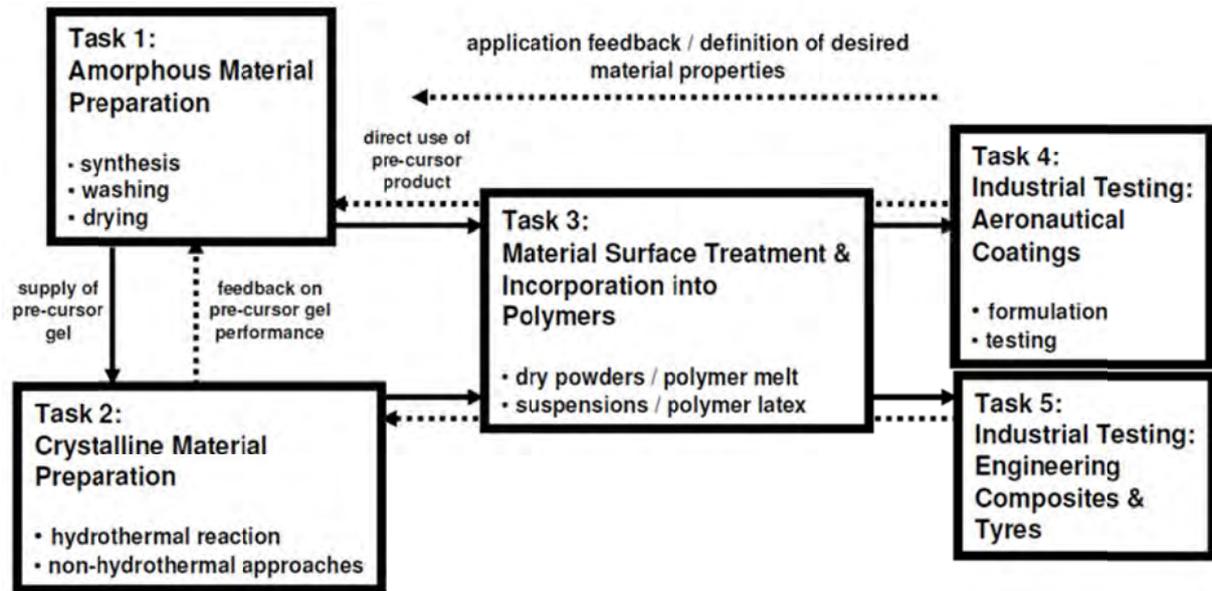


Figure 5 Représentation des différentes tâches traitées dans le projet ANR

6 Nouveaux procédés de synthèse

L'ERT a profité du démarrage du projet ANR NANOTALC (hors travail ANR) afin de changer les protocoles de synthèse de talc synthétique, de concevoir un procédé de synthèse facile à mettre en œuvre, mettant en jeu des réactifs peu coûteux et permettant d'obtenir des particules de type talc le plus rapidement possible dans des conditions de traitement hydrothermal raisonnables. Bien que ces travaux soient en marge des travaux de l'ANR, deux brevets ont été déposés et ont permis d'améliorer le procédé de synthèse de talc de type P1. Ils sont décrits succinctement ci-dessous.

6.1 Le deuxième procédé (P2)

Le premier brevet issu des travaux de cette thèse, intitulé *Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques* (Dumas et al., 2012, 2013a), revendique un procédé de préparation d'une composition de talc synthétique caractérisé par un traitement hydrothermal en présence d'un sel carboxylate ayant pour formule $R-COOM'$ où M' désigne un métal choisi entre Na et K, et où R est choisi parmi H et les groupements alkyles comprenant moins de 10 atomes de carbone. L'obtention d'un minéral de type talc se déroule comme précédemment en deux étapes. L'étape de précipitation du précurseur est identique à celle décrite précédemment et la nouveauté de ce procédé réside dans l'étape de traitement hydrothermal. En effet, le précurseur, sous forme de poudre ou de gel, est dispersé dans une solution comprenant un sel carboxylate de formule $R-COOM'$ puis placé dans un autoclave, situé dans une étuve maintenue à une température entre 150 et 600°C, pendant toute la durée de traitement. L'intérêt de ce nouveau procédé de synthèse est que la durée de synthèse est réduite en présence du sel carboxylate lors du traitement hydrothermal de quelques jours à une journée.

Plusieurs sels ont été testés (Fig. 6) comme le formiate de sodium (HCOONa), l'acétate de potassium (CH_3COOK), l'acétate de sodium (CH_3COONa) ou encore le butyrate de sodium ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$). Alors que le butyrate de sodium est cher et relativement toxique et, que le formiate de sodium se décompose partiellement pendant la réaction hydrothermale en monoxyde de carbone, nous avons finalement choisi de travailler uniquement avec de l'acétate de sodium pour les raisons suivantes: a) son faible coût (25-35 €/kg), b) son innocuité pour l'homme et l'environnement (ScienceLab.com, Inc., 2013), c) le gain de cristallinité apporté sur les talcs (Fig. 6) et d) sa stabilité en conditions hydrothermales. En effet, Kharaka et al. (1983) n'ont pas observé de décomposition de l'acétate de sodium à 300°C lors de traitements hydrothermaux de plusieurs mois dans des autoclaves en acier inoxydable. Ce résultat a été confirmé par Palmer et Drummond (1986) et Drummond et Palmer (1986) qui attribuent cette stabilité de l'acétate de sodium jusqu'à 300°C à l'énergie d'activation élevée nécessaire à la rupture de la liaison C-C.

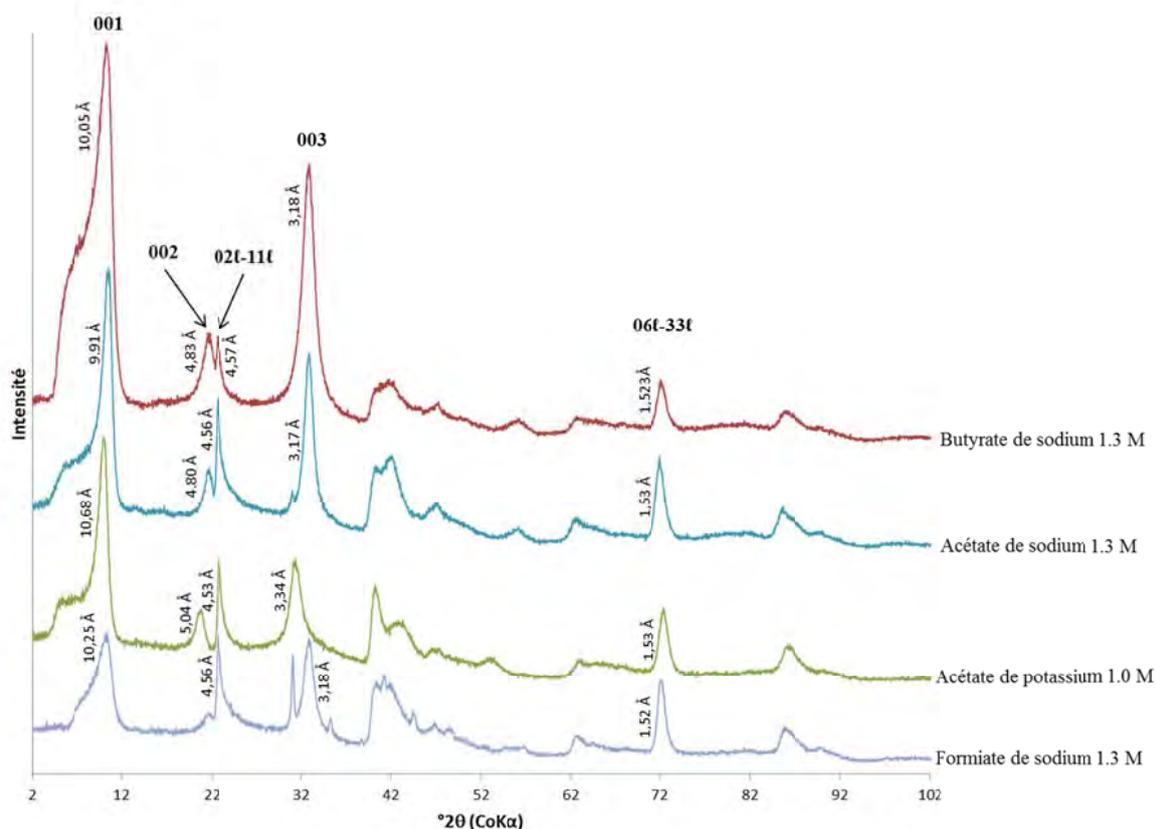


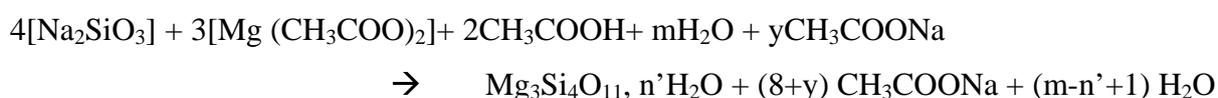
Figure 6 Diffractogrammes de rayons X d'échantillons de talc issus de P2 et dont la nature du sel carboxylate varie

Ce qu'il faut retenir du procédé P2 c'est que l'ajout d'acétate de sodium au cours de l'étape de traitement hydrothermal permet de réduire considérablement la durée de synthèse de quelques jours à une journée.

Ainsi, en pratique, le précurseur de talc sous forme de poudre ou de gel est dispersé dans une solution d'acétate de sodium à une concentration de 4M. Puis il est traité hydrothermalement à une température de 300°C. A l'issue du traitement hydrothermal, le talc sous forme de gel est séparé de la solution d'acétate de sodium puis lavé par trois cycles successifs de centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minute pendant 5 à 60 minutes). La solution d'acétate de sodium surnageante est récupérée et est susceptible d'être recyclée. Le gel de talc séparé de l'acétate de sodium est séché dans une étuve à 120°C pendant quelques heures puis le solide talqueux obtenu est rapidement réduit en poudre par trituration. Ce procédé de synthèse sera par la suite identifié de type P2.

6.2 Le troisième procédé (P3)

Bien qu'aussi facile à mettre en œuvre que le procédé antérieur (P1) et permettant d'augmenter la cinétique de transformation du prototalc en talc, le procédé P2 méritait d'être amélioré encore afin de supprimer l'étape de dispersion du prototalc dans la solution de sel carboxylate. Ce nouveau brevet supprime cette étape et permet d'optimiser le procédé tout en conservant l'effet "booster" du sel permettant de diminuer la durée de traitement hydrothermal de la journée à quelques heures. Ce brevet s'intitule *Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition* (Dumas et al., 2013b, 2013c). Alors que dans le précédent brevet, l'innovation résidait dans l'étape de traitement hydrothermal, la nouveauté de ce brevet se trouve dans l'étape de précipitation. En effet, ce brevet revendique un procédé de préparation d'une composition de talc synthétique caractérisé par une réaction de précipitation en présence d'au moins un sel carboxylate de formule $R_2\text{-COOM}'$ où M' désigne un métal choisi entre Na et K, et où R_2 est choisi parmi H et les groupements alkyle comprenant moins de 5 atomes de carbone. Le brevet protège aussi la composition obtenue par ce procédé. En modifiant les réactifs, la réaction de précipitation du précurseur du talc génère le sel utile à l'accélération du traitement hydrothermal. Pour des raisons de simplification syntaxique, le sel carboxylate choisi de formule $R_2\text{-COOM}'$ est l'acétate de sodium. Par comparaison avec les procédés antérieurs, la source de magnésium est modifiée et on préfère désormais utiliser de l'acétate de magnésium plutôt que du chlorure de magnésium. Le précurseur est préparé selon le protocole suivant (Fig. 7) en respectant le rapport stœchiométrique du talc (3Mg /4Si): on prépare une solution aqueuse de métasilicate de sodium penta-hydraté et on y ajoute de l'acétate de sodium trihydrate. Parallèlement, on prépare une solution d'acétate de magnésium dilué dans de l'acide acétique 1N. Puis on, mélange les deux solutions et instantanément, le gel de coprecipitation se forme. La réaction de précipitation est la suivante:



Le sous-produit de cette réaction de précipitation est de l'acétate de sodium (contrairement à P2 où du

chlorure de sodium est généré). Pour cette raison, le gel n'est pas lavé mais est placé directement au sein de l'autoclave pour subir un traitement hydrothermal à une température comprise entre 150°C et 370°C avec une pression de vapeur d'eau saturante.

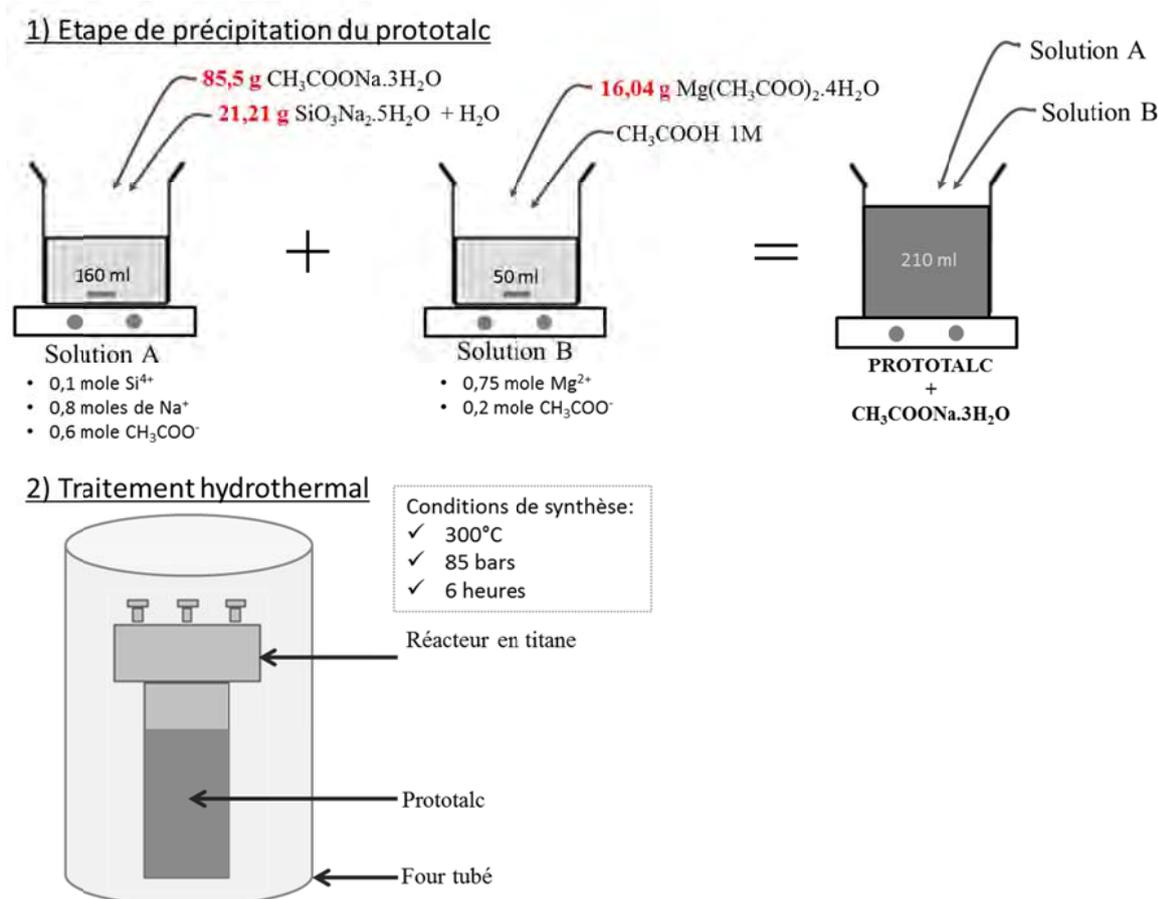


Figure 7 Schématisation des deux étapes essentielles à la synthèse de talc par voie hydrothermale (P3)

Comme dans le précédent brevet, la présence d'un sel carboxylate au cours du traitement hydrothermal permet de réduire considérablement la durée de synthèse. A l'issue du traitement hydrothermal, on obtient une composition talqueuse colloïdale dans une solution de sel carboxylate. De ce fait, les deux entités sont séparées par centrifugation (entre 3000 et 15000 tours par minutes pendant 5 à 60 minutes). La solution de sel carboxylate est récupérée puis séchée afin de pouvoir être recyclée lors d'une prochaine synthèse. Quant au gel comprenant les particules de talc, il est lavé avec de l'eau par au moins deux cycles de lavage par centrifugation. Il peut ensuite être conservé sous forme de gel ou bien séché à l'étuve ou au lyophilisateur pour être ensuite conservé sous forme de poudre. Dans le brevet, sont aussi protégées de nombreuses variantes à ce procédé de synthèse et les

compositions qui en résultent mettant en œuvre par exemple:

- du métagermanate de sodium en lieu et place du métasilicate de sodium ou un mélange des deux;
- différents sels dicarboxylate ou un mélange de plusieurs sels de formule $M(R_1-COO)_2$ où M désigne un métal divalent ayant pour symbole Mg, Co, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni ou Cr, et R_1 les groupements alkyle comprenant moins de 5 atomes;
- différents sels carboxylate.

Ce dernier procédé de synthèse est appelé P3 et sera plus largement détaillé dans les parties suivantes.

De façon pratique, au laboratoire, le gel de prototalc est placé dans un réacteur en titane (fabriqué par l'atelier mécanique du laboratoire) dont l'étanchéité au niveau du couvercle est assurée par un joint en graphite. Un manomètre est placé sur la tête du réacteur afin de pouvoir suivre l'évolution de la pression au cours de la synthèse.

Le réacteur est ensuite placé dans un four à conduction de marque Vecstar. Lors de cette étape, la période de montée en température ou "rampe" du four (Fig. 8a) n'est pas prise en compte dans la durée de synthèse. Il en est de même pour la période de descente en température (Fig. 8b). On ne retient ici comme durée de synthèse, uniquement la période durant laquelle le réacteur est à la température souhaitée (Fig. 8b). Usuellement, les synthèses sont réalisées à 300°C sous une pression de vapeur d'eau de l'ordre de 85 bars, durant 6 heures. Trois cycles de centrifugation sont ensuite nécessaires afin de retirer la quasi-totalité de l'acétate de sodium présent dans le gel de talc. Lors de chacun d'eux, on ajoute environ 60% d'eau au gel avant centrifugation. La suspension obtenue est ensuite centrifugée à 10000 tours par minute durant 10 minutes pour les deux premiers cycles et à 12000 tours par minute sur une même période lors du dernier. Entre chaque cycle de centrifugation, les gels sont dispersés dans de l'eau à l'aide d'un agitateur magnétique et d'une sonde à ultra-sons placée dans le mélange. Après le troisième cycle, on récupère un talc sous forme de gel hydraté contenant environ 90% d'eau.

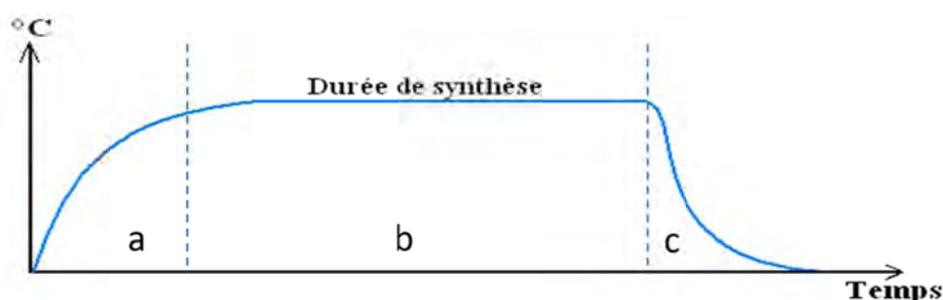


Figure 8 Evolution de la température au sein du réacteur durant la synthèse hydrothermale

6.3 Intérêts de l'évolution du procédé de synthèse

6.3.1 Gain de temps

L'intérêt de l'évolution du procédé de synthèse est le gain de temps qui s'explique en deux points:

- la simplification du procédé: le procédé P3 est facile à mettre en œuvre puisqu'il supprime d'une part le lavage du prototalc avant la synthèse hydrothermale. Le précurseur est ainsi directement inséré dans l'autoclave sans ajout supplémentaire d'eau et/ou de solution de sel carboxylate. Ainsi, ce dernier procédé laisse la possibilité d'envisager un procédé de synthèse en continu;
- la réduction de la durée de traitement hydrothermal due à la présence du sel carboxylate.

6.3.2 Gain de cristallinité

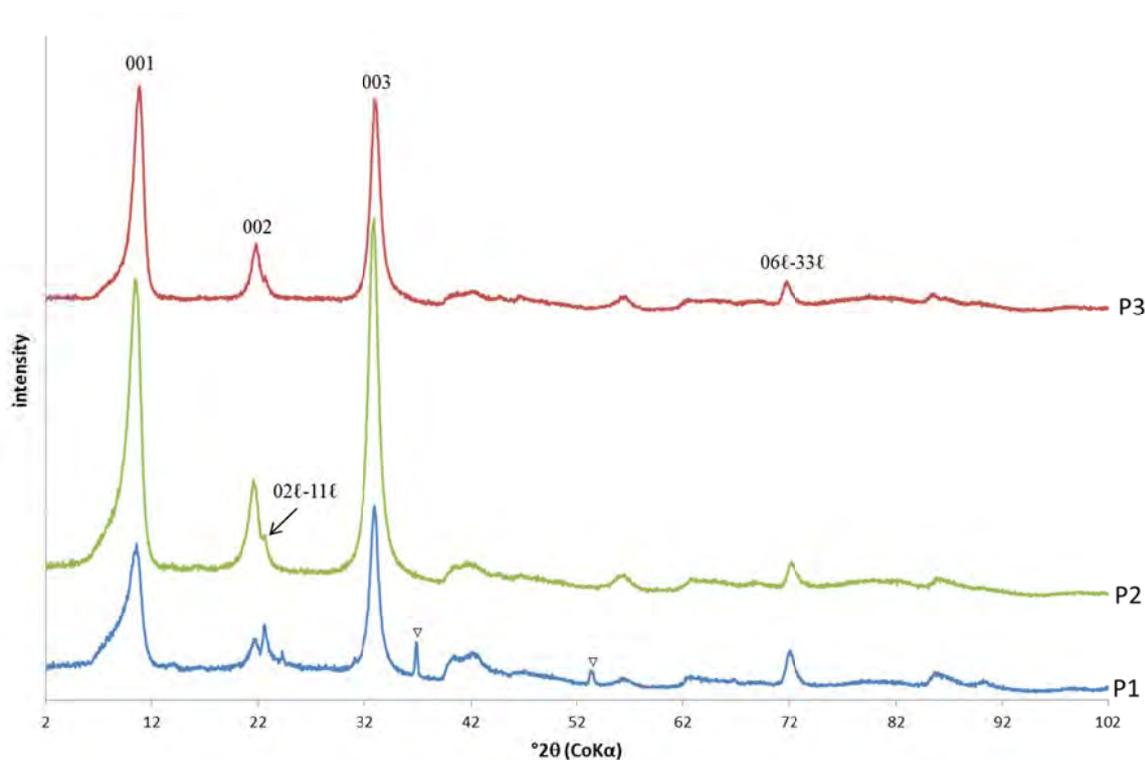


Figure 9 Diffractogrammes de rayons X de talcs synthétiques issus des procédés P1, P2 et P3 (▽: NaCl). Les talcs ont été synthétisés dans des conditions similaires, à une température de 300°C sous pression de vapeur saturante (85 bars). La durée de traitement hydrothermal a été respectivement de 21 jours, 24 heures et 6 heures pour P1, P2 et P3

La Figure 9 montre les diffractogrammes de rayons X de talcs synthétiques issus de différents procédés de synthèse P1, P2, P3 et dont les durées de traitements hydrothermaux sont de 21 jours, 24 heures et 6 heures. Quel que soit le procédé de synthèse, les raies caractéristiques du talc 001, 002, 003, 02ℓ-11ℓ, 06ℓ-33ℓ sont identifiables. La largeur et l'intensité des raies 00ℓ suggèrent que la cristallinité du talc issu de P1 est plus faible que celle des talcs obtenus avec P2 ou P3, qui semblent

avoir une cristallinité similaire. Ainsi, l'utilisation du procédé P2 à la place de P1 réduit la durée de traitement hydrothermal de plusieurs jours (21 jours) à plusieurs heures (24 heures) et permet de surcroît d'augmenter la cristallinité du talc synthétique. De même, l'utilisation du procédé P3 en lieu de P2 réduit davantage la durée de synthèse de plusieurs heures (24 heures) à seulement quelques heures (6 heures). L'article accepté dans *Applied Clay Science* (Dumas et al., 2013d) apporte des informations complémentaires à cette section.

6.3.3 Une chimie verte

Ce nouveau procédé de synthèse de talc met en œuvre une chimie verte en respectant plusieurs des principes fondateurs. Tout d'abord, le principe d'économie d'atomes est respecté car les réactifs, source de magnésium et de silicium du talc, ont été choisis de façon à produire comme sous-produit de la réaction de précipitation le sel utilisé comme "booster". Ce sel, l'acétate de sodium, est inoffensif pour l'homme et l'environnement (Science Lab.com, Inc., 2013). L'acétate de sodium ajouté en excès exacerbe le rôle d'accélérateur de réaction, ce qui permet de réduire considérablement la durée de synthèse et par conséquent de diminuer les besoins énergétiques. De plus, la réaction ne génère aucun déchet puisque l'acétate de sodium, introduit et généré par la réaction de précipitation, est presque entièrement récupéré à la fin de la synthèse par une simple centrifugation. Celui-ci, sous forme d'acétate de sodium anhydre, est séché et peut être réintroduit dans une nouvelle synthèse. Enfin, au cours de la synthèse, aucun autre solvant que l'eau n'est utilisé.

7 Conclusion

La synthèse de talc s'est développée à partir des années 1980 avec la volonté de comprendre les conditions de formation des minéraux argileux. De petites quantités étaient alors nécessaires pour en faire une étude cristallographique. En 2004, la synthèse de talc a connu un regain d'intérêt grâce aux industriels et a conduit à l'amélioration du procédé de synthèse. L'évolution du procédé de synthèse de talc est succinctement récapitulée dans la Table 1 présentée ci-dessous.

Quel que soit le protocole de synthèse, la préparation du talc synthétique requiert au moins deux étapes: 1) la précipitation d'un précurseur de talc, appelé prototalc; 2) le traitement hydrothermal (Fig. 10). Le prototalc résulte du mélange d'une source de silicium et d'une source de magnésium dans un rapport correspondant au rapport stœchiométrique du talc: 4 atomes de silicium pour 3 atomes de magnésium par demi-maille élémentaire. Depuis 2010, le procédé d'obtention de talc synthétique a été revisité dans le but de le rendre compatible avec des exigences industrielles en termes de rendement, d'efficacité et de rentabilité. La récente évolution du protocole de synthèse, matérialisée par deux demandes de brevet d'invention en France et à l'étranger (Dumas et al., 2012, 2013a, 2013b, 2013c) a permis de réduire considérablement les durées de synthèse de talc de plusieurs jours à seulement quelques heures.

ANNÉE	1989	2008	2008 (P1)	2012 (P2)	2013 (P3)
Précipitation --> prototalc					
RÉACTIFS		<i>Chlorure de magnésium hexahydrate</i> ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)			<i>Acétate de magnésium tétrahydrate</i> ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)
		<i>Métasilicate de sodium pentahydrate</i> ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)			<i>Métasilicate de sodium pentahydrate</i> ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)
					<i>Acétate de sodium trihydrate</i> ($NaCH_3COO \cdot 3H_2O$)
		Lavage			
	Lavage et Broyage				
Traitement Hydrothermal					
FORME DU PROTOTALC	poudre		Poudre ou gel		gel
ADDITIF	eau		solution d'acétate de sodium		-
TEMPERATURE (°C)	170 < T < 240		300 < T < 600	250 < T < 600	250 < T ≤ 350
DURÉE	15 jours à quelques mois	24h à quelques mois	24 h à une dizaine de jours	Plusieurs heures à plusieurs jours	Quelques heures à quelques jours
				Lavage	
Séchage et Broyage					
	Recuit				

Table 1 Evolution du procédé de synthèse de talc (Dumas et al., 2013d)

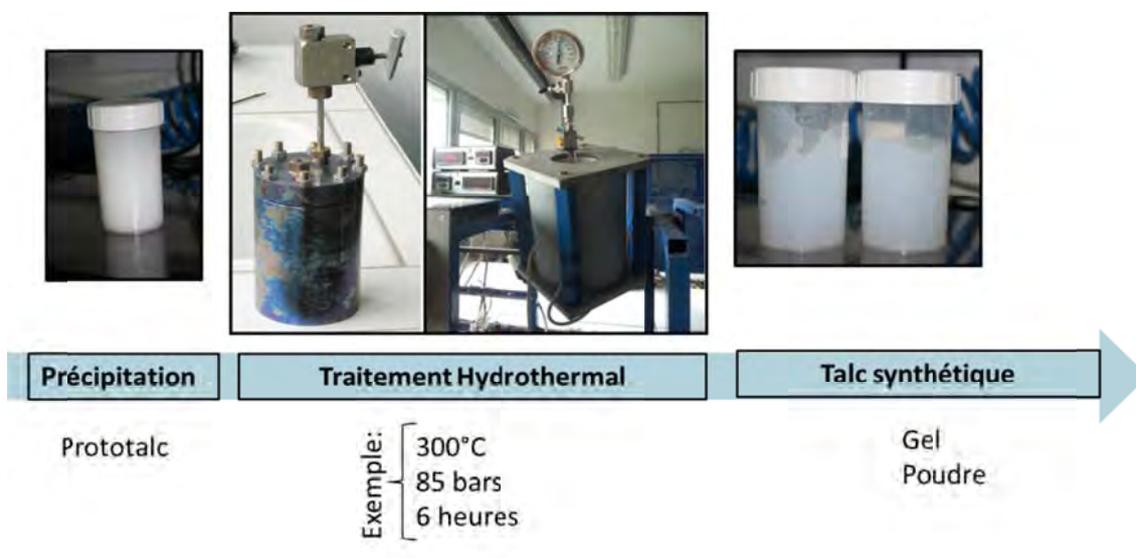


Figure 10 Etapes de la synthèse de talc

8 Références

- Bacchin, P., Bonino, J.-P., Martin, F., Combacau, M., Barthes, P., Petit, S., 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, 211–219.
- Bowen, N.L., Tuttle, O.F., 1949. The system MgO-SiO₂-H₂O. *Geological Society of America Bulletin* 60, 439–460.
- CTC, 2002. Joint test Report BD-R-1-1 for validation of alternatives to electrodeposited cadmium for corrosion protection and threaded part lubricity application. National Defence Center for Environmental Excellence (USA).
- Decarreau, A., Mondésir, H., Besson, G., 1989. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talcs between 80°C and 240°C. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II* 308, 301–306.
- Drummond, S.E., Palmer, D.A., 1986. Thermal decarboxylation of acetate. Part II. Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas and the transportation of metals in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 825–833.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2012. Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO 2012/085239 A1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR 2969594 B1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013b. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR 2977580 B1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013c. Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO 2013/004979 A1.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013d. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85, 8–18.
- INERIS, 2005. Cadmium et ses dérivés. http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_cadmium.pdf.
- Johannes, W., 1969. An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *American Journal of Science* 267, 1083–1104.
- Kharaka, Y.K., Carothers, W.W., Rosenbauer, R.J., 1983. Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 397–402.
- Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Martin, F., 1994. Etude cristallographique et cristallochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse, Aix-Marseille III, Faculté des sciences et techniques de Saint-Jérôme.

- Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2004. Composite material consisting of a metal matrix and talc. WO 2004/063428 A2.
- Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2006. Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant. FR 2848219 B1.
- Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008a. Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition. WO 2008/009801 A2.
- Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008b. Procédé de préparation de compositions talqueuses comprenant des particules minérales silico/germano-métallique synthétiques. FR 2903680 B1.
- Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008c. Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal. WO 2008/009799 A2.
- Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferret, J., Ferrage, E., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008d. Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kéroïlites. FR 2903682 B1.
- Martin, F., Baylac, V., Bonino, J.P., Ferret, J., Lèbre, C., Micoud, P., 2008e. Composite material consisting of a metal matrix in which synthetic lamellar phyllosilicated nanoparticles are distributed. WO 2009/081046 A9.
- Martin, F., Ferret, J., Petit, S., Lèbre, C., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguet, D., Decarreau, A., Ferrage, E., 2008f. Préparation d'une composition d'un interstratifié T.O.T-T.O.T gonflant. FR 2903681 B1.
- Martin, F., Ferret, J., Petit, S., Lèbre, C., Grauby, O., Bonino, J.P., Arseguet, D., Decarreau, A., Ferrage, E., 2008g. Preparation of a composition of a swelling T.O.T-T.O.T interlayer. WO 2008/009800 A2.
- Martin, G., Renouprez, A., Dalmai-Imelik, G., Imelik, B., 1970. Synthèse du talc et de l'antigorite de nickel, étude de leur décomposition thermique et de leur réduction en vue d'obtenir des catalyseur de nickel sur silice. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II.
- Mondésir, H., 1987. Le système Ni-Mg-Si-H₂O entre 25°C et 250°C. Mesure des coefficients de partage solide solution pour le couple Ni/Mg. Cristallochimie et stabilité des lizardites, talcs, kéroïlites et stevensites de synthèse. Paris-Sud.
- Palmer, D.A., Drummond, S., 1986. Thermal decarboxylation of acetate. Part I. The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 813–823.
- Roy, D., Roy, R., 1955. Synthesis and stability of minerals in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *American Mineralogist* 40, 147–178.
- Roy, R., Osborn, E.F., 1952. Some simple aids in the hydrothermal investigation of mineral systems. *Economic Geology* 47, 717–721.

Science Lab.com, Inc., 2013. Material Safety Data Sheet of Sodium acetate
<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924952>.

Tuttle, O.F., 1948. A new hydrothermal quenching apparatus. *American Journal of Science* 246, 628–635.

Whitney, G., Eberl, D., 1982. Mineral paragenesis in a talc-water experimental hydrothermal system. *American Mineralogist* 67, 944–949.

Wilkins, R.W.T., Ito, J., 1967. Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist* 52, 1649–1661.

Chapitre III: Méthodes utiles pour appréhender la cristallographie du talc

1	INTRODUCTION	58
2	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	58
2.1	PRINCIPE.....	58
2.2	INTÉRÊTS	59
2.3	CAS DU TALC: EXEMPLE	60
2.4	MÉTHODES UTILISÉES	61
3	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)	61
3.1	PRINCIPE.....	61
3.2	INTÉRÊTS	62
3.3	CAS DU TALC: EXEMPLE ET BIBLIOGRAPHIE	62
3.4	MÉTHODE UTILISÉE	64
4	RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN) DU SOLIDE	65
4.1	PRINCIPE.....	65
4.2	INTÉRÊTS	66
4.3	CAS DU TALC: EXEMPLE ET BIBLIOGRAPHIE	66
4.4	MÉTHODES UTILISÉES	69
5	ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	70
6	ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE	71
7	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE	72
7.1	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE À EFFET DE CHAMP (MEB-FEG).....	72
7.2	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	73
8	MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)	73
9	ADSORPTION DE SURFACE	74
9.1	MÉTHODE BET	74
9.2	ADSORPTION ARGON BASSE PRESSION.....	75
10	RÉFÉRENCES	76

1 Introduction

Ce chapitre, aussi bref et concis que possible, a été construit dans le but de fournir au lecteur les outils nécessaires à la compréhension des résultats analytiques décrits dans les chapitres suivants. En effet, une meilleure connaissance de la cristallographie des produits synthétisés, c'est-à-dire de la relation entre l'arrangement atomique des cristaux et la chimie, est la clé pour développer voire optimiser un procédé de synthèse. A travers ce chapitre structuré autour des différentes méthodes d'analyse utilisées, un état de l'art succinct est dressé et les principales différences observées entre le talc naturel et synthétique sont décrites. Sauf exception, le talc synthétique pris en exemple dans ce chapitre est un talc obtenu avec le nouveau procédé P3, synthétisé à 300°C sous 85 bars pendant 6 heures.

2 Diffraction des rayons X (DRX)

2.1 Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique permettant d'accéder aux distances inter-réticulaires, c'est-à-dire aux distances séparant deux plans consécutifs de la même famille. Cette technique est très pertinente pour des produits bien cristallisés et peu explicite pour des produits "amorphes". Cet apport d'information est rendu possible du fait que les distances inter-réticulaires sont du même ordre de grandeur (quelques Angströms) que la longueur d'onde des rayons X utilisés (par exemple $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

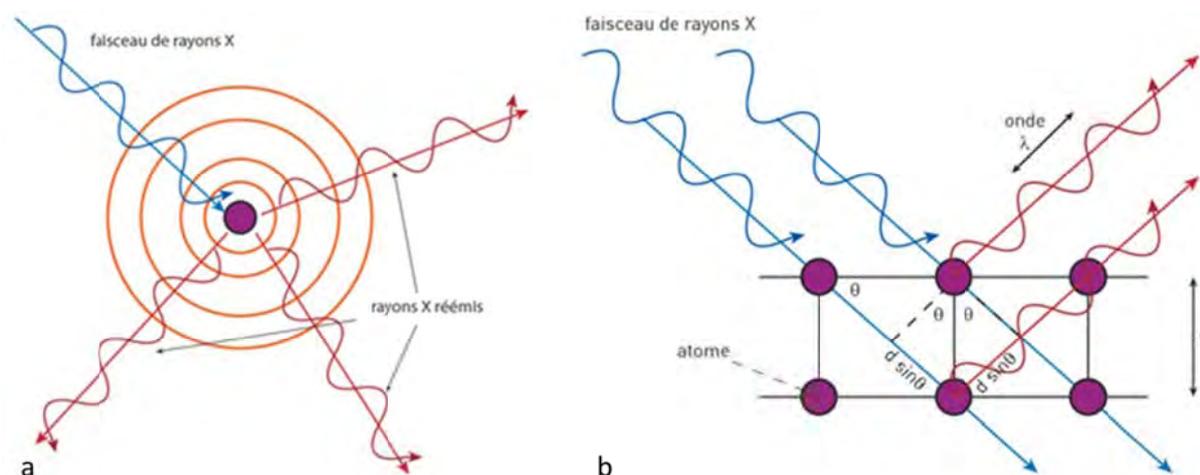


Figure 1 Principe de la diffraction des rayons X (source Institut Néel, CNRS); (a) interaction rayonnement X-atome; (b) interaction rayonnement X-plan atomique

Lorsque ce faisceau d'ondes électromagnétiques interagit avec les atomes, il se produit une diffusion de type Rayleigh (Fig. 1a) c'est-à-dire que les atomes réémettent les ondes reçues avec les mêmes énergies (même longueur d'ondes). Dans un cristal, les ondes diffusées par les atomes interfèrent soit

de manière constructive si les ondes sont en phase, soit de manière destructive si celle-ci sont en opposition de phase. Les interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction: un maximum d'intensité se produit chaque fois que les rayons du faisceau diffracté sont en phase. Les interférences sont constructives si elles vérifient la loi de Bragg:

$2d \sin(\theta) = n\lambda$ avec d la distance inter-réticulaire, θ l'angle de diffraction, n un nombre entier appelé nombre de diffraction et λ la longueur d'onde (Fig. 1b).

Dans la pratique, les raies du diffractogramme de rayons X sont les témoins de ces interférences constructives. Les angles de déviation 2θ du faisceau sont caractéristiques de l'organisation atomique de la structure. Ainsi, à chaque structure cristalline correspond une signature diffractométrique. Celle du talc est indiquée en Figure 2 par la fiche JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

13-0558		Wavelength= 1.5418				i
Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂		d(A)	Int	h	k	l
Magnesium Silicate Hydroxide		9.34	100	0	0	2
		4.66	90	0	0	4
		4.55	30	1	1	1
Talc-2M		3.51	4	1	1	4
		3.43	1	1	1	3
Rad.: CuKα	λ: 1.5418	Filter:	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.		1/ cor.:			
Ref: Stemple, Brindley, J. Am. Ceram. Soc., 43, 34 (1960)		3.116	100	0	0	6
		2.892	1	0	2	5
		2.629	12	2	0	2
		2.595	30	1	3	2
		2.476	65	1	3	2
		2.335	16	0	0	8
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/c (15)	2.212	20	2	2	1
a: 5.287	b: 9.158	c: 18.95	A: 0.5773	C: 2.0692		
α:	β: 99.5	γ:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.		2.196	10	2	0	6
		2.122	8	2	0	4
		2.103	20	1	3	6
		1.930	6b	2	2	4
		1.870	40	0	0	10
		1.725	2	2	4	2
Dx: 2.784	Dm: 2.580	SS/FOM: F ₃₀ = 2(0.053 . 300)	1.682	20b	1	5
			1.557	20	0	12
ω: 1.5445(5)	η ₀₈ : 1.5915(2)	ε _γ : 1.5945(5)	Sign: - 2V: 0-3(°	1.527	40	0
				1.509	10	3
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 3, 121 (1962)		1.460	8b	3	3	2
		1.406	16	3	1	6
		1.394	20	1	3	12
Color: Colorless, white, green, brown		1.336	16	3	3	5
Specimen from Manchuria, China. CAS #: 14807-96-6.		1.318	10	2	4	8
Magnesite removed on purification. Talc group, trioctahedral subgroup. C.D. Cell: a=18.814, b=9.158, c=5.287, β=98.59, a/b=2.0544, c/b=0.5773, S.G.=A2/a(15).		1.297	10b	2	6	4
* Enhanced by orientation.		1.269	10	1	7	0
PSC: mC84. To replace 3-881. Mwt: 379.27. Volume[CD]: 904.94.		1.169	6	3	5	8

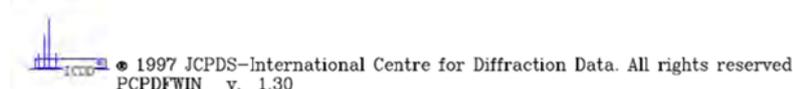


Figure 2 Fiche JCPDS du talc

2.2 Intérêts

La diffraction des rayons X est une technique non destructive et rapide qui permet une caractérisation globale. Cette technique permet d'avoir une idée de la cristallinité à longue distance.

Dans le cas d'échantillons naturels, elle est utilisée pour l'identification des différentes phases minérales (Nkoumbou et al., 2008a, 2008b). Dans le cas du talc synthétique, la diffraction des rayons

X est utilisée comme outil de routine pour le contrôle des échantillons synthétisés. Dans l'étude des talcs synthétiques, la DRX permet:

- de vérifier rapidement la cristallisation unique de talc;
- de noter la présence de sels résiduels (NaCl ou NaOAc) sachant que la limite de détection sur un enregistrement classique est voisine de 1 à 2% poids.

D'autre part, les diffractogrammes apportent des informations sur la cristallinité des produits synthétisés par l'examen de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur des raies de diffractions. La formule de Scherrer (1) (Scherrer, 1918) relie la largeur des raies de diffraction à la taille des cristallites. La cristallinité est évaluée à partir de la taille des domaines cohérents, c'est-à-dire la quantité de feuillets empilés sans défauts majeurs suivant la direction c^* . Par analogie, cette formule est aussi utilisée pour estimer l'extension des cristallites dans le plan (ab).

$$L = \frac{0,91 \times \lambda}{B \times \cos \theta}$$

avec L la taille du domaine cohérent (Å), λ la longueur d'onde du rayonnement (Å), B la largeur du pic à mi-hauteur (rad) et θ l'angle de la raie de diffraction.

2.3 Cas du talc: exemple

La Figure 3 illustre des diffractogrammes de rayons X de poudres de talcs naturel et synthétique. Bien que les positions des raies de diffraction soient identiques, les raies de diffractions du talc de synthèse apparaissent moins intenses, plus larges, voire asymétriques, ce qui traduit un empilement de peu de feuillets de petites tailles et désordonné.

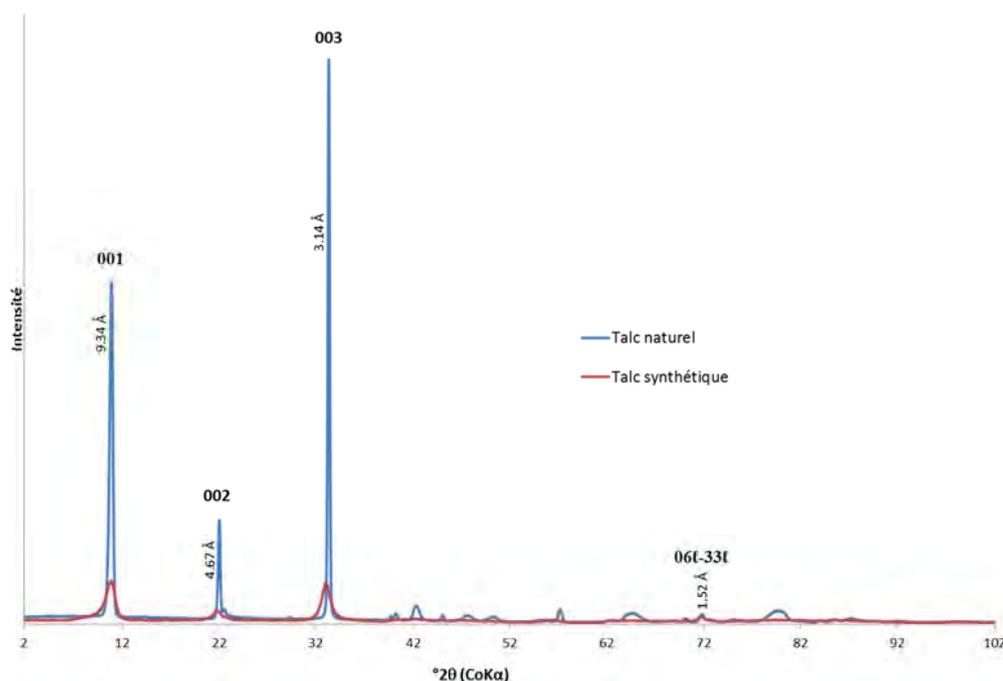


Figure 3 Diffractogrammes de rayons X d'un talc naturel et d'un talc synthétique

2.4 Méthodes utilisées

Les analyses ont été réalisées sur des préparations non-orientées: l'échantillon de talc est broyé finement dans un mortier en agate puis la poudre est compactée dans un porte échantillon en acier inoxydable et arasée. Le GET est équipé d'un diffractomètre INEL à détecteur courbe sensible en position type CPS 120, doté d'une anticathode de cobalt et d'un monochromateur graphite. Le détecteur courbe permet de réaliser des acquisitions en temps réel sur un grand domaine angulaire. La source utilisée est la raie $K\alpha_1$ du cobalt ($1,7889 \text{ \AA}$) obtenue sous une tension de 40 kV et un courant de 25 mA. L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée entre $0,034$ et $107,206^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,032^\circ 2\theta$ pendant 1200 s.

La désorientation des particules de talc par la technique précédemment décrite (poudre arasée) est délicate puisque les particules de talc s'agencent systématiquement selon une orientation préférentielle (dans le plan (ab), parallèlement au support). Ainsi, pour accentuer la désorientation et obtenir des informations sur les plans (hk0), certaines de nos analyses ont été réalisées à Poitiers, au sein du groupe HydrASA du laboratoire IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers), en plaçant le talc très finement broyé (inférieur à $20 \mu\text{m}$) dans un capillaire de diamètre interne de 0,5 mm. Le diffractomètre utilisé est un PANALYTICAL, modèle X'Pert Pro MPD équipé d'un X'Celerator ayant une ouverture de $2,127^\circ$. L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée entre 3 et $65^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,0335^\circ 2\theta$ et un temps de comptage de 300 s.

Des diffractogrammes ont aussi été enregistrés à l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse), à Mulhouse, dans le but de suivre pas à pas les changements structuraux liés à la montée progressive en température. Ainsi, un échantillon de talc synthétique a été soumis à une montée en température entre 25 et 950°C , avec un pas de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le diffractomètre utilisé est un PANALYTICAL, modèle un X'Pert Pro MPD équipé d'un monochromateur avant et d'un X'Celerator avec une chambre haute température ANTON PAAR HTK1200. Les diffractogrammes ont été enregistrés tous les 50°C , après une stabilisation de la température pendant 30 minutes.

3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

3.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est fondée sur la mise en vibration des liaisons interatomiques. Son principe est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau sondé. L'absorption du rayonnement infrarouge a lieu chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibrations possibles des atomes. Ces vibrations sont soit des élongations ν (changement de la longueur des liaisons), soit des déformations δ (changement angulaire de ces liaisons) ou encore des combinaisons.

3.2 Intérêts

La spectroscopie infrarouge dans le domaine proche infrarouge (NIR) est une technique analytique simple, non destructive et rapide à mettre en œuvre. Pour ces raisons, les industriels des matières premières l'utilisent pour du contrôle de qualité (Boulou, 1998). De plus, travailler dans la gamme du proche infrarouge (11000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}) plutôt qu'avec du moyen infrarouge (4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) présente l'avantage non négligeable de ne pas devoir diluer l'échantillon dans une matrice de type KBr pour la préparation de pastilles. Conjointement à sa simplicité d'utilisation, l'intérêt de la technique réside dans la finesse des résultats obtenus. En effet, la largeur des bandes et leur position permettent une analyse cristallographique précise car, contrairement à la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur l'arrangement structural local. C'est aussi une technique quantitative: l'intensité des signaux spectroscopiques traduit la quantité répétée d'un même environnement. Ainsi, Petit et al. (2004) ont évalué par cette technique la teneur en fluor, aluminium et fer d'une quinzaine d'échantillons de talc naturel de provenances très variées.

3.3 Cas du talc: exemple et bibliographie

Dans le cas du talc et des argiles en général, les groupements hydroxyles, situés dans les cavités hexagonales, servent de sondes spectroscopiques locales de la structure (Petit et al., 1995). Wilkins et Ito (1967) ont étudié les signaux spectroscopiques caractéristiques de talcs synthétisés à haute pression/haute température et substitués partiellement ou totalement en couche octaédrique par du nickel, du cobalt, du manganèse, du zinc ou du fer. Une indexation précise des différents environnements possibles a été réalisée en moyen infrarouge. La spectroscopie infrarouge est une technique quantitative permettant le suivi de solution solide: dans le cas d'une solution solide continue entre les pôles Mg et Ni, les signaux oscillent entre $\nu\text{ Mg}_3\text{OH}$ positionné à 3676 cm^{-1} et $\nu\text{ Ni}_3\text{OH}$ situé à 3627 cm^{-1} (Fig. 4). La spectroscopie infrarouge apporte donc des informations cristallographiques sur la répartition des différents cations au sein des sites octaédriques (Wilkins et Ito, 1967, Ferrage et al., 2003; Petit et al., 2004). Dans notre étude, la spectroscopie infrarouge a été utilisée comme un outil de routine permettant le contrôle rapide des produits synthétisés (vibration caractéristique du talc, vérification du taux de substitution). Dans le cas du talc, en proche infrarouge, la signature spectroscopique la plus évidente est celle située à 7185 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation $2\nu\text{ Mg}_3\text{OH}$. L'intensité et l'aire de ce pic de vibration permet de sonder le développement de la couche octaédrique.

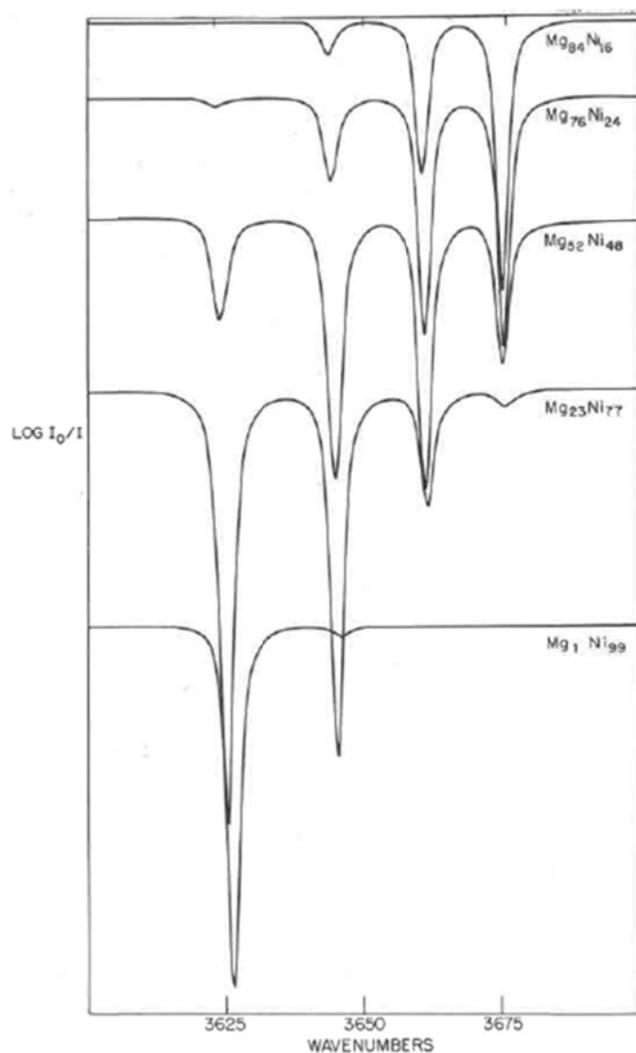


Figure 4 Spectres FTIR: vibrations d'élongation des OH dans le moyen infrarouge (d'après Wilkins et Ito, 1967)

Le spectre d'un talc synthétique 100% Si-Mg se différencie de celui d'un talc naturel par (Fig. 5):

- une bande de vibration à 7185 cm^{-1} moins intense;
- l'absence de bande de vibration correspondant aux substitutions, comme par exemple (Fig. 5) celle située à 7156 cm^{-1} attribuée à la vibration $2\nu\text{ Mg}_2\text{FeOH}$ (Petit et al., 2004; Wilkins et Ito, 1967);
- la présence d'une bande de vibration intense et large située à 5220 cm^{-1} , correspondant à de l'eau adsorbée;
- la présence de bandes de vibration situées à 7200 cm^{-1} et 7230 cm^{-1} , visibles par décomposition du spectre (Fig. 6), liées à la petitesse des particules de talc synthétique (Dumas et al., 2013).

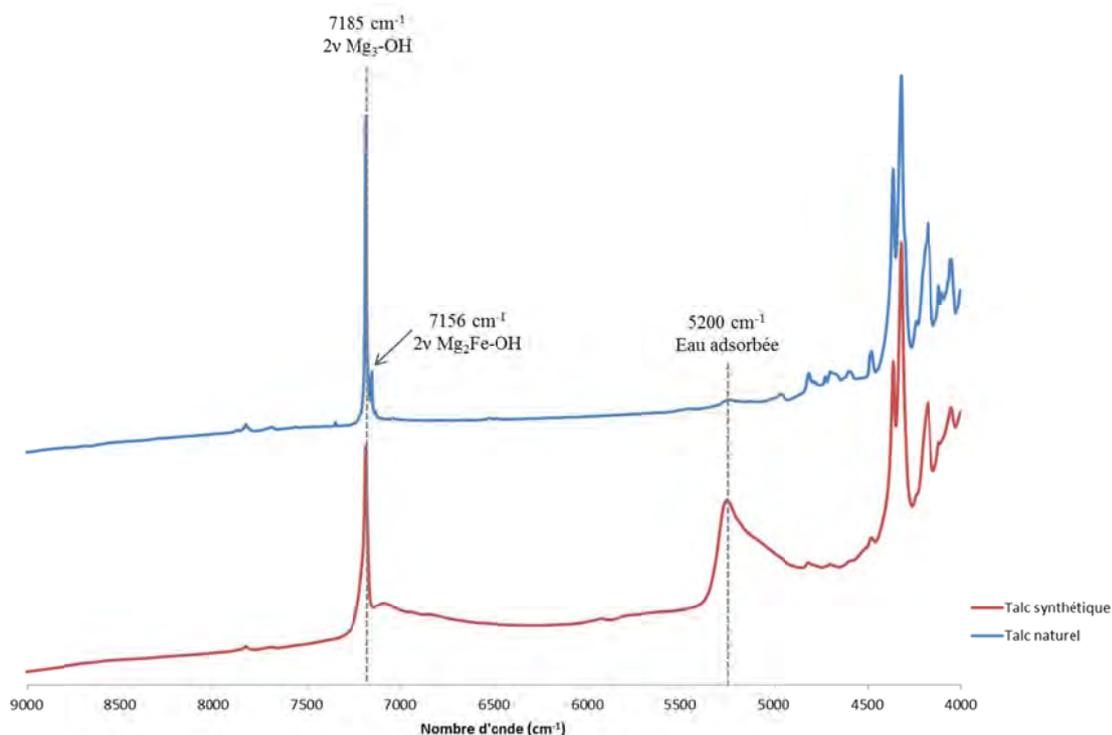


Figure 5 Spectres FTIR dans le proche infrarouge d'un talc naturel et d'un talc synthétique

3.4 Méthode utilisée

La spectroscopie infrarouge a été réalisée au sein du groupe HydrASA du laboratoire IC2MP à Poitiers. L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet 6700 FTIR à transformée de Fourier, équipé d'une sphère d'intégration, avec un détecteur InGaAs, une séparatrice CaF₂ et une résolution de 4 cm⁻¹.

Les enregistrements en proche infrarouge des talcs et plus précisément la région d'élongation située autour de 7185 cm⁻¹ a été décomposée par des pseudo-voigts à l'aide du logiciel Fityk (Wojdyr, 2010). Pour ce faire, dans un premier temps la ligne de base a été définie entre 6000 et 8000 cm⁻¹. Puis, les pics voisins ont été décomposés par de multiples bandes (appelées bandes accessoires, Fig. 6) dans le seul but de "coller" au mieux au spectre enregistré et de minimiser ainsi la contribution liée à l'eau autour de 7150 cm⁻¹.

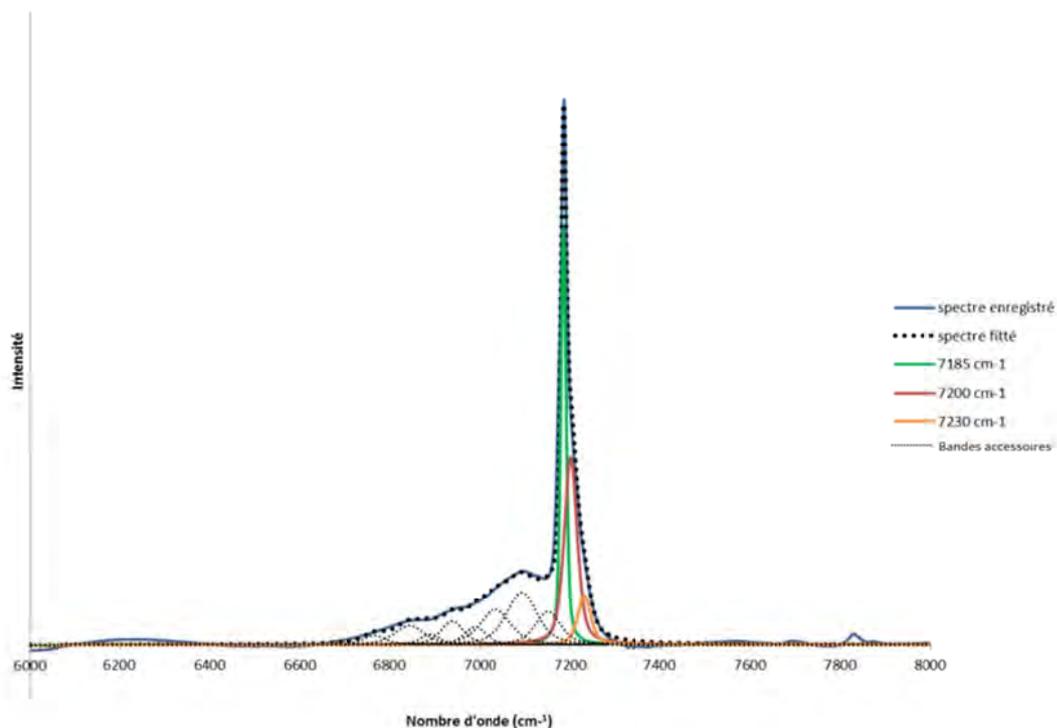


Figure 6 Exemple de décomposition d'un spectre FTIR de talc synthétique

4 Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse locale qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des noyaux atomiques grâce à leur fréquence de résonance. Dans l'analyse des talcs synthétiques, seuls les environnements du silicium ^{29}Si et de l'hydrogène ^1H ont été étudiés.

4.1 Principe

Les noyaux des atomes possèdent des spins nucléaires \vec{I} non nuls qui génèrent un moment magnétique de spin noté $\vec{\mu}$. Soumis au champ magnétique \vec{B}_0 , les noyaux possédant un moment magnétique s'orientent dans la direction du champ \vec{B}_0 et précessent autour de l'axe du champ magnétique. Sous l'effet de ce champ, plusieurs niveaux d'énergie de spin se différencient (niveaux Zeeman). Ce phénomène se nomme la levée de dégénérescence. Statistiquement, le nombre de spins nucléaires n'est pas identique sur les différents niveaux d'énergie et par conséquent il en résulte une magnétisation macroscopique \vec{M}_0 .

L'application d'un champ magnétique \vec{B}_1 (onde électromagnétique dans la gamme des radiofréquences) perpendiculaire à \vec{B}_0 et ayant la fréquence de résonance de l'atome étudié (fréquence de Larmor), va induire une modification de l'axe de rotation de la magnétisation \vec{M}_0 . A l'arrêt de ce champ magnétique \vec{B}_1 , la magnétisation \vec{M}_0 va revenir progressivement à sa position initiale. La relaxation est le retour du système à sa position d'équilibre quand il n'est plus sous l'influence de \vec{B}_1 .

Le système en retournant à son état d'équilibre restitue de l'énergie sous la forme d'un signal radiofréquence (sinusoïde amortie). Ce signal est recueilli puis traité par transformée de Fourier.

Le spectre RMN obtenu est constitué de raies dont la position dépend de la nature du noyau, de l'environnement chimique local et de la coordinence de l'élément étudié.

4.2 Intérêts

La RMN, technique non destructive qui ne demande que très peu d'échantillon, est un outil cristallographique. En effet, la RMN du proton est utilisée pour sonder la couche octaédrique et ainsi différencier sans ambiguïté les phyllosilicates dioctaédriques et trioctaédriques. De surcroît, en RMN du silicium, un élargissement des raies et/ou un déplacement chimique permet d'estimer les substitutions cationiques et/ou le désordre cristallin. La Figure 7 illustre l'élargissement de la raie caractéristique du talc naturel causé par la présence de fer dans la structure (Martin et al., 1996). Enfin, la RMN du silicium est une technique quantitative qui permet d'estimer la quantité des différents types d'environnements présents dans un échantillon.

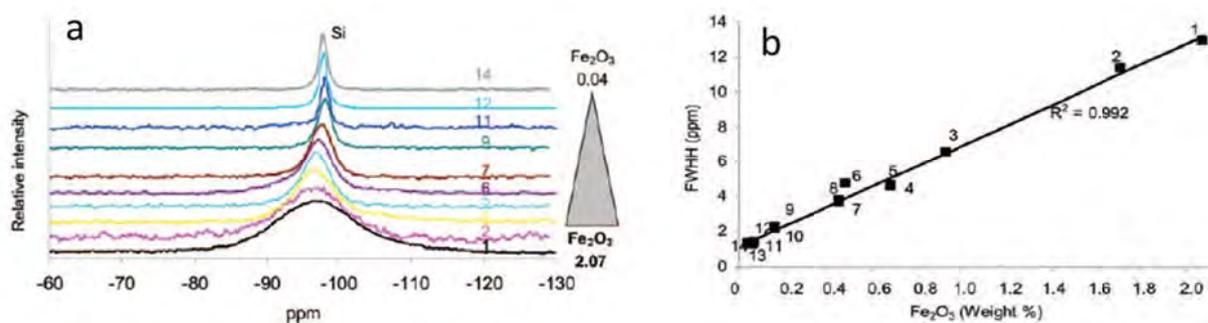


Figure 7 (a) Spectres RMN ^{29}Si d'échantillons de talcs naturels classés en fonction de leur teneur en fer; (b) corrélation entre la largeur de la bande caractéristique du talc et la teneur en fer (d'après Martin et al., 2006)

4.3 Cas du talc: exemple et bibliographie

Dans l'ensemble du manuscrit, la notation suivante sera utilisée: Q indique que le silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et le chiffre en exposant indique le nombre de liaison Si-O-Si (Fig. 8). Dans les argiles de type 2:1, les tétraèdres de silicium sont dans un environnement de type Q³.

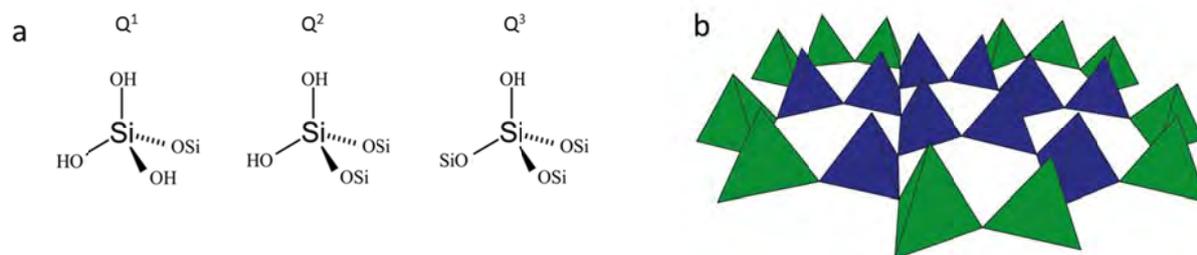


Figure 8 Schématisation de différents environnements du silicium: (a) représentation de Cram des environnements Q¹, Q² et Q³; (b) représentation en 3D d'une couche tétraédrique avec en bleu les siliciums dans un environnement Q³ et en vert, ceux dans un environnement Q²

4.3.1.1 Talc naturel

Lippmaa et al. (1980, 1981) et Mägi et al. (1984) ont montré que les déplacements chimiques observés en RMN du silicium sont étroitement liés d'une part au degré de polymérisation du silicium (Fig. 9) et d'autre part à son environnement. Martin et al. (2006) ont étudié la cristallographie du talc naturel par RMN du silicium, de l'aluminium, du fluor et de l'hydrogène. Le but était alors de proposer une méthode simple permettant aux industriels d'évaluer rapidement les substitutions cationiques des échantillons de talc (Fig. 7). Ainsi, une douzaine d'échantillons de talc de provenances géographiques différentes ont été étudiés. En RMN du silicium, un seul environnement Q³ a été détecté par la présence d'un pic asymétrique situé à -97,7 ppm.

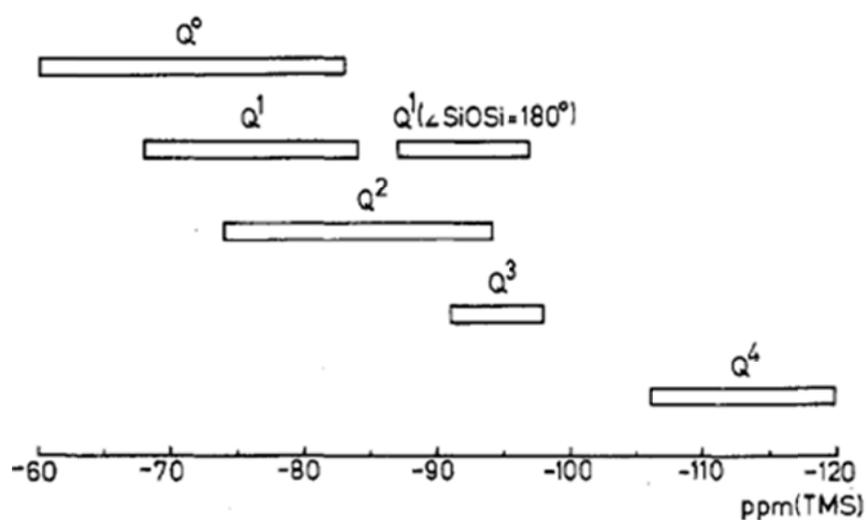


Figure 9 Gamme de déplacements chimiques en RMN ²⁹Si en fonction du degré de condensation du silicium (d'après Mägi et al., 1984)

En RMN ¹H, les phyllosilicates trioctaédriques sont caractérisés par un pic situé à 0,5 ppm (Alba et al., 2000). L'eau adsorbée est quant à elle caractérisée par un pic situé autour de 4 ppm (Cadars et al., 2012). Dans le cas du talc naturel, un unique et large pic situé à 0,5 ppm est observé en RMN ¹H. Il est

caractéristique des hydrogènes structuraux dans les cavités hexagonales des phyllosilicates. Martin et al. (2006) ont montré que la largeur de ce pic s'amplifie aussi avec l'augmentation de la teneur en Fe.

4.3.1.2 Talc synthétique

Chabrol et al. (2010) ont étudié le talc synthétique issu du protocole P1 en faisant varier la température de synthèse de 150°C à 350°C (Fig. 10). En RMN du silicium, contrairement au talc naturel, le spectre laisse apparaître deux pics: l'un situé autour de -95 ppm et l'autre situé autour de -97 ppm. Pour de faibles températures de synthèse, des pics autour de -85 ppm, attribués à des environnements Q^2 , sont présents, et témoignent de la présence de résidus de prototalc non transformé au cours de la synthèse. La présence du pic à -97 ppm, quelle que soit la température de synthèse, confirme la présence de silicium dans un environnement de type Q^3 , caractéristique des talcs. En se fondant sur les travaux de Rhouta et al. (2008), les auteurs expliquent la présence du pic à -95 ppm par la synthèse d'un produit biphasé talc/stévensite. L'augmentation de la température de synthèse permettrait ainsi d'augmenter le rapport talc/stévensite. Dans cette thèse, une nouvelle attribution de ce pic à -95 ppm sera discutée.

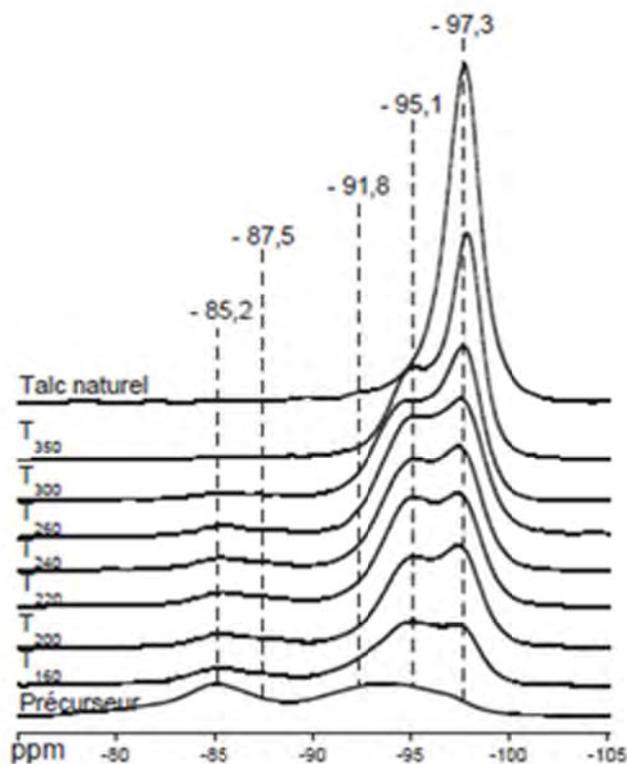


Figure 10 Spectres RMN ^{29}Si du prototalc, des talcs issus du procédé P1 et d'un talc naturel (d'après Chabrol et al., 2010)

4.4 Méthodes utilisées

Les spectres RMN du proton et du silicium ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance 400 (9,4 T) au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), à Toulouse. La référence des déplacements chimiques est le tétraméthylsilane (TMS). Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 4 mm. La vitesse de rotation autour de l'angle magique (MAS) a été réglée à 8 kHz. Les expériences ont été effectuées à la température ambiante de 21°C.

Les spectres ^1H ont été obtenus avec 16 acquisitions et un délai de recyclage de 5 s (rotation de 30°). Les spectres ^{29}Si ont été obtenus soit par polarisation directe (rotation de 30°) avec un délai de recyclage de 60 s soit par polarisation croisée (CP) entre ^1H et ^{29}Si (temps de recyclage de 5 s et temps de contact de 3 ms).

Les spectres RMN ^{29}Si du talc synthétique issu du procédé P3 ont été décomposés par des composantes pseudo-voigts à l'aide du logiciel Fityk (Wojdyr, 2010). Pour ce faire, dans un premier temps, la ligne de base a été définie entre -60 et -120 ppm. Puis, la région située entre -80 et -100 ppm a été décomposée. Cependant, seule la décomposition entre -90 et -100 ppm, correspondant aux environnements de type Q^3 , a été étudiée. Dans cette zone, deux bandes, situées à -95,5 ppm et à -97,5 ppm ont été nécessaires pour "coller" au mieux au spectre enregistré (Fig. 11).

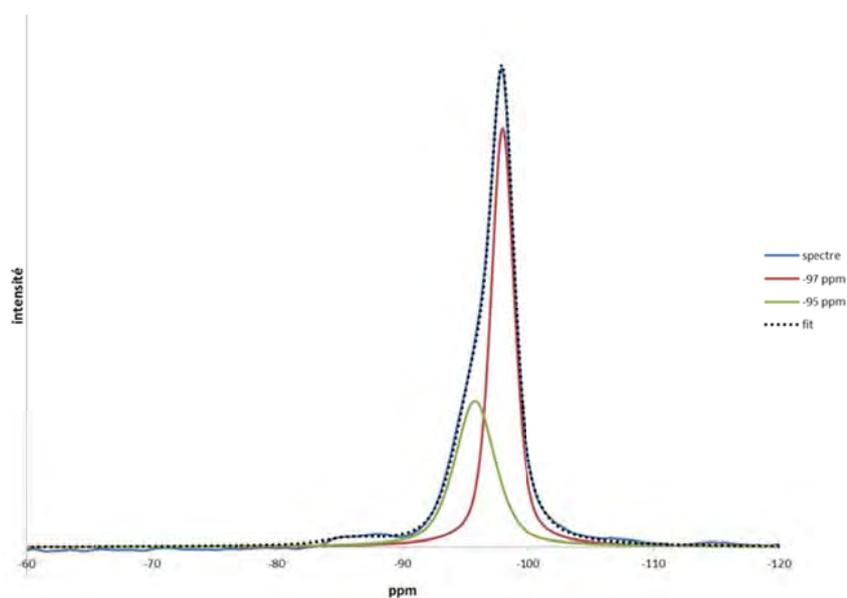


Figure 11 Exemple de décomposition d'un spectre RMN ^{29}Si de talc synthétique

5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique d'analyse consiste en la mesure de la variation de masse, sous atmosphère inerte d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet de déterminer la stabilité des matériaux au cours de la montée en température, d'observer les pertes de masse et les transformations minérales. La Figure 12 compare les résultats ATG d'un talc naturel et synthétique.

L'analyse thermogravimétrique du talc naturel ne présente qu'une perte de masse, située autour de 900°C, et liée à la dehydroxylation du talc et à sa transformation concomitante en enstatite (Balek et al., 2008). Contrairement au talc naturel, l'analyse thermogravimétrique du talc synthétique montre une stabilité thermique plus basse (autour de 800°C) caractérisée par quatre pertes de masse: entre 20-150°C, 150-450°C, 450-750°C et 750-850°C. L'étude thermogravimétrique du talc issu de P1 par Chabrol et al. (2010) montrait des pertes de masse similaires. Alors que la première perte de masse est due à la perte de l'eau physisorbée, Chabrol et al. (2010) ont attribué la seconde à une perte de l'eau interfoliaire (stévensite) couplée à la dehydroxylation des résidus de précurseurs et la troisième à la dehydroxylation du talc synthétique. Ainsi dans le talc synthétique, l'étape de deshydroxylation ne serait pas confondue avec celle de la transformation du talc en enstatite. Dans la présente thèse, de nouvelles attributions de ces pertes de masse, liées à la petitesse des particules, seront avancées.

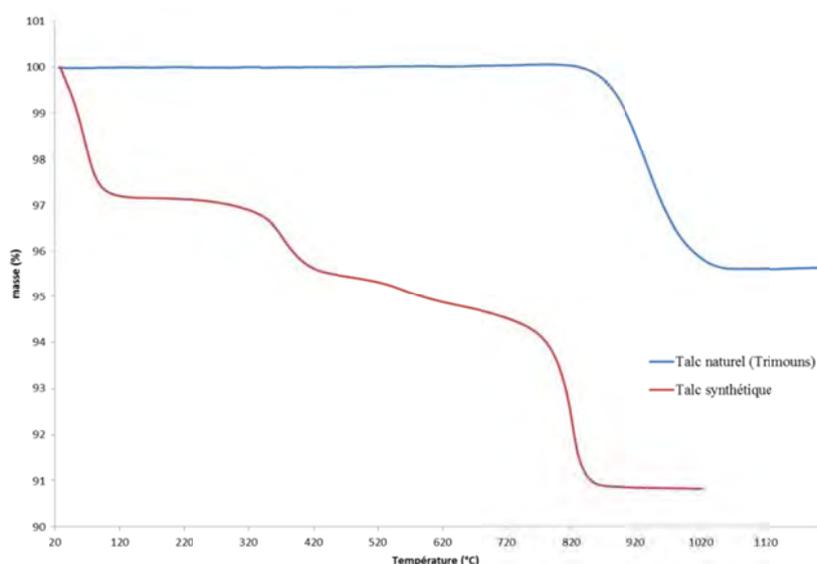


Figure 12 Thermogrammes d'un talc naturel et d'un talc synthétique

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance Perkin Elmer Diamonds au LCC à Toulouse. Pour chaque analyse, environ 20 mg d'échantillon ont été nécessaires. Au cours de l'analyse, l'échantillon est soumis à une montée de température allant de 30°C à 1200°C avec un pas de 10 °C.min⁻¹ sous un flux de 100 mL.min⁻¹ d'air.

6 Analyse granulométrique

Afin de faire l'analyse granulométrique des talcs synthétiques, la spectroscopie de corrélation de photons a été utilisée. Cette technique analytique permet d'accéder à la taille de particule d'ordre nanométrique en se fondant sur le principe de diffusion dynamique de la lumière (Fig. 13). Ce dispositif mesure au cours du temps l'intensité de la lumière diffusée par les particules à un angle θ considéré et les rayons diffusés sont ensuite traités par l'algorithme de Padé-Laplace. Cette dépendance au temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement Brownien grâce à l'agitation thermique. Ainsi, plus une particule est petite, plus elle se déplacera rapidement au sein de la suspension.

Cette technique, non destructive, nécessite une mise en suspension des particules et, est donc parfaitement adaptée au talc synthétique non séché. La mesure granulométrique obtenue par cette technique correspond à la valeur du diamètre hydrodynamique de la particule c'est-à-dire qu'il comprend à la fois la taille de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche d'hydratation.

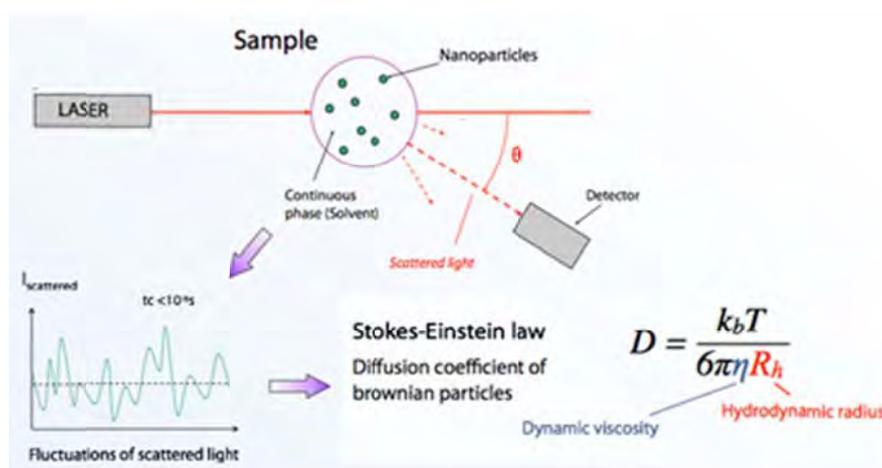


Figure 13 Description du principe de la spectroscopie de corrélation de photon (d'après Cordouan Technologies)

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre Vasco-2 de CORDOUAN TECHNOLOGIES, disponible au GET (achat ANR-09-MAPR-0017). Les échantillons de talc sous forme de gel sont dilués à 0,01 % poids afin d'éviter le phénomène d'agrégation. Dans le but d'obtenir une information statistique quant à la distribution de particules, le logiciel NanoQTM a été utilisé en mode multi-acquisition avec l'algorithme Padé-Laplace. Pour chaque échantillon, 20 analyses de 30 secondes ont été effectuées. La Figure 14 illustre une courbe granulométrique de talc synthétique obtenue dans les conditions mentionnées ci-dessus.

Ces analyses ont permis d'obtenir des courbes granulométriques pour nos échantillons les plus fins (inférieurs à 400 nm) mais aussi de caractériser la fraction nanométrique dans des échantillons naturels, fraction inobservable avec un granulomètre classique.

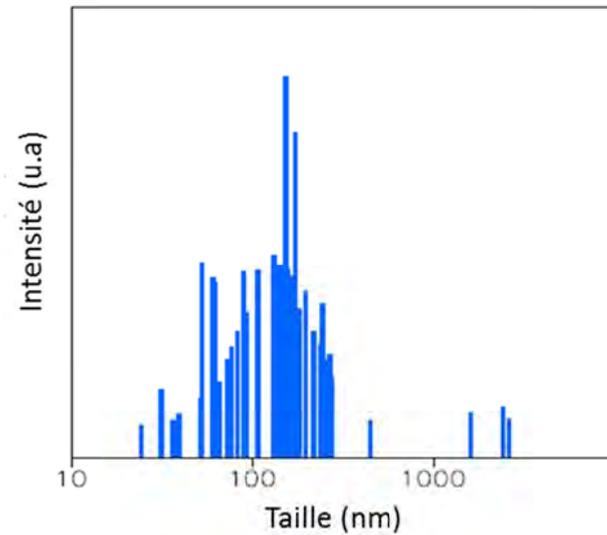


Figure 14 Distribution granulométrique obtenue pour un talc de synthèse

7 Microscopie électronique

Les techniques de microscopie permettent en descendant à l'échelle de la particule ou du cristal, voire du feuillet, d'évaluer la morphologie des produits synthétisés.

7.1 Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

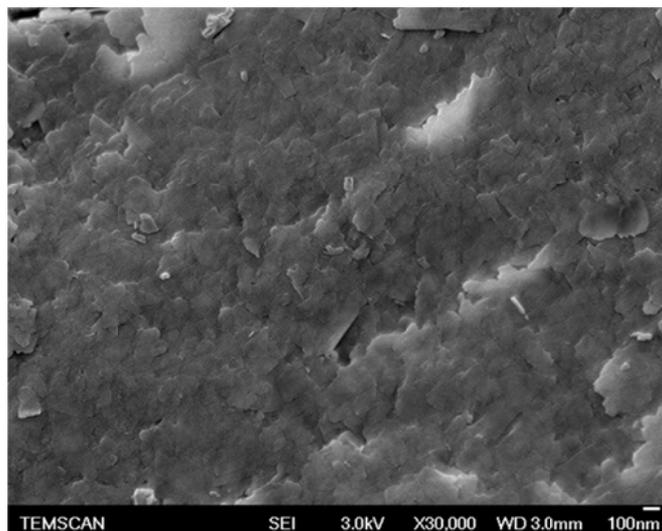


Figure 15 Observation MEB-FEG d'un talc synthétique

Les observations en MEB-FEG ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL, JSM 6700F disponible au service commun de microscopie électronique TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Cet appareil nous a permis d'obtenir des images en haute résolution de la surface de nos échantillons de talc synthétique (Fig. 15).

7.2 Microscopie électronique en Transmission (MET)

Au vu du caractère nanométrique du talc synthétique, la microscopie électronique à transmission est la technique la plus utile. Il s'agit d'une technique destructive dont la préparation est longue mais qui ne demande que très peu d'échantillon. Un exemple d'observation MET de talc synthétique est présentée en Figure 16a. Cette technique a aussi permis l'obtention de clichés de microdiffraction sur particule (Fig. 16b).

Les observations en MET ont été réalisées avec un appareil JEOL LaB₆ TEM opérant à 300 kV, au CINAM à l'Université d'Aix-Marseille. Pour préparer les observations, les échantillons sous forme de poudre ont été dispersés dans de l'eau distillée, puis une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone et enfin séchée à l'air et à température ambiante.

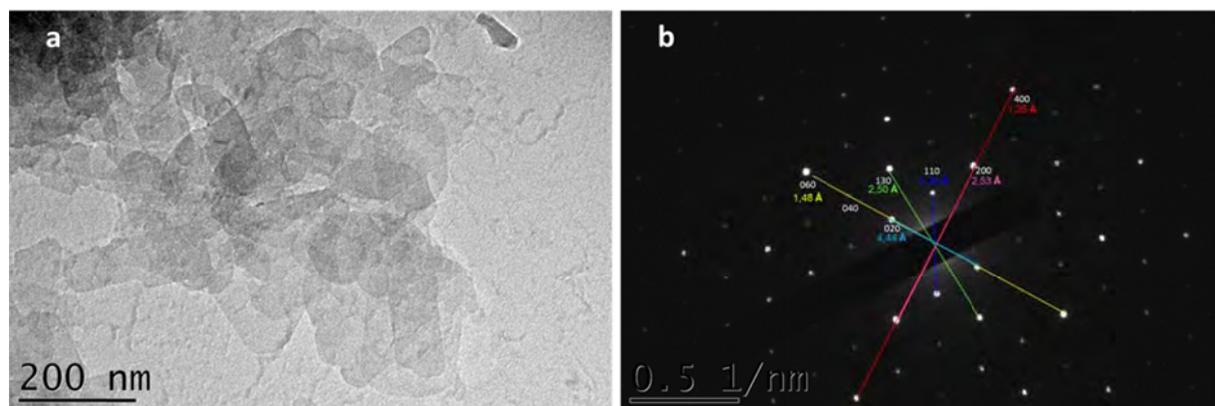


Figure 16 (a) Observation MET d'un talc synthétique; (b) Cliché de microdiffraction et indexation d'un talc synthétique ayant subi un traitement hydrothermal de plusieurs dizaines de jours.

8 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Cette dernière est balayée par une sonde munie d'une pointe très fine (10 Å), positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de la pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. En stabilisant la position de la pointe au cours du balayage pour obtenir une déviation constante, on obtient une image iso-force de la surface qui reflète le relief de l'échantillon.

L'analyse surfacique de cristaux de talc naturel par AFM (Ferrage et al., 2006) a révélé une surface de la couche tétraédrique quasi-idéale où très peu de distorsion structurale était visible, en comparaison avec d'autres minéraux argileux.

Les analyses ont été réalisées au LIEC (Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux) à Nancy, sur un appareil de dernière génération, Fastscan (BRUKER ASX). Pour ce faire, les échantillons de talc ont préalablement été dispersés dans l'éthanol. La Figure 17 illustre le résultat du traitement de données AFM, permettant de visualiser en 3D la morphologie des particules de talc synthétique.

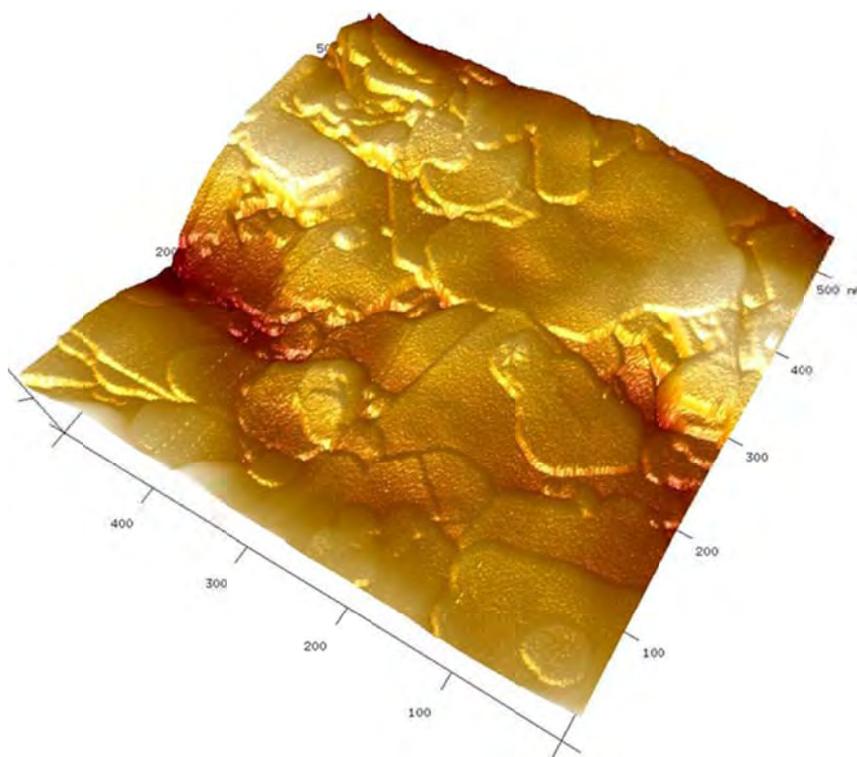


Figure 17 Modélisation 3D de la surface d'un échantillon de talc synthétique obtenue par analyse AFM

9 Adsorption de surface

9.1 Méthode BET

Les surfaces spécifiques des échantillons ont été estimées par adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption ont été enregistrées à 77 K pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,3 après 15 h de dégazage de l'échantillon à 120°C sous vide avec un appareil QUANTACHROME Autosorb-1, appareil disponible au laboratoire GET à Toulouse. Les informations sont interprétées selon le modèle BET de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer et al., 1938).

9.2 Adsorption argon basse pression

Cette technique permet d'évaluer les propriétés énergétiques superficielles. Dans le cas des argiles, la forme lamellaire induit une grande hétérogénéité de surface entre les faces basales et latérales. De ce fait, cette technique permet de déterminer la distribution des différentes faces (Villieras et al., 2002).

Cette technique analytique est couramment utilisée dans l'étude physico-chimique des propriétés du talc naturel dans le but de déterminer la morphologie des particules (Nkoumbou et al., 2008a, 2008b). En 1994, par l'utilisation de cette technique, Michot et al. ont montré le caractère hydrophile du talc naturel à une échelle microscopique, grâce à l'identification de sites de fortes énergies, révélés après dégazage de l'échantillon à 250°C.

Les expériences d'adsorption d'argon basse pression par volumétrie de quasi-équilibre (Michot et al., 1990; Villieras et al., 1992, 1997) ont été réalisées sur le dispositif mis en place au LIEC à Nancy. Celui-ci permet l'obtention d'isothermes précis dans le domaine de pression relatif à l'adsorption de la première couche de gaz. En traçant la dérivée de la quantité adsorbée par rapport à $\ln(P/P_0)$, il est alors possible de mettre en évidence des pics correspondants à des sites surfaciques différents. Ces pics sont ensuite modélisés à partir d'isothermes dérivés théoriques par l'utilisation de la méthode DIS (Villieras et al., 1992, 1997). L'exemple du talc synthétique est illustré en Figure 18. De plus amples informations sur cette technique sont disponibles dans les thèses de Bardot (1998) et Sayed Hassan (2005).

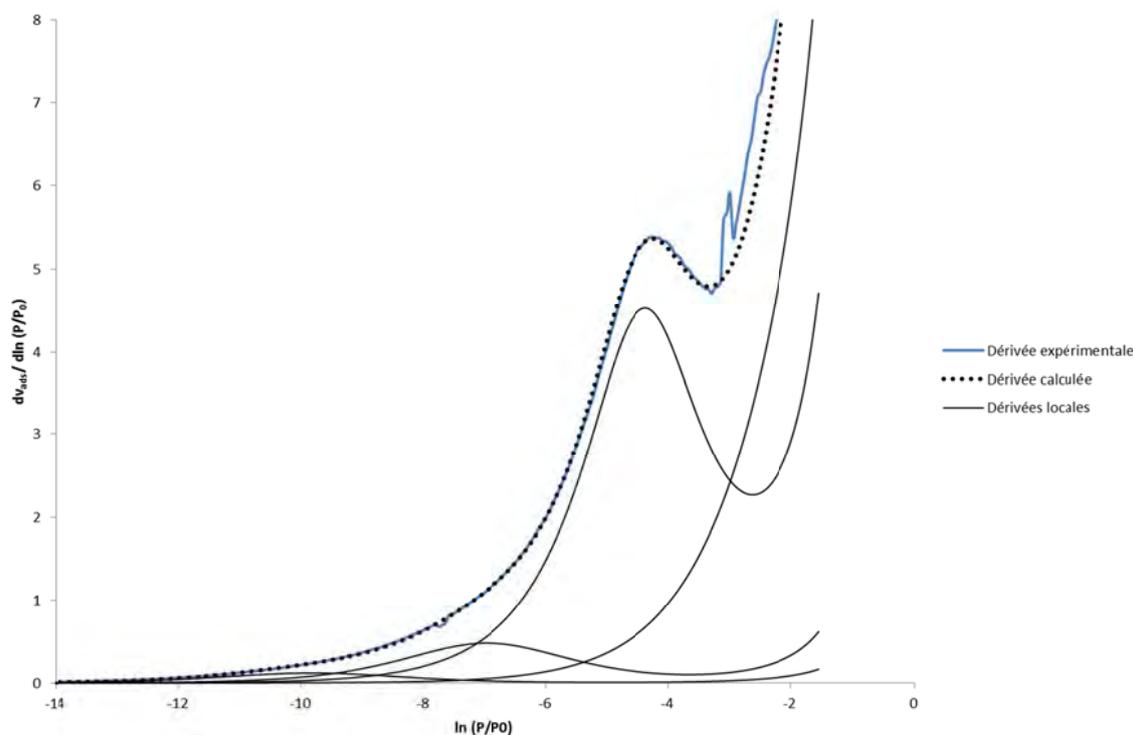


Figure 18 Décomposition d'un isotherme d'argon basse pression d'un talc synthétique par l'utilisation de la méthode DIS

10 Références

- Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A., Perdígón, A.C., 2000. High-resolution ^1H MAS-NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chemical Communications* 0, 37–38.
- Balek, V., Subrt, J., Perez-Maqueda, L.A., Benes, M., Bountseva, I.M., Beckman, I.N., Perez-Rodriguez, J.L., 2008. Thermal behavior of ground talc mineral. *Journal of Mining and Metallurgy Section B-Metallurgy* 44, 7–17.
- Bardot, F., 1998. Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Boulou, J.C., 1998. Analyse de talcs par spectroscopie proche infrarouge. Mise en œuvre d'un outil de contrôle de matières premières. *Analysis* 26, M46–M55.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319.
- Cadars, S., Guégan, R., Garaga, M.N., Bourrat, X., Le Forestier, L., Fayon, F., Huynh, T.V., Allier, T., Nour, Z., Massiot, D., 2012. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376–4389.
- Chabrol, K., Gressier, M., Pebere, N., Menu, M.J., Martin, F., Bonino, J.P., Marichal, C., Brendlé, J., 2010. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *Journal of Materials Chemistry* 20, 9695–9706.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and chemistry of minerals* 40, 361–373.
- Ferrage, E., Martin, F., Micoud, P., Petit, S., de Parseval, P., Beziat, D., Ferret, J., 2003. Cation site distribution in clinochlores: a NIR approach. *Clay Minerals* 38, 329–338.
- Ferrage, E., Seine, G., Gaillot, A.C., Petit, S., de Parseval, P., Boudet, A., Lanson, B., Ferret, J., 2006. Structure of the {001} talc surface as seen by atomic force microscopy comparison with X-ray and electron diffraction results. *European Journal of Mineralogy* 18, 483–491.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., 1980. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society* 102, 4889–4893.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Tarmak, M., Engelhardt, G., 1981. Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 103, 4992–4996.
- Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., 1984. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry* 88, 1518–1522.
- Martin, F., Ferrage, E., Petit, S., de Parseval, P., Delmotte, L., Ferret, J., Arseguel, D., Salvi, S., 2006. Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy* 18, 641–651.
- Martin, F., Ildfonse, P., Hazemann, J.-L., Petit, S., Grauby, O., Decarreau, A., 1996. Random distribution of Ge and Si in synthetic talc: An EXAFS and FTIR study. *European Journal of Mineralogy* 8, 289–299.

- Michot, L., François, M., Cases, J.M., 1990. Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir* 6, 677–681.
- Michot, L.J., Villiéras, F., François, M., Yvon, J., Le Dred, R., 1994. The structural microscopic hydrophilicity of talc. *Langmuir* 10, 3765–3773.
- Nkoumbou, C., Villiéras, F., Barres, O., Bihannic, I., Pelletier, M., Razafitianamaharavo, A., Metang, V., Yonta Ngoune, C., Njopwouo, D., Yvon, J., 2008a. Physicochemical properties of talc ore from Pout-Kelle and Memel deposits (central Cameroon). *Clay Minerals* 43, 317–337.
- Nkoumbou, C., Villiéras, F., Njopwouo, D., Yonta Ngoune, C., Barres, O., Pelletier, M., Razafitianamaharavo, A., Yvon, J., 2008b. Physicochemical properties of talc ore from three deposits of Lamal Pougue area (Yaounde Pan-African Belt, Cameroon), in relation to industrial uses. *Applied Clay Science* 41, 113–132.
- Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., de Parseval, P., Decarreau, A., 2004. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist* 89, 319–326.
- Petit, S., Robert, J.-L., Decarreau, A., Besson, G., Grauby, O., Martin, F., 1995. Contribution of spectroscopic methods to 2: 1 clay characterization. *Bulletin des Centres de Recherches Exploration Production-Elf Aquitaine* 19, 119–148.
- Rhouta, B., Kaddami, H., Elbarqy, J., Amjoud, M., Daoudi, L., Maury, F., Senocq, F., Maazouz, A., Gerard, J.-F., 2008. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay Minerals* 43, 393–403.
- Sayed Hassan, M., 2005. Etude des hétérogénéités morphologiques et energetiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Scherrer, P., 1918. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 2, 96–100.
- Villiéras, F., Cases, J.M., François, M., Michot, L.J., Thomas, F., 1992. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789–1795.
- Villiéras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Cases, J.M., François, M., Rudzinski, W., 1997. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* 13, 1104–1117.
- Villiéras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Chamerois, M., Eypert-Blaison, C., François, M., Gérard, G., Cases, J.-M., 2002. Surface heterogeneity of minerals. *Comptes Rendus Geoscience* 334, 597–609.
- Wilkins, R.W.T., Ito, J., 1967. Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist* 52, 1649–1661.
- Wojdyr, M., 2010. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography* 43, 1126–1128.

Chapitre IV: Caractérisation des nouvelles particules P3

1	INTRODUCTION	80
2	ARTICLE PUBLIÉ DANS PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS	80
2.1	RÉSUMÉ	80
2.2	CORPS DE L'ARTICLE	83
2.3	ERRATUM	96
2.4	ANALYSES COMPLÉMENTAIRES	96
2.4.1	<i>Diffraction des rayons X haute température</i>	96
2.4.2	<i>Microdiffraction</i>	98
2.4.3	<i>RMN 2D</i>	98
2.5	CONCLUSION	98
3	MORPHOLOGIE DES PARTICULES	100
3.1	EVALUATION DU FACTEUR DE FORME	101
3.1.1	<i>Approche qualitative par MEB-FEG et AFM</i>	101
3.1.2	<i>Approche quantitative par adsorption d'argon basse pression</i>	105
3.1.3	<i>Bilan</i>	108
3.2	EVALUATION DE LA CRISTALLINITÉ LAMELLAIRE.....	109
4	LE TALC SYNTHÉTIQUE POUR MIEUX COMPRENDRE LE TALC NATUREL	115
4.1	PROCÉDURE D'EXTRACTION	115
4.2	CARACTÉRISATION	115
4.3	CONCLUSION	121
5	FONCTIONNALISATION DES PARTICULES	121
5.1	TALC MAGNÉTIQUE	121
5.2	TALC HYBRIDE ORGANIQUE/INORGANIQUE.....	126
6	CONCLUSION	127
7	RÉFÉRENCES	129

1 Introduction

Le talc synthétique obtenu par la mise en œuvre du procédé P3 est un nouveau produit breveté. Ainsi méritait-il une caractérisation accrue afin de mieux l'appréhender et un chapitre pour mieux le décrire. Une connaissance précise des qualités et défauts des produits synthétisés est une nécessité dans l'étape de développement d'un produit afin de mieux contraindre les paramètres de synthèse et d'offrir à nos partenaires industriels les particules les plus appropriées. Pour ce faire, une série d'échantillons a été synthétisée à 300°C et 85 bars, en faisant varier la durée de traitement hydrothermal de quelques heures à plusieurs dizaines de jours. Les talcs synthétiques résultants ont ensuite été observés sous diverses coupures: structurale, cristallographique et morphologique. Cette étude a permis de suivre la croissance des particules de talc sous l'effet du temps de synthèse et de mettre en avant les signatures caractéristiques liées à la petitesse des particules. Les résultats, publiés récemment dans *Physics and Chemistry of Minerals*, ont été utilisés pour étudier le talc naturel. A travers cette investigation, le talc synthétique est utilisé comme un objet performant qui permet de mieux contraindre les signaux spectroscopiques du talc naturel. Pour finir, à la fin de ce chapitre sera présentée l'obtention de nouvelles particules de talc synthétique fonctionnalisées.

2 Article publié dans PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS

Angela Dumas, François Martin, Christophe Le Roux, Pierre Micoud, Sabine Petit, Eric Ferrage, Jocelyne Brendlé, Olivier Grauby, Mike Greenhill-Hooper

2.1 Résumé

Le talc synthétique a été développé pour répondre un problème industriel, lié à l'impossibilité de réduire la taille des particules de talc naturel en-deçà de quelques micromètres par les méthodes classique de broyage, sans détériorer la structure cristallographique. Une série de talcs issus du nouveau procédé P3 a été synthétisée en faisant varier les durées de synthèse de quelques heures à plusieurs dizaines de jours (60 jours). Le but de cette étude consistait alors à mettre en évidence l'effet de la durée de synthèse sur les caractéristiques structurales et cristallographiques des particules de talc. Cet article s'organise tout d'abord autour d'une caractérisation précise de la cristallinité et de la taille des particules avec la durée de synthèse. Puis, est étudiée l'influence de la croissance des particules vis-à-vis de la stabilité thermique d'une part et des signaux spectroscopiques du talc synthétique d'autre part.

La cristallinité et l'évolution de taille des particules de talc ont été caractérisées par plusieurs méthodes: diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission, spectroscopie à corrélation de photon et mesures d'adsorption d'azote. L'ensemble de ces analyses montre que la cristallinité des talcs augmente avec la durée de synthèse tant dans la direction c^* que dans le plan (ab) (Fig. 1). Pour de faibles durées de synthèse (entre 1h et 6h), la croissance des particules est homogène.

Au-delà de 6 heures, deux populations de particules sont discernables: celles qui continuent à croître avec l'augmentation du temps de traitement hydrothermal (jusqu'à quelques micromètres pour les plus longs temps de synthèse) et celles dont la taille n'excède pas 200 à 300 nm (Fig. 1).

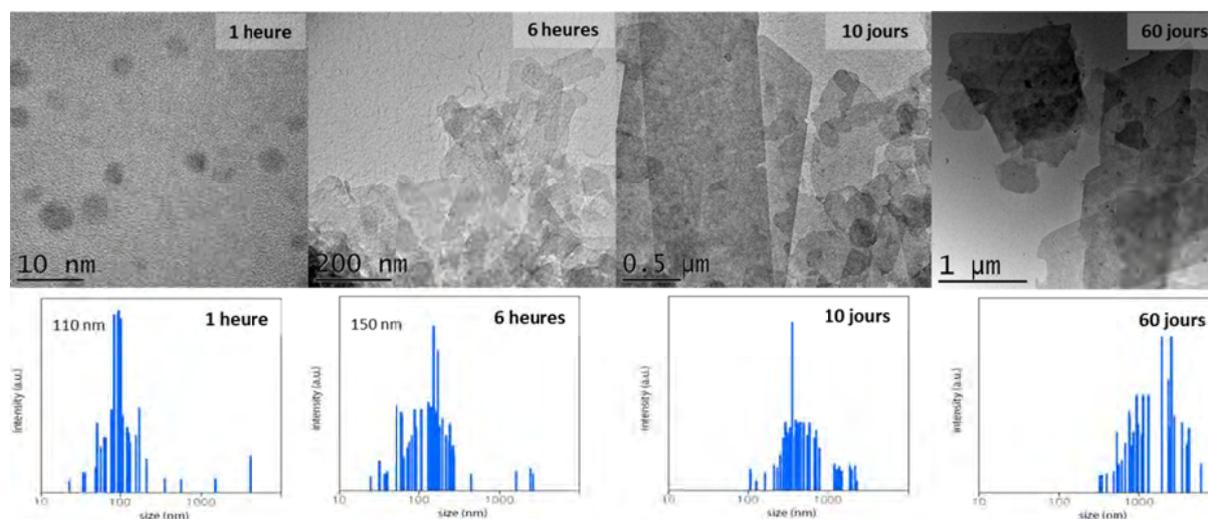


Figure 1 Evolution de la croissance des particules en fonction du temps de synthèse par MET et granulométrie

Les analyses thermogravimétriques des particules de talc synthétique P3 ont révélé une stabilité thermique inférieure à celle du talc naturel: le talc synthétique est thermiquement stable jusqu'à 800°C contre 900°C pour le talc naturel. D'autre part, contrairement au talc naturel, le talc synthétique présente une dégradation graduelle de sa structure en fonction de la température. Cette évolution en marche d'escalier s'estompe progressivement avec la durée de synthèse, autrement dit, quand la taille des particules augmente. Ces observations s'expliquent par une déshydroxylation progressive des particules de talc synthétique en fonction de leur taille: plus les particules sont petites, plus les groupements hydroxyles sont accessibles et donc plus la déshydroxylation intervient à basse température.

La spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire du silicium et du proton ont mis en évidence la présence de nouveaux signaux spectroscopiques. Ceux-ci sont étroitement liés à la finesse des particules. L'analyse du talc synthétique par RMN ^1H a révélé trois signaux spectroscopiques situés à 0,5 ppm, 1,8 ppm et 4 ppm, contre un unique et large signal situé à 0,5 ppm pour le talc naturel (Fig. 2). Le signal à 1,8 ppm, caractéristique des groupements silanols situés en bordure de particules, est le témoin de la présence de fines particules dans les échantillons de talc synthétique. Plus la durée de synthèse augmente, plus l'intensité de ce signal diminue, traduisant ainsi la réduction des surfaces de bordure par rapport aux surfaces basales, liée à l'augmentation de la taille des particules dans le plan (ab).

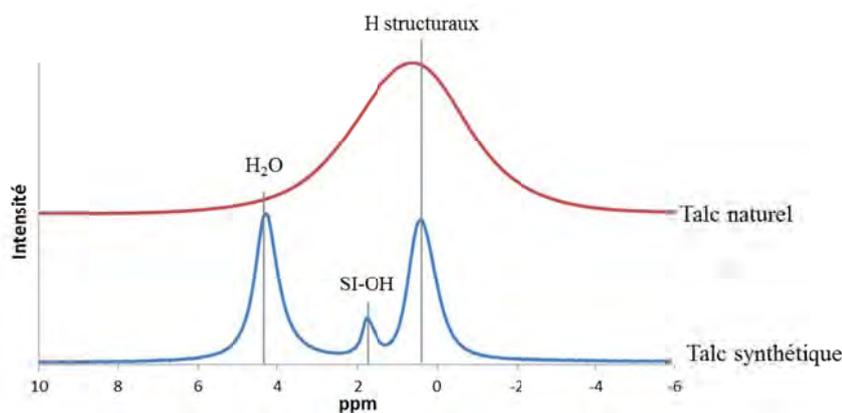


Figure 2 RMN ^1H d'un talc naturel et d'un talc synthétique

L'analyse des talcs synthétiques par RMN ^{29}Si a permis de distinguer deux signaux à -97 ppm et -95 ppm. Le signal à -97 ppm est caractéristique de l'environnement Q^3 du talc; l'aire de son pic augmente avec la durée de synthèse traduisant une augmentation des environnements Q^3 , ce qui corrobore les observations de croissance cristalline. Conjointement, l'aire du pic situé à -95 ppm diminue significativement avec l'augmentation de la durée de synthèse. Par analogie avec les précédentes observations, ce pic est attribué à un environnement du silicium de type Q^2 de bordure, c'est-à-dire que le tétraèdre de silicium appartient à un hexagone de la couche tétraédrique mais est positionné en bordure de feuillet (Fig. 3).

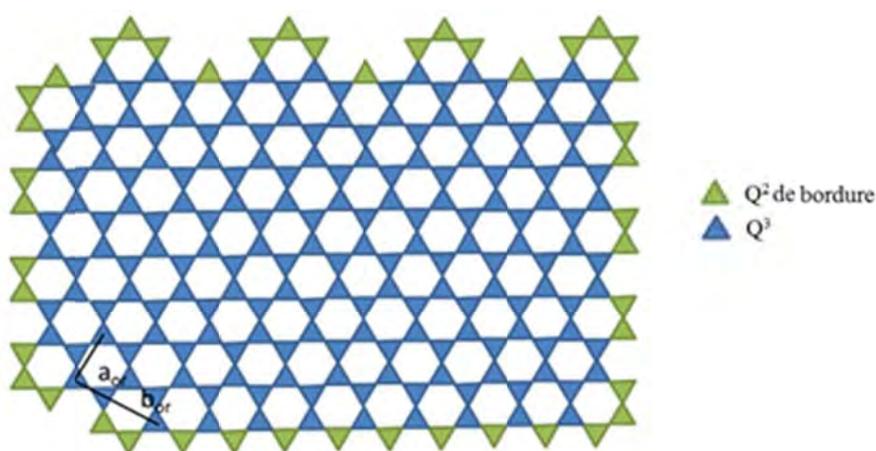


Figure 3 Schématisation de la couche tétraédrique d'un talc

En spectroscopie FTIR, deux épaulements associés au pic caractéristique du talc situé à 7185 cm^{-1} ($2\nu\text{ Mg}_3\text{OH}$), ont été dévoilés. Ils se positionnent à 7200 cm^{-1} et 7230 cm^{-1} et ont été attribués respectivement aux vibrations Si-OH et Mg-OH de bordure. De plus, le talc synthétique possède un signal spectroscopique additionnel, situé à 5220 cm^{-1} . Ce signal témoigne de l'hydrophilie du talc synthétique par rapport à son homologue naturel (présence d'eau liée ou physisorbée sur les bordures des particules).

2.2 Corps de l'article

Phys Chem Minerals (2013) 40:361–373
DOI 10.1007/s00269-013-0577-5

ORIGINAL PAPER

Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc

Angela Dumas · François Martin · Christophe Le Roux · Pierre Micoud · Sabine Petit · Eric Ferrage · Jocelyne Brendlé · Olivier Grauby · Mike Greenhill-Hooper

Received: 1 October 2012 / Accepted: 8 February 2013 / Published online: 27 February 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract A series of new-generation synthetic talcs were prepared by varying the hydrothermal synthesis duration from a few hours up to 2 months. Crystallinity and particle size analysis of the synthetic products were evaluated by photon correlation spectroscopy, transmission electron microscopy, differential thermal analysis and unoriented X-ray diffraction, and then analyzed by various spectroscopic methods such as Fourier transformed infrared spectroscopy and solid-state ^1H and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance. The new process for preparing synthetic talcs allows to obtain single-phased particles which after few hours grow heterogeneously and simultaneously in both the c^* direction and the (ab) plan.

Fine particles, observed for whatever the synthesis duration, lead to the presence of numerous sheet edges surfaces due to particle size which represents the main difference with natural talc. Spectroscopy data show the influence of the fine particles on signals and highlight that synthetic talc characterization is a potential tool for better understanding crystal chemistry of natural talc.

Keywords Talc · Hydrothermal synthesis · Sheet edges surfaces · Crystal chemistry · NMR · FTIR · Particle size

Introduction

Talc, a layered magnesium silicate mineral with the ideal formula $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, is used as filler in composite materials to reduce their production costs, improve their physical and chemical properties, and/or to offer new functionalities. It is used in a large number of industrial applications (most commonly in papers, paints, ceramics, cosmetics, and polymers) for its mechanical properties (Ferrage et al. 2002), its barrier effects, and/or its lubricating properties which are effective up to 900 °C.

Natural talc is often associated with other minerals (chlorite, chrysotile, amphibole) and/or can contain other elements substituting into its crystal lattice. Talc structure and possible substitutions are shown in Fig. 1. Crystal chemistry analysis of natural talc samples from various regions around the world revealed high degree of Fe, low amounts of Al in both octahedral and tetrahedral sites (Fawcett 1962; Fawcett and Yoder 1966; Mc Kie 1959; Stemple and Brindley 1960; Yoder 1952), and minor amounts of F (Abercrombie et al. 1987). These and other trace constituents (Mn, Ti, Cr, Ni, Ca, Na, and K) (Chidester 1962; Hemley et al. 1977; Moine et al. 1962; Noack

A. Dumas (✉) · F. Martin · C. Le Roux · P. Micoud
ERT 1074 «Géomatériaux», GET UMR 5563 (Géosciences
Environnement Toulouse), Univ. Toulouse,
UPS-CNRS-IRD-CNES, 14 Avenue Edouard Belin,
31400 Toulouse, France
e-mail: angela.dumas@get.obs-mip.fr

S. Petit · E. Ferrage
Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP),
Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, HydrASA rue Michel
Brunet, 86022 Poitiers, France

J. Brendlé
Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Institut de Science des
Matériaux de Mulhouse (LRC CNRS 7228), Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Mulhouse, Université de Haute Alsace,
3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

O. Grauby
CINaM-CNRS & Aix Marseille University, Campus de Luminy,
Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France

M. Greenhill-Hooper
Imerys Talc Europe, 2 place Édouard Bouillères, BP 33662,
31036 Toulouse Cedex 1, France

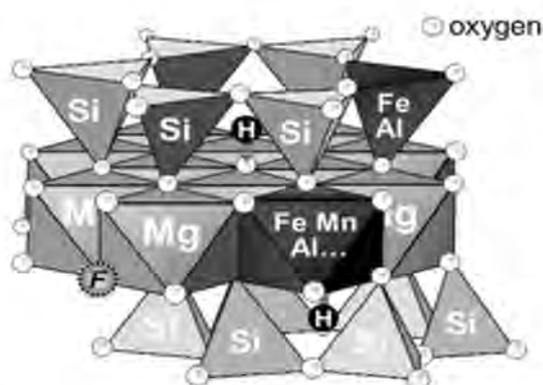


Fig. 1 Structure of talc (2:1 phyllosilicates) showing the possible cation substitutions in tetrahedral and/or octahedral site and the possible replacement of hydroxyl groups by Fluor anions on natural talc. Scheme reproduced with the authorization of Pr. François Martin (Martin et al. 2006a)

et al. 1986) are undesirable for some industrial applications. Vibrational spectroscopic signals provide an efficient and rapid control on natural talc substitutions, which interest greatly industries seeking the purest natural talc (Martin et al. 1996, 1999; Petit et al. 2004). In addition, study of synthesis (Stubičan and Roy 1961; Wilkins and Ito 1967) has provided knowledge about the maximum extents of Al, F, Fe, Co, Zn, Mn, Cu, and Ge substitutions that can be introduced in the talc without affecting the structure, which combined with spectroscopic study provide a powerful tool to understand talc substitutions.

A new aspect of talc, which has become more evident, is its particle size. Natural talc particles cannot be ground homogeneously below one micron without destroying its structure and amorphizing it. This limitation was revealed when natural talc was introduced in the aeronautical surfacing sector in a metal matrix made of Zn/Ni and Ni/P to enhance its lubricant properties. The process was patented (Martin et al. 2002, 2004) but produced an unacceptable surface roughness due to a bad cohesion between the amorphous matrix and the micron-sized talc particles that causes excess friction in tribological experiments.

Based on the experimental process of Decarreau et al. (1989), Lèbre (2004, 2007) worked on synthetic talc process with the objective to obtain a product having a sub-micron size with a controlled mineralogical purity. Submicron size particles were obtained by Martin et al. (2006b, c, 2008a, b); however, synthetic talc process was long and difficult to put in place at a semi-industrial scale. Lèbre (2007) and Chabrol et al. (2010) used spectroscopic methods on products from this process and showed the presence of numerous structural defects caused by a stevensite-talc interstratified product. Most recently, this process was improved and patented (Dumas et al. 2012a, b, 2013a, b) by changing the reactant sources and mixing

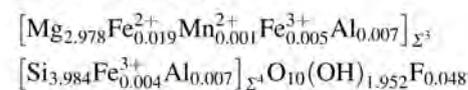
procedure. In addition to controlling the particle size and the talc purity, the new process reduces the time required for the hydrothermal treatment and leads to a single-phased product.

In this paper, after crystallinity evaluations and particle size analysis, we report spectroscopic data obtained on a series of products prepared with this new process which is achieved by varying the hydrothermal treatment duration.

Experimental section

Starting materials

The starting materials for the experiment were magnesium acetate tetrahydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sodium metasilicate pentahydrated ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodium acetate trihydrate ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), and acetic acid. All reagents were purchased from Aldrich and used without any further purification. A 1N solution of acetic acid was prepared using deionized water. As a reference material, a sample of natural talc, from the Trimouns deposit in the French Pyrenees, was used for comparison with synthetic talc. Its formula is



(Martin et al. 1999).

Samples preparation

Samples of synthetic talc were prepared using the new process describes in a recent patent (Dumas et al. 2013a, b). Synthetic talc preparation, whatever the process, requires at least two steps: (1) the preparation of a talc precursor at room temperature that respects the Mg/Si talc ratio and (2) the hydrothermal treatment.

The products are referred to as xH-talc or xD-talc with x equal to the number of hours (H) or days (D) related to their hydrothermal synthesis duration.

Characterization

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on dried talc powders that were passed through a $<20 \mu\text{m}$ sieve and introduced into cylindrical glass capillaries having an internal diameter of 0.5 mm. The XRD patterns were recorded on a Panalytical X-Pert Pro MPD diffractometer equipped with a graded parabolic X-ray mirror incident beam optic module, and a X'Celerator detector operating with an aperture of 2.127° (HydrASA, IC2MP, University of Poitiers). This setup used the divergence slit and the anti-scatter slit of 0.5° and the two Soller slits of 2.3° .

The patterns were recorded on rotating capillaries over the $3\text{--}65^\circ 2\theta$ $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ angular range using a step size of $0.0335^\circ 2\theta$ and a 300 s count time per step.

Photon correlation spectroscopy (PCS) was used for particle size measurements. Analyses were performed using a Cordouan Technology VASCO-2 particle size analyzer (GET laboratory, University of Toulouse). Synthetic talc was dispersed in water and the sample was diluted 0.01 wt% to avoid concentration effect. In order to have statistical information on size dispersion of the sample, the NanoQTM software of VASCO was operated in the multi-acquisition mode with each correlogram acquisition processed by the Padé-Laplace inversion algorithm. All samples were measured twenty times.

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were carried out on a JEOL LaB₆ TEM operating at 300 kV (CINaM laboratory, University of Aix-Marseille). Prior to observation, the powders were dispersed in doubly distilled water, then deposited on a carbon-coated copper grid, and finally left to dry in air at room temperature.

The nitrogen adsorption–desorption isotherms were determined at 77 K, using a volumetric method, with a Quantachrome Autosorb-1 apparatus (GET laboratory, University of Toulouse). The isotherms were recorded in the 0.05–0.3 relative pressure range and high purity nitrogen was used. Samples were outgassed for 15 h at 120 °C under vacuum before analysis. Surface areas were calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (Brunauer et al. 1938).

The Fourier transformed infrared spectroscopy in the near-infrared region (NIR-FTIR) spectra were recorded at a resolution of 4 cm^{-1} between $4,000$ and $11,000\text{ cm}^{-1}$ using a Nicolet 6700 FTIR spectrometer (HydrASA, IC2MP, University of Poitiers) with a smart NIR Integrating Sphere (CaF_2 beam splitter and InGaAs detector). NIR-FTIR spectra were analyzed using Fityk program (Wojdyr 2010) to decompose them into pseudo-voigt components. FTIR spectra decomposition was performed between $6,000$ and $8,000\text{ cm}^{-1}$ to define the baseline for the area of interest between $7,150$ and $7,300\text{ cm}^{-1}$. It was necessary to fit the entire region by numerous bands in the aim to minimize the water contribution around $7,150\text{ cm}^{-1}$ on the $7,185\text{ cm}^{-1}$ region. These bands are not shown in figures. Three bands at $7,185$, $7,200$, and $7,230\text{ cm}^{-1}$ were fitted. The width of the $7,200$ and $7,230\text{ cm}^{-1}$ bands was kept the same for each decomposition and these bands became thinner with synthesis duration. The width of the $7,185\text{ cm}^{-1}$ band was much narrower than the $7,200$ and $7,230\text{ cm}^{-1}$ bands. Its width decreased with synthesis duration.

Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) experiments were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer (LCC laboratory, University of Toulouse) equipped with a

4 mm probe operating at 399.60 MHz for ^1H and 79.39 MHz for ^{29}Si . Samples were spun at 8 kHz at the magic angle using ZrO_2 rotors. All chemical shifts for ^1H and ^{29}Si are relative to TMS. ^1H MAS (Magic Angle Spinning) single-pulse experiments were run using a small flip angle (30°) with a recycle delay of 5 s. ^{29}Si MAS spectra were obtained under high-power proton decoupling conditions, a small flip angle (30°) was used, as well as long recycle delays (60 s). ^{29}Si NMR spectra were analyzed using Fityk program (Wojdyr 2010) to decompose spectra into pseudo-voigt components. ^{29}Si NMR spectra decomposition was realized between -60 and -120 ppm and was focused on the signals situated between -90 and -100 ppm. However, signals between -80 and -90 ppm were fitted but are not shown in figures. Signals in the -90 and -100 ppm region were fitted by two bands at around -95.5 ppm and -97.8 ppm. Width of the -97.8 ppm band was twice finer than the -95.5 ppm band. For the -97.8 ppm, width values decreased with synthesis duration.

Thermogravimetric analyses were carried out on a PerkinElmer Diamonds thermobalance (LCC laboratory, University of Toulouse) using 20 mg of sample. The heating rate was $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, the temperature range was $30\text{--}1,000\text{ }^\circ\text{C}$, and the analyses were done using a 100 mL min^{-1} air flow.

Results

The X-ray diffraction patterns of synthetic talc for varying synthesis durations are shown in Fig. 2. Each sample shows inter-reticular distances d values characteristic for 001, 002, 003, 020, and 060–330 reflections of talc structure (Brindley and Brown 1980; Ferrage et al. 2006; Martin et al. 1999). The more the hydrothermal treatment duration increases, the more the intensities of 001 and 003 reflections increase and the more their width at half maximum decrease. In particular at 6 h of hydrothermal synthesis, 002 line appears and its intensity increases with additional synthesis time. Figure 3 shows the crystal size coherency, estimated from the Debye–Scherrer relation (Brindley and Brown 1980), that indicates the number of stacked layers without any defects in the c^* direction or the expansion of talc particles in the (ab) plane. The crystal size coherency in the c^* direction was calculated on the 001 and 003 line, whereas in the (ab) plane, it was estimated from the 060–330 reflection. The crystal size coherency increases in both directions linearly with synthesis duration from 230 to 410 Å in the c^* direction and from 100 to 400 Å in the (ab) plane. The trend-line slopes show that the growth is faster in the (ab) plane than in the c^* direction. The crystal size coherency of 60D-talc in the c^* direction represents half the value of that obtained with the natural talc of reference.

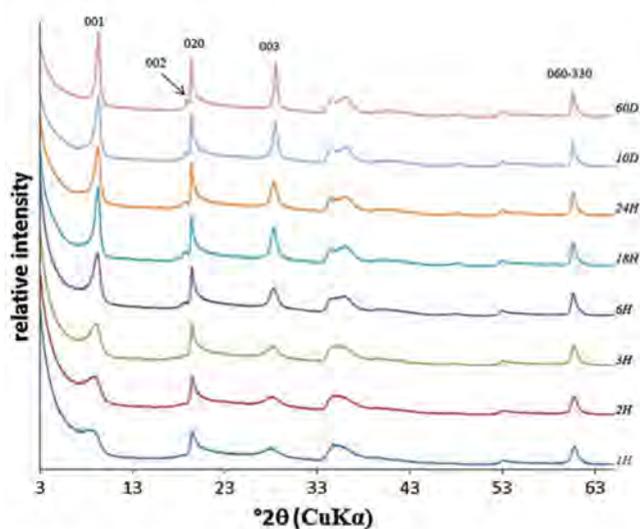


Fig. 2 X-ray diffraction patterns on unoriented synthetic talc samples

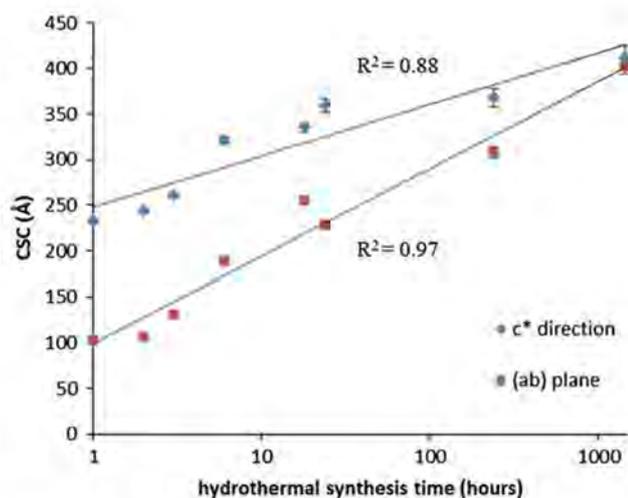


Fig. 3 Evolution of crystal size coherency (CSC) estimated from the Debye-Scherrer relation in the c^* direction (diamond) and in the (ab) plane (square) with synthesis duration

As presented in Fig. 4, the particle size distribution of synthetic talcs varies with synthesis time. For short synthesis time (Fig. 4a–c), narrow particle size distribution is observed with an average particle size of 110, 140, and 150 nm, after 1, 2, and 6 h, respectively. Nevertheless, aggregation is observed and results in micronic particles detection. At 18 h (Fig. 4d), a wider particle size distribution is observed though most of particles have a size around 230 nm. After very long hydrothermal treatment (Fig. 4e, f), wide particle size distributions are observed. At 10 days (Fig. 4e), particle size distribution varies from 100 to 2,300 nm and at 60 days (Fig. 4f), particle size varies from 315 to 5,800 nm. Even in these two last samples, aggregated particles must be present.

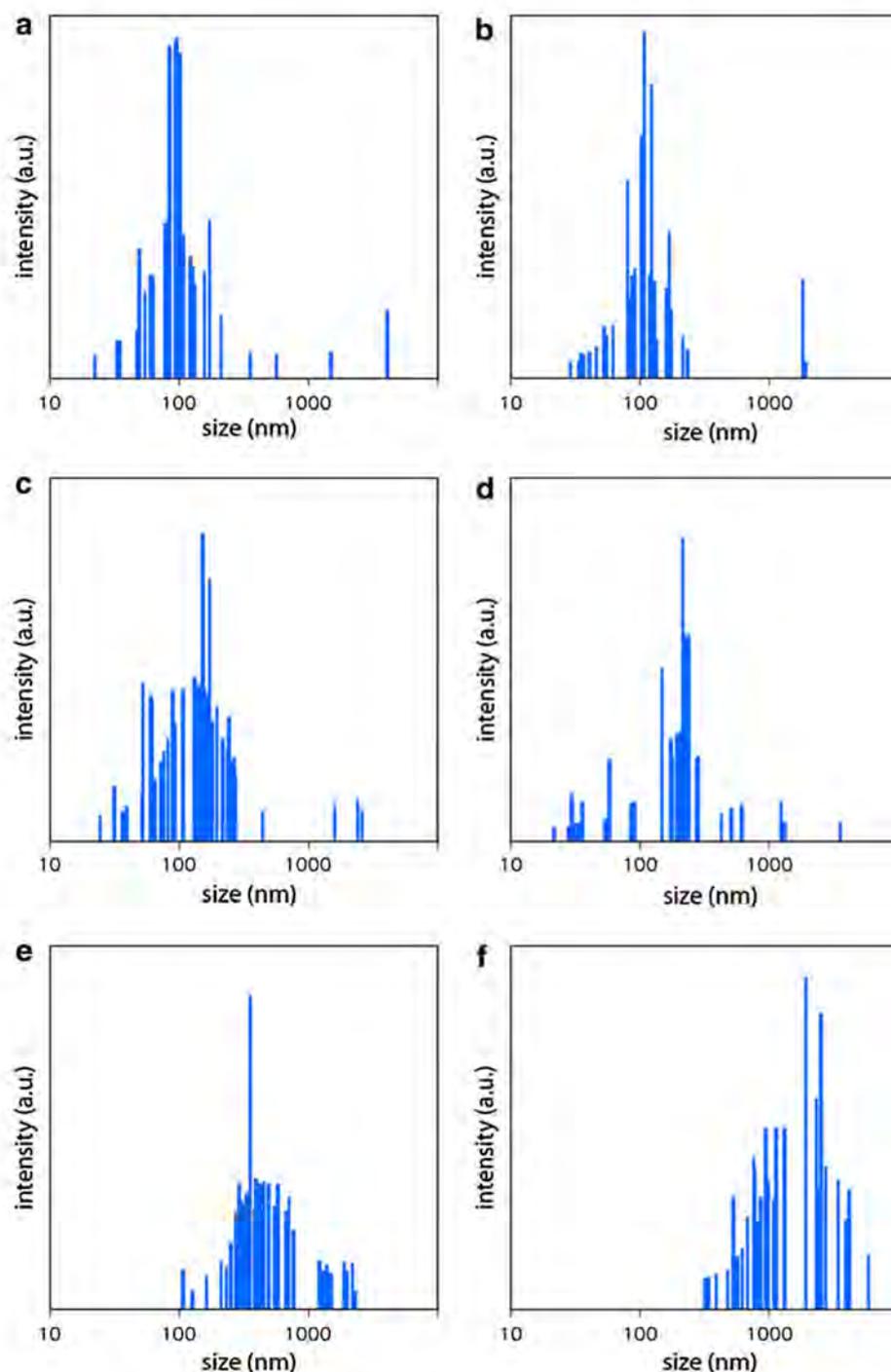
Transmission electron microscopy images of synthetic talcs with different hydrothermal treatment durations are shown in Fig. 5. TEM images are not well defined for samples with short synthesis times. It appears that after 1 or 2 h, synthetic talc is disordered and their sheets are folded and tortuous (Fig. 5a, b). At 6 h (Fig. 5c), well-defined polygonal particles appear with sizes no larger than 200 nm. The particle size distribution is homogeneous. Synthesis time of 18 h (Fig. 5d) to 10 days (Fig. 5f) produced bigger particles, but the mixtures are not homogeneous. For instance, at Day 1 (Fig. 5e), particles of 100 nm are mixed with 400 nm particles and after 10 days (Fig. 5f), a particle of 1 μm in width and more than 2 μm in length is associated with particles of 200 nm. After 60 days of hydrothermal treatment (Fig. 5g), a stack of micron-sized particles are observed in addition to finer particles around 200 nm.

BET measurements decrease from $221 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the 1H-talc to $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the 60D-talc in a nonlinear way (Fig. 6). BET values for synthetic talcs are still higher than the BET value of natural talcs (maximum around $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

The thermal behavior of synthetic talc is investigated by thermogravimetric analyses from 20 to 1,000 $^\circ\text{C}$. Natural talc has a single loss of weight around 950 $^\circ\text{C}$ (Balek et al. 2008) while synthetic talc from the new process exhibits thermal continuous degradation with four different mass losses (Fig. 7). In the range of 20–1,000 $^\circ\text{C}$, inflections appear on thermogravimetric curves between 20–150, 150–450, 450–750, and 750–850 $^\circ\text{C}$. Table 1 gives the percentage of mass losses and the mean temperature of their inflections. 60D-talc has a total mass loss similar to natural talc; however, its main loss occurs at 120 $^\circ\text{C}$ much before natural talc temperature. Attribution of the weight losses will be done in the discussion section.

^1H MAS-NMR spectra of synthetic and natural talc samples are reported in Fig. 8. While natural talc spectrum shows only one broad peak at 0.5 ppm (Alba et al. 2000; Martin et al. 2006a), all synthetic talcs spectra, whatever the synthesis duration, present three thinner peaks situated at 0.5, 1.8, and 4 ppm. The same observation was made for synthetic talc obtained by the former process (Chabrol et al. 2010) and characterized by numerous structural defects caused by a stevensite-talc interstratified product. ^{29}Si MAS-NMR spectra of synthetic and natural talc samples are reported in Fig. 9. Natural talc, as reported in the literature by Martin et al. (2006a), presents a single peak situated around -97 ppm that corresponds to a Q^3 environment. Q means that the Si atom is bonded to four oxygen atoms and the associated number is related to the number of Si neighbors. All synthetic talc spectra show a peak at -97 ppm , the intensity of which increases with hydrothermal synthesis duration, and a second one situated

Fig. 4 Dispersion size histogram analysis of synthetic talc samples after 1 h (a), 2 h (b), 6 h (c), 18 h (d), 10 days (e), and 60 days (f) of hydrothermal treatment



at -95 ppm, the intensity of which decreases when synthesis time increases. These peaks are the evidence of two slightly different environments of Si. Short-duration synthesis talcs show a minor contribution observed between -80 and -90 ppm, attributed to a Q^2 environment, which corresponds to talc precursor, the amorphous product which has the Mg/Si ratio of talc. Figure 10 shows the decomposition of these spectra. A ratio of the area of -97 ppm peak on -95 ppm peak is calculated based on

the decomposition. The trend shows that this ratio increases when hydrothermal treatment duration increases.

The FTIR spectra in the NIR region are given in Fig. 11. They were normalized to the maximum intensity value in the $4,000$ – $4,500$ cm^{-1} region, which spans the combination band region. The infrared spectra of synthetic talc samples exhibit two bands around $5,200$ and $7,150$ cm^{-1} due to water, which are not seen in the case of natural talc sample. The intensities of these peaks decrease with

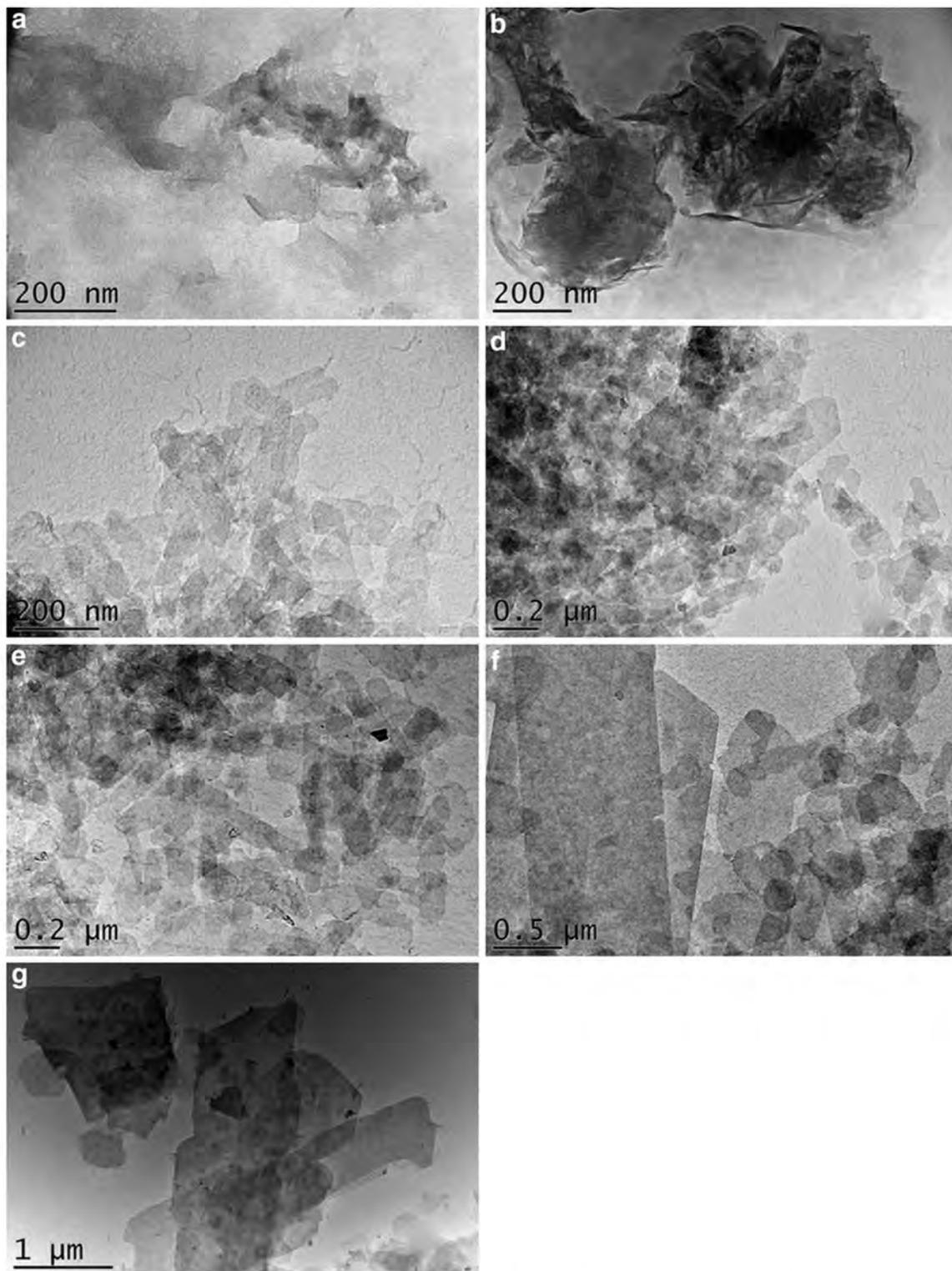


Fig. 5 TEM images of synthetic talc samples after 1 h (a), 2 h (b), 6 h (c), 18 h (d), 24 h (e), 10 days (f), and 60 days (g) of hydrothermal treatment

synthesis time. All synthetic talc spectra present a band at $7,185\text{ cm}^{-1}$, which increases when the duration of hydrothermal synthesis increases. This band is assigned to the

$2\text{ v Mg}_3\text{OH}$ group (Petit et al. 2004). Figure 12 shows the decomposition of the spectra in the region of the $7,185\text{ cm}^{-1}$ band. The area corresponding to the $7,185\text{ cm}^{-1}$ band

increases when hydrothermal treatment duration increases. The $7,185\text{ cm}^{-1}$ band shoulder is made of two peaks situated at $7,200$ and $7,230\text{ cm}^{-1}$. Their area decreases when the hydrothermal synthesis duration increases. For short synthesis time (between 1 and 6 h), the area ratio between $7,200$ and $7,230\text{ cm}^{-1}$ bands is constant and around 3.9 ± 0.6 .

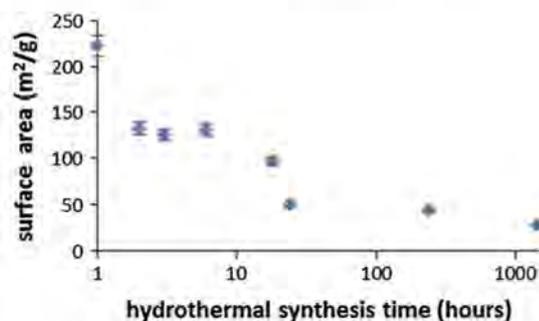


Fig. 6 Evolution of BET specific surface area of synthetic talc with synthesis time

Fig. 7 Thermogravimetric curves of synthetic talc samples compared with natural talc

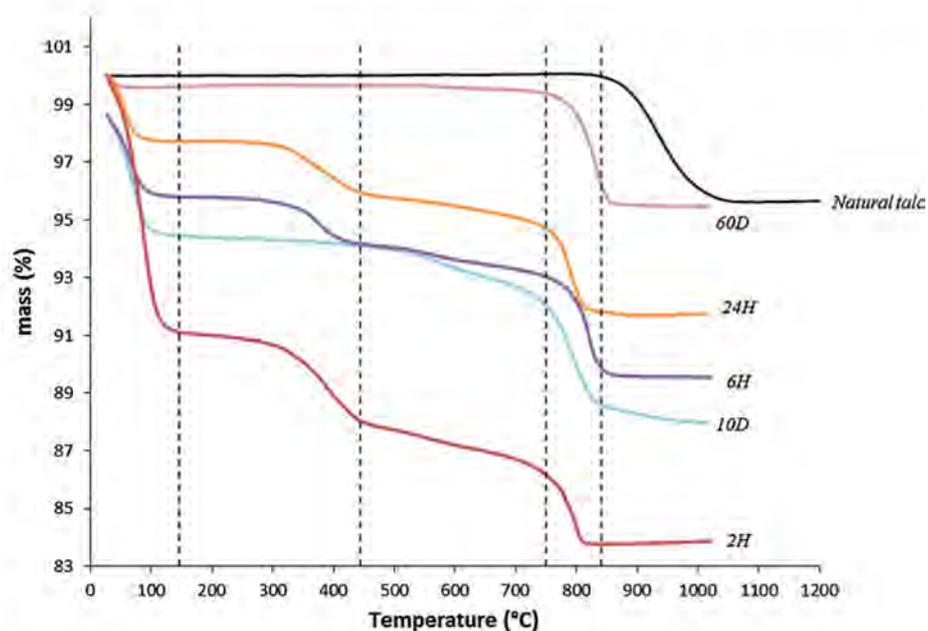


Table 1 Temperature and percentage of mass losses related to thermogravimetric analysis of synthetic talc samples

	1st mass loss		2nd mass loss		3rd mass loss		4th mass loss		Total %
	T (°C)	%							
2 H	90	8.9	410	3.0	550	1.7	800	2.4	16.0
6 H	69	2.8	371	1.6	550	1.2	819	3.4	9.0
24 H	57	2.3	383	1.9	450–750	1.2	788	3.0	8.4
10 D	67	4.2	150–450	0.4	450–750	2.1	791	3.8	10.5
60 D	32	0.4	–	–	450–750	0.2	832	3.9	4.5
Natural talc	–	–	–	–	–	–	950	4.75	4.75

Natural talc data are taken from Balek et al. (2008)

For intermediate synthesis duration (between 6 h and 10 days), it is high variable. For long hydrothermal treatment (60 days), it is equal to 8.5.

Discussion

Synthetic talc crystallinity and particle size evolution

The increase in intensity and the decrease in width of the 001 reflections with hydrothermal synthesis time corroborate the increase in crystal size coherency along the c^* axis. The increase in crystal size coherency along the (ab) plane shows the influence of hydrothermal synthesis time on the expansion of talc particles in the layer plane by coalescence. In NIR-FTIR, the increases in both area and intensity of the $7,185\text{ cm}^{-1}$ band, characteristic of $\nu(\text{O-H})$ in Mg_3OH group, result in an increase in symmetry of Mg_3OH environment around the hydroxyl group in synthetic talcs. These measures of increased crystallinity are supported by the increase in the

Fig. 8 Solid-state ^1H MAS-NMR spectra recorded on natural talc and synthetic talc samples

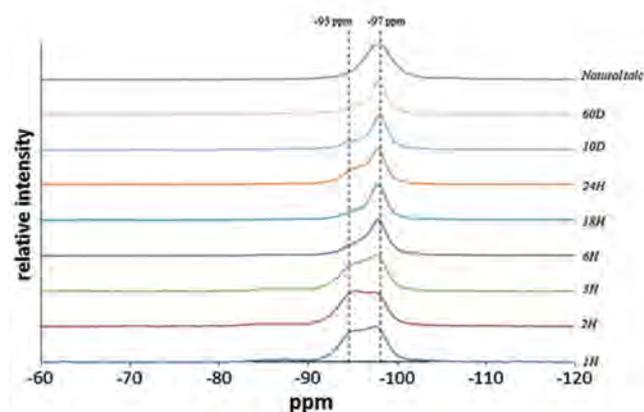
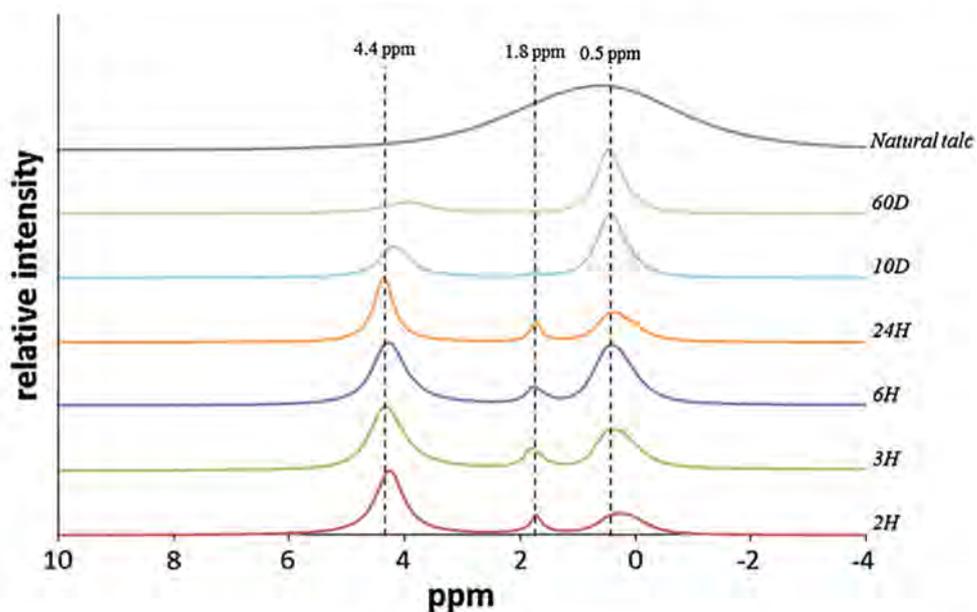


Fig. 9 Solid-state ^{29}Si MAS-NMR spectra recorded on natural talc and synthetic talc samples

area of the ^{29}Si MAS-NMR -97 ppm band in that shows clearly that synthetic talcs have more and more units with the expected silicon environment (Q^3 environment of natural talc) with increasing synthesis time.

Particle size measurements and TEM images show that particle size increases significantly with synthesis time (Figs. 4, 5). Nevertheless, whatever the synthesis duration, a significant proportion of fine particles is observed that results in wider particle size distribution with synthesis time. The nonlinear decrease in BET values, average measurements of the specific surface area, corroborates the heterogeneous growth of particle size with hydrothermal synthesis duration.

Influence of particle size on thermogravimetric analysis

The first mass degradation (20 – 150 °C) is due to the loss of physisorbed water (Table 1). As hydrothermal synthesis

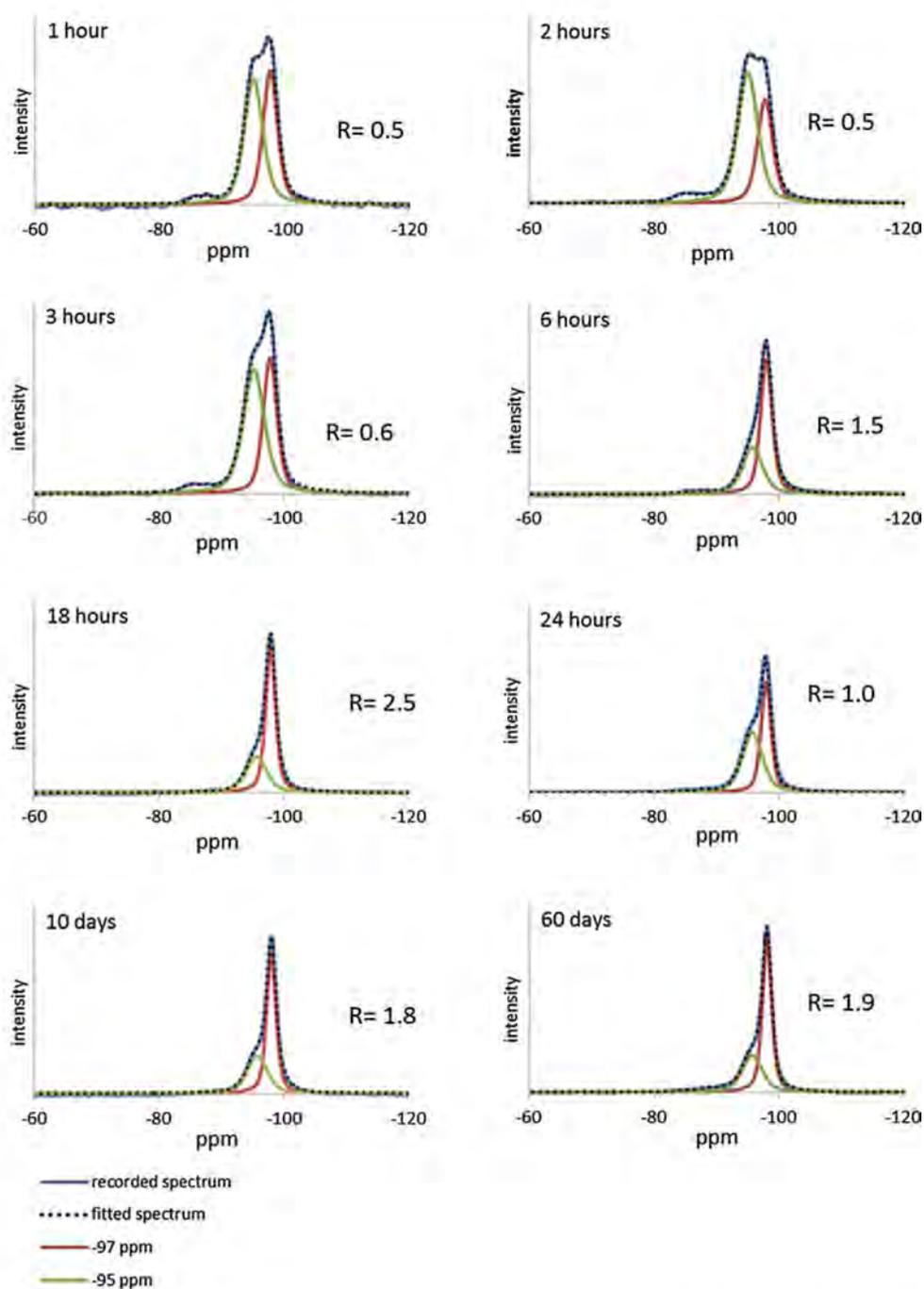
time increases, the particle sizes increase that causes a reduction in the number of available hydroxyl groups situated on particles edges. That is why synthetic talc becomes more hydrophobic with synthesis time.

The first synthetic talc process (Martin et al. 2006b, c, 2008a, b) led to a stevensite-talc interstratified product (Chabrol et al. 2010). Stevensite and talc have the same chemical composition but in stevensite, magnesium cations are present both in the interlayer space and in the octahedral sheet. In the case of this synthesized stevensite-talc interstratified product, the second mass loss (150 – 450 °C) was attributed to the loss of interlayered water (Chabrol et al. 2010). In the case of our new synthetic talc which is single-phased, well-crystallized, with no trace of precursor after 3 h of hydrothermal treatment, this attribution is obsolete. The temperature and the percentage of the second mass loss decrease with increase in particle size with synthesis duration (Table 1); therefore, we attribute this second step to the loss of silanols (Si-OH) and magnesium hydroxides (Mg-OH) on the sheet edges.

It has been independently shown that a decrease in particle sizes by grinding induces a shift in the temperature associated with talc dehydroxylation (Sanchez-Soto et al. 1997). For this reason, the third loss (450 – 750 °C) is assigned to the dehydroxylation of small particles, whereas the high temperature loss (750 – 850 °C) corresponds to the dehydroxylation of bigger particles and the formation of enstatite and silica. This explains why the third mass loss tends to decrease, whereas the fourth increases with the synthesis duration.

The dehydroxylation (around 800 °C) of talc made from the longest synthesis indicates a lower thermal stability compared to the natural talc in which dehydroxylation

Fig. 10 Decomposition of ^{29}Si MAS-NMR spectra of synthetic talc samples by pseudo-voigt peaks by Fityk software. R is the area ratio between the -97 and -95 ppm bands



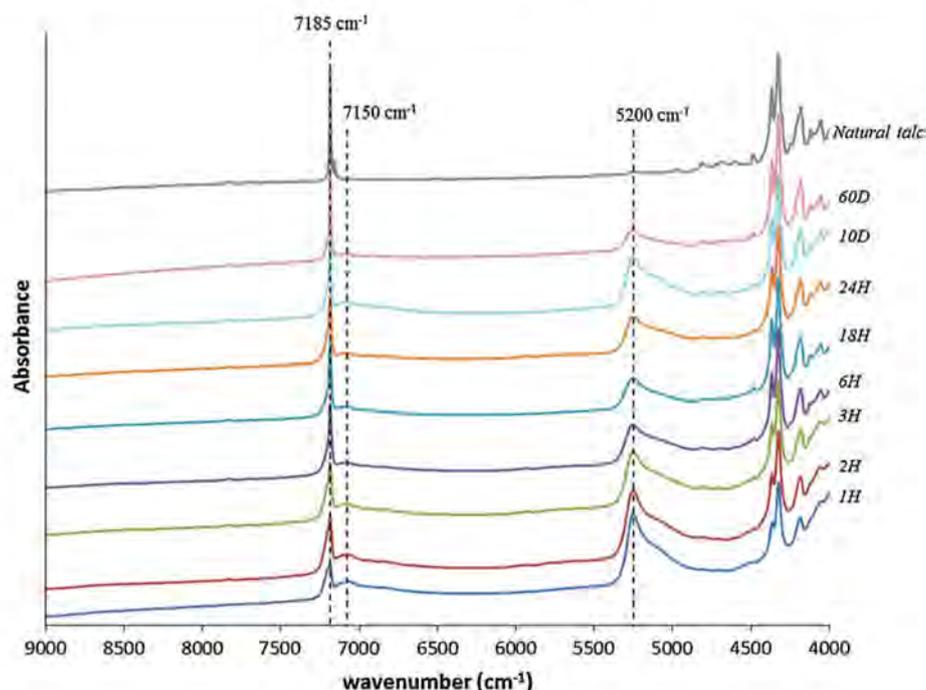
appears around $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Balek et al. 2008). The thermal stability difference is explained by thinner particles in the case of synthetic talcs.

Influence of particle size on spectroscopic signals

The ^1H MAS-NMR spectra of natural and synthetic talcs show a peak at 0.5 ppm that is assigned to the structural hydrogen atoms in a trioctahedral Mg environment, located on the hexagonal Si-ring (Alba et al. 2000; Martin et al.

2006a). Our synthetic talcs reveal the presence of two additional peaks in the ^1H MAS-NMR spectra (Fig. 8). The peak at 1.8 ppm corresponds to the presence of silanol groups (Bronnimann et al. 1987, 1988), similar to those seen by Chabrol et al. (2010) who observed this band in the $1.6\text{--}2.2\text{ ppm}$ region for former synthetic talc. Granulometric measurements and TEM images show that particle size increases with synthesis time. Nevertheless, contrary to natural talc, small particles are present in synthetic talc samples whatever the synthesis duration. The signal at

Fig. 11 FTIR spectra of natural talc sample and synthetic talc samples



1.8 ppm (Si–OH) is assigned mainly to fine particles since silanol groups are present only on particles edges. The signal around 4 ppm is ascribable to physisorbed water and so related also to particles edges. The increase in particle size and the simultaneous reduction in fine particles proportion explain the decrease of intensity of these bands with synthesis duration. While the broadening of the natural talc peak was previously attributed exclusively to cationic substitutions (Martin et al. 2006a), we suggest that sheet edges could have an effect on the peak shape. The difference observed between the spectra of natural talc and synthetic talcs (i.e., water in the latter) is consistent with our previous suggestion of a link between the hydrophobic character of natural talc and the size of its large particles which have not many reactive edges.

The ^{29}Si MAS-NMR spectrum of natural talc presents a single broad and asymmetrical peak at -97 ppm which corresponds to a Q^3 environment. Its broad shape was attributed by Martin et al. (2006a) to cationic substitutions. Lippmaa et al. (1980, 1981) demonstrated that the ^{29}Si chemical shift in solid silicates is strongly influenced by the degree of condensation (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 , and Q^4) of the silicon–oxygen tetrahedra and by the octahedral chemical environment of the silicon nucleus since each octahedron shares edges with six adjacent octahedrons and also shares oxygen atoms with four tetrahedron, two on each side of the octahedral sheet. The peak observed in synthetic talcs at -95 ppm is attributed to a modified silicon environment compared to the Q^3 environment of natural talc. Chabrol et al. (2010) attributed previously the peak at -95 ppm to stevensite, whose nearing neighbor silicon environment is

modified by vacancies in the octahedral sheet. Unlike the previous process, the lack of evidence for stevensite with our XRD data suggests that the -95 ppm peak is solely due to talc. Based on the ^1H NMR results that reveal sheet edges influence and the intensity evolution of -95 ppm peak with the average particle size, the resonance at -95 ppm is assigned to a silicon nucleus bonded to an O–Mg group in the octahedral sheet and to two O–Si groups and one OH group in the tetrahedral sheet. In other words, the ^{29}Si chemical shift is assigned to a Q^2 environment. In former synthetic talc, Chabrol et al. (2010), by comparison with laponite (Borsacchi et al. 2007; Herrera et al. 2004, 2005), used this edges geometry ($\text{Si}(\text{OMg})(\text{OSi})_2(\text{OH})$) to possibly explain bands situated at -85.2 and -87.5 ppm. Due to the composition of the octahedral sheet of the reference material (lithium occurrence and numerous vacancies), and due to our study, this result is controversial. Thus, the study of submicron synthetic talc particles shows the presence of a new synthetic talc environment at -95 ppm and characteristic of sheet edges. Area ratio of -97 and -95 ppm peaks allows evaluating the growth of talc particles when this latter is proportional to the synthesis time duration. Then, when the growth becomes heterogeneous, -97 ppm signal is pushed up by the presence of big particles, whereas -95 ppm signal depends mainly on the edges of small particles. As a consequence, the ratio enables an estimation of the quantity of fine particles in the samples. The slight -97 ppm peak asymmetry of natural talc could be explained by the presence of fine talc particles induced by grinding. This nanometric part cannot be detected by industrial granulometric method and could have important effects on natural talc application.

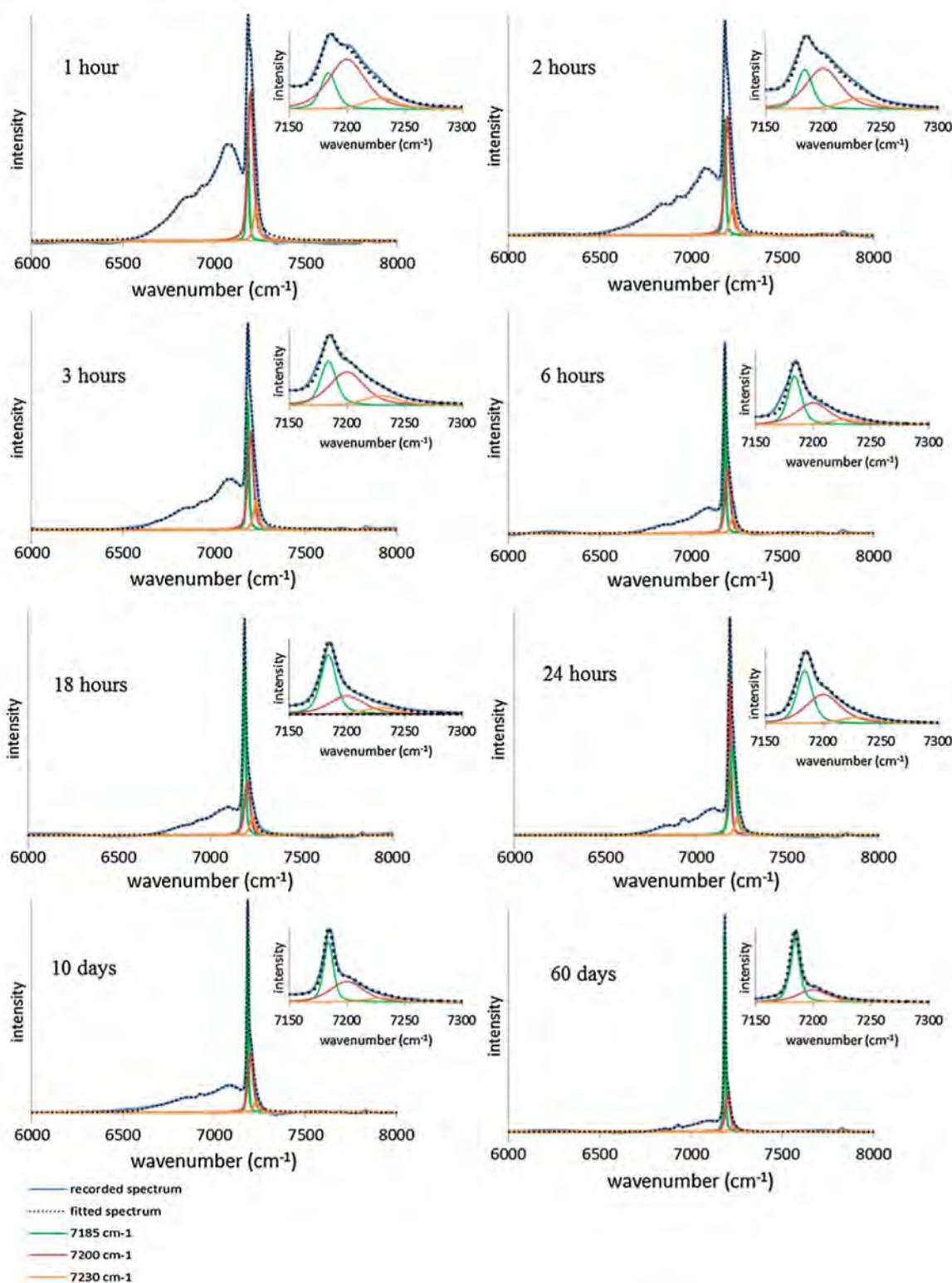


Fig. 12 Decomposition of FTIR spectra of synthetic talc samples by pseudo-voigt curves by Fityk software

The hydrophilic character of synthetic talc is also observed in NIR spectroscopy by broad peaks around 5,200 and 7,150 cm^{-1} . The intensity of these peaks decreases

with the synthesis duration, indicating that our synthetic product is less and less water adsorbent. These bands are not observed on natural talc spectrum because of its

hydrophobic character and thus they represent intrinsic bands of fine synthetic talcs. FTIR characterization in the middle infrared region of synthetic talc made with the first process (Chabrol et al. 2010; Lèbre 2007) shows that the peak characteristic of the Mg_3OH vibration is shouldered by another one, previously attributed to stevensite. The decomposition of the synthetic talc spectra highlights the presence of two peaks into the shoulder of the $7,185\text{ cm}^{-1}$ peak. The $7,200\text{ cm}^{-1}$ peak is attributed to the Si-OH vibration and the $7,230\text{ cm}^{-1}$ to the Mg-OH vibration on sheet edges. Growth of particles induces a reduction in relative quantity of sheet edges in comparison with the total surface of particles that explain the decrease in peaks areas. Nevertheless, for short synthesis time, a constant ratio is observed because of the homogeneity of particle size. For longer synthesis time, this ratio does not decrease linearly because of the heterogeneity of particles growth.

Conclusion

A new process for the synthesis of talc particles results in a single-phased and well-crystallized material that is made in a shorter hydrothermal duration. The greater the hydrothermal synthesis time is, the more talc particles grow simultaneously in the c^* direction and in the (ab) plane. After 6 h of hydrothermal treatment, particles growth becomes heterogeneous and, regardless of synthesis duration, fine particles are still observed.

Characterization of these new particles by ^1H MAS-NMR, ^{29}Si MAS-NMR, and FTIR reveals the influence of submicron size of particles on spectral signals. The hydrophilic character of synthetic talc is supported by ^1H MAS-NMR observations in which two new narrow and distinct peaks are assigned to silanol and water groups. Decomposition of ^{29}Si MAS-NMR showed that the -95 ppm peak depends on sheet edges and can be used to estimate the presence of fine particles in synthetic or natural talc samples. At last, decomposition of FTIR spectra in the NIR region enables greater accuracy by discerning peaks related to tetrahedral and octahedral edges. Studies are still in progress to clarify the influence of edges surface and to determine more precisely particles morphology.

Identification of fine particles signals could interest industrials who are always in search of new techniques to characterize their products. Moreover, due to its new properties offered by its particle size, synthetic talc is currently tested in various industrial applications.

Acknowledgments Support for this research was provided by ANR-09-MAPR-0017. The authors wish to sincerely thank those persons who volunteered their time to participate in this study. We thank Paul Schroeder and the anonymous second reviewer for their constructive comments.

References

- Abercrombie HJ, Skippen GB, Marshall DD (1987) F-OH substitution in natural tremolite, talc, and phlogopite. *Contrib Miner Petrol* 97:305–312
- Alba MD, Becerro AI, Castro MA, Perdigon AC (2000) High-resolution ^1H MAS-NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chem Commun* (1):37–38
- Balek V, Subrt J, Perez-Maqueda LA et al (2008) Thermal behavior of ground talc mineral. *J Min Metall Sect B Metall* 44:7–17
- Borsacchi S, Geppi M, Ricci L et al (2007) Interactions at the surface of organophilic-modified laponites: a multinuclear solid-state NMR study. *Langmuir* 23:3953–3960
- Brindley GW, Brown G (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London
- Bronnimann CE, Chuang IS, Hawkins BL, Maciel GE (1987) Dehydration of silica-aluminas monitored by high-resolution solid-state proton NMR. *J Am Chem Soc* 109:1562–1564
- Bronnimann CE, Zeigler RC, Maciel GE (1988) Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface. *J Am Chem Soc* 110:2023–2026
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319
- Chabrol K, Gressier M, Pebere N et al (2010) Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *J Mater Chem* 20:9695–9706
- Chidester AH (1962) Petrology and geochemistry of selected talc-bearing ultramafic rocks and adjacent country rocks in North-Central Vermont. *US Geol Surv* 345:1–205
- Decareau A, Mondesir H, Besson G (1989) Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talcs between $80\text{ }^\circ\text{C}$ and $240\text{ }^\circ\text{C}$. *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences Serie II* 308:301–306
- Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2012a) Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO2012085239 A1
- Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2012b) Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR2969594 A1
- Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2013a) Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO2013004979 A1
- Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P (2013b) Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR2977580 A1
- Fawcett JJ (1962) The aluminous content of talc. *Canergie Inst Wash* 62:139–140
- Fawcett JJ, Yoder HS (1966) Phase relationships in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Am Mineral* 51:353–380
- Ferrage E, Martin F, Boudet A et al (2002) Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *J Mater Sci* 37:1561–1573. doi:10.1023/A:1014929121367
- Ferrage E, Seine G, Gaillot AC et al (2006) Structure of the 001 talc surface as seen by atomic force microscopy comparison with X-ray and electron diffraction results. *Eur J Mineral* 18:483–491
- Hemley J, Montoya J, Christ C, Hostetler P (1977) Mineral equilibria in $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System. I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. *Am J Sci* 277:322–351
- Herrera NN, Letoffe JM, Putaux JL et al (2004) Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. *Langmuir* 20:1564–1571
- Herrera NN, Letoffe JM, Reymond JP, Bourgeat-Lami E (2005) Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxy silanes. *J Mater Chem* 15:863–871

- Lèbre C (2004) Elaboration de talc “nanométrique” par synthèse hydrothermale et synthèse sol–gel. Master thesis. Paul Sabatier University, Toulouse, France
- Lèbre C (2007) Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l’amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). Doctoral thesis. Paul Sabatier University
- Lippmaa E, Maegi M, Samoson A et al (1980) Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *J Am Chem Soc* 102:4889–4893. doi:10.1021/ja00535a008
- Lippmaa E, Mägi M, Samoson A et al (1981) Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy. *J Am Chem Soc* 103:4992–4996
- Martin F, Ildefonse P, Hazemann JL et al (1996) Random distribution of Ge and Si in synthetic talc: an EXAFS and FTIR study. *Eur J Mineral* 8:289–299
- Martin F, Micoud P, Delmotte L et al (1999) The structural formula of talc from the Trimouns Deposit, Pyrenees, France. *Can Mineral* 37:997–1006
- Martin F, Micoud P, Lèbre C, et al (2002) Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant constitué par une matrice métallique et du talc. FR2848219
- Martin F, Micoud P, Lèbre C et al (2004) Composite material useful as a self-lubricating coating consisting of a metal matrix and talc. WO2004063428 A3
- Martin F, Ferrage E, Petit S et al (2006a) Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *Eur J Mineral* 18:641–651
- Martin F, Ferret J, Lèbre C, et al (2006b) Procédé de préparation d’une composition de talc synthétique à partir d’une composition de kéroélite. FR2903682
- Martin F, Ferret J, Petit S, et al (2006c) Procédé de préparation de compositions talqueuses comprenant des particules minérales silico/germano-métallique synthétiques. FR2903680
- Martin F, Ferret J, Lèbre C et al (2008a) Method for preparing a synthetic talc composition from a kéroélite composition. WO2008009801 A3
- Martin F, Ferret J, Petit S et al (2008b) Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal. WO2008009799 A3
- Mc Kie D (1959) Yoderite, a new hydrous magnesium iron aluminosilicate from Mauha Hill, Tanganyika. *Mineral Mag* 32:282–307
- Moine B, Gavaille B, Thiebaut J (1962) Geochemistry of the metasomatic alteration that produced the Trimouns talc and chlorite deposit (Luzenac, Pyrénées, France). I. Mobility of the components and metasomatic zoning. *Bulletin De Mineralogie* 105:62–75
- Noack Y, Decarreau A, Manceau A (1986) Spectroscopic and oxygen isotopic evidence for low and high-temperature origin of talc. *Bulletin De Mineralogie* 109:253–263
- Petit S, Martin F, Wiewiora A et al (2004) Crystal-chemistry of talc: a near infrared (NIR) spectroscopy study. *Am Mineral* 89:319–326
- Sanchez-Soto PJ, Wiewióra A, Avilés MA et al (1997) Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. *Appl Clay Sci* 12:297–312. doi:10.1016/S0169-1317(97)00013-6
- Stemple IS, Brindley GW (1960) A structural study of talc and talc–tremolite relations. *J Am Ceram Soc* 43:34–42. doi:10.1111/j.1151-2916.1960.tb09149.x
- Stubičan V, Roy R (1961) A new approach to assignment of infra-red absorption bands in layer-structure silicates. *Z Kristallogr* 115:200–214
- Wilkins RWT, Ito J (1967) Infrared spectra of some synthetic talcs. *Am Mineral* 52:1649–1661
- Wojdyr M (2010) Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J Appl Crystallogr* 43:1126–1128. doi:10.1107/S0021889810030499
- Yoder HS (1952) The MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O system and the related metamorphic facies. *Am J Sci, Bowen volume*, pp 569–627

2.3 Erratum

Une erreur s'est glissée dans cet article dans la partie relative aux résultats. Ci-dessous, le texte de l'article corrigé:

"Figure 3 shows the crystal size coherency, estimated from the Debye–Scherrer relation (Brindley and Brown 1980), that indicates the number of stacked layers without any defects in the c^* direction or the expansion of talc particles in the (ab) plane. The crystal size coherency in the c^* direction was calculated on the 001 and 003 line, whereas in the (ab) plane, it was estimated from the 060–330 reflection. The crystal size coherency increases in both directions linearly with synthesis duration from 100 to 400 Å in the c^* direction and from 230 to 410 Å in the (ab) plane. The trend-line slopes show that the growth is faster in the c^* direction than in the (ab) plane. The crystal size coherency of 60D-talc in the c^* direction represents half the value of that obtained with the natural talc of reference."

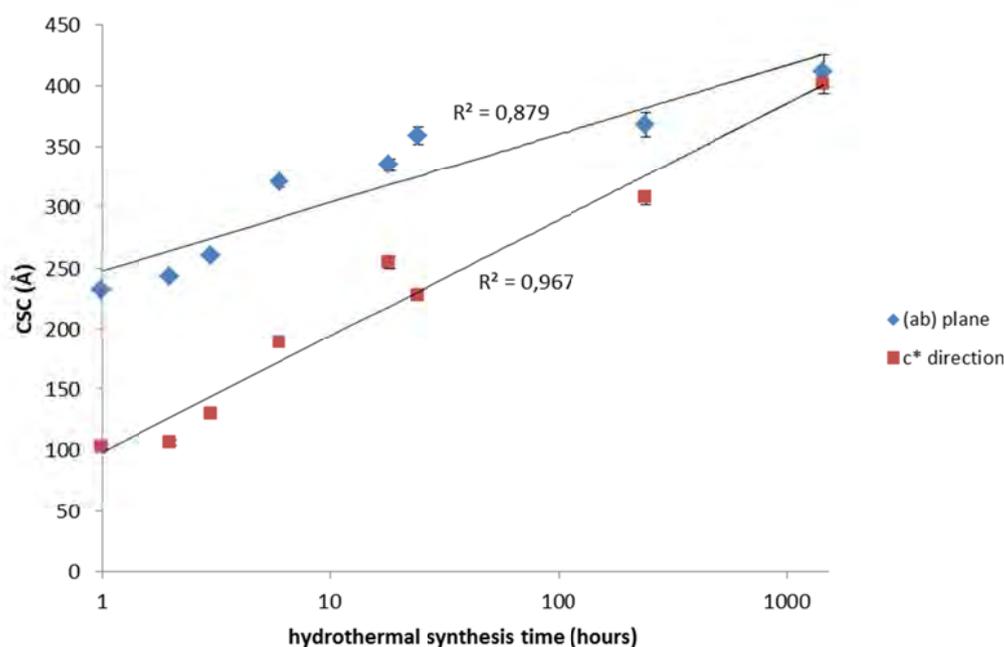


Fig. 3 Evolution of crystal size coherency (CSC) estimated from the Debye–Scherrer relation in the c^* direction (square) and in the (ab) plane (diamond) with synthesis duration

2.4 Analyses complémentaires

2.4.1 Diffraction des rayons X haute température

Un échantillon de talc synthétique P3 synthétisé pendant 6 heures à 300°C et 85 bars (6H) a subi une montée progressive en température (5°C.min⁻¹) et a été analysé par diffraction des rayons X (Fig. 4). Cette analyse apporte des informations sur la stabilité thermique de l'échantillon et complète ainsi les analyses thermogravimétriques mentionnées dans Dumas et al. (2013c). Jusqu'à 600°C, seules les

raies caractéristiques du talc sont visibles (001, 002, 02 ℓ -11 ℓ , 003 et 06 ℓ -33 ℓ). A 700°C, les premiers changements apparaissent: les raies de diffraction du talc sont toujours présentes mais leurs intensités sont moindres et de nouvelles raies de diffraction sont détectables. Celles-ci sont caractéristiques de l'enstatite. Puis, à partir de 800°C, les raies de diffraction du talc disparaissent. Avec l'augmentation progressive de la température, les raies caractéristiques de l'enstatite s'affinent, traduisant une meilleure cristallinité de ce minéral néoformé.

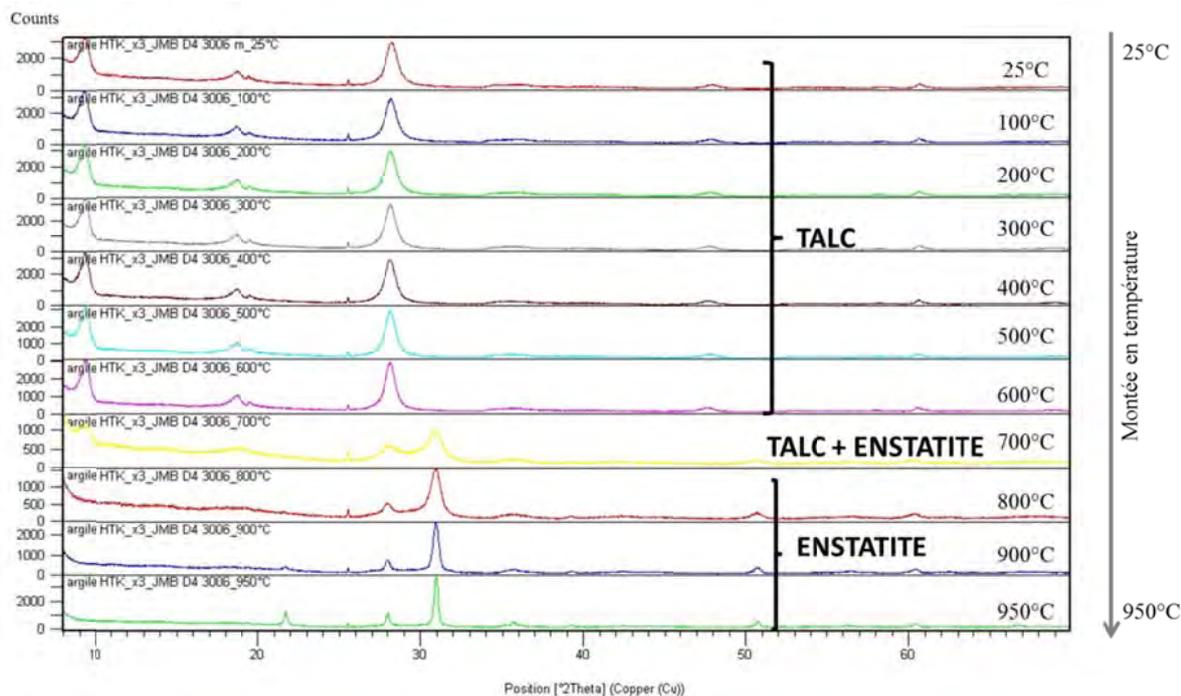


Figure 4 Diffractogrammes de rayons X d'un talc synthétique (P3 à 300°C et 85 bars pendant 6 heures) enregistrés à des températures variant de 25°C à 950°C

En ATG, une perte de masse a été identifiée entre 450°C et 750°C et a été attribuée à l'étape de déshydroxylation des particules de talc (Dumas et al., 2013c, Fig. 7). Celle-ci est progressive car elle est fonction de la taille des particules: les petites particules sont ainsi déshydroxylées à des températures plus basses que des particules plus développées dans le plan (ab). Ces particules déshydroxylées à basse température sont donc susceptibles de se transformer en enstatite à plus faibles températures. C'est pourquoi dès 700°C, les raies de diffraction de l'enstatite sont présentes sur le diffractogramme. A cette température, les raies de diffraction du talc sont moins intenses et plus larges, ce qui traduit une destruction progressive de la structure du talc. A 800°C, il n'y a plus de trace de talc sur les diffractogrammes, ce qui corrobore les résultats thermogravimétriques, où la transformation du talc en enstatite a été observée entre 750°C et 850°C. Ainsi, les résultats diffractométriques à haute température du talc synthétique sont en adéquation avec les résultats thermogravimétriques exploités précédemment.

Des diffractogrammes ont aussi été enregistrés lors de la descente en température et n'ont révélés aucun changement minéralogique.

2.4.2 Microdiffraction

Ces clichés de microdiffraction (Fig. 5) complètent les caractérisations structurales faites dans Dumas et al. (2013c) en apportant des informations à l'échelle du cristal. Ils montrent une structuration progressive des échantillons de talc synthétique en fonction de la durée de synthèse. Pour des temps de synthèse courts (Fig. 5a et 5b), seuls sont visibles des anneaux lumineux, preuve d'un empilement turbostratique. Après 6 heures de synthèse (Fig. 5c), les anneaux se différencient en taches lumineuses, traduisant un empilement un peu plus ordonné. Après 10 jours de synthèse (Fig. 5d), les taches lumineuses laissent apparaître les nœuds des plans (hk0), arrangés selon une figure pseudo-hexagonale. Une indexation a été réalisée à partir du cliché de microdiffraction de l'échantillon synthétisé en 60 jours (Fig. 5e). Les paramètres de maille ont alors pu être calculés et sont légèrement inférieurs à ceux du talc naturel (cf. Chapitre 1, Table 2): $a = 5,1 \text{ \AA}$ et $b = 8,9 \text{ \AA}$.

2.4.3 RMN 2D

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des données de RMN, un spectre RMN 2D ^1H - ^1H a été enregistré en utilisant la séquence BABA (Back to Back). L'intérêt de cette séquence est de voir quelles sont les corrélations et auto-corrélations entre les différents protons de la structure. Le résultat montre une corrélation entre espèces si la proximité spatiale entre protons est de l'ordre de 5 à 6 \AA . Pour l'échantillon obtenu après 6 heures de synthèse, il y a une corrélation très marquée pour les protons des groupements silanols (résonance à 1,8 ppm) indiquant que les protons sont très proches (protons géminés ou proches voisins), de même, il y a une interaction très forte entre les molécules d'eau. L'arrangement en bordures de particules des molécules d'eau explique ainsi l'importante perte d'eau physisorbée enregistrée en ATG. En ce qui concerne la composante à 0,5 ppm, il y a également une corrélation marquée. Pour aller plus loin dans l'interprétation, et notamment dans la proximité entre les groupements silanols, un enregistrement de spectre HETCOR ^{29}Si de ce même échantillon devrait être réalisé.

2.5 Conclusion

Il faut retenir de l'ensemble de ces analyses que:

- la taille des particules de talc synthétique augmente avec la durée de synthèse;
- cette croissance est hétérogène puisque, même pour de longs temps de synthèse, des particules de l'ordre de 200 nm sont détectables en quantités non-négligeables;
- le talc synthétique a une stabilité thermique inférieure à celle du talc naturel; la déshydroxylation du talc synthétique est progressive à cause de sa distribution de taille des particules;

- o de nouveaux signaux spectroscopiques ont été identifiés en RMN ^1H , RMN ^{29}Si et FTIR; tous sont liés à la petitesse des particules de talc synthétique et témoignent des environnements de bordure de particules.

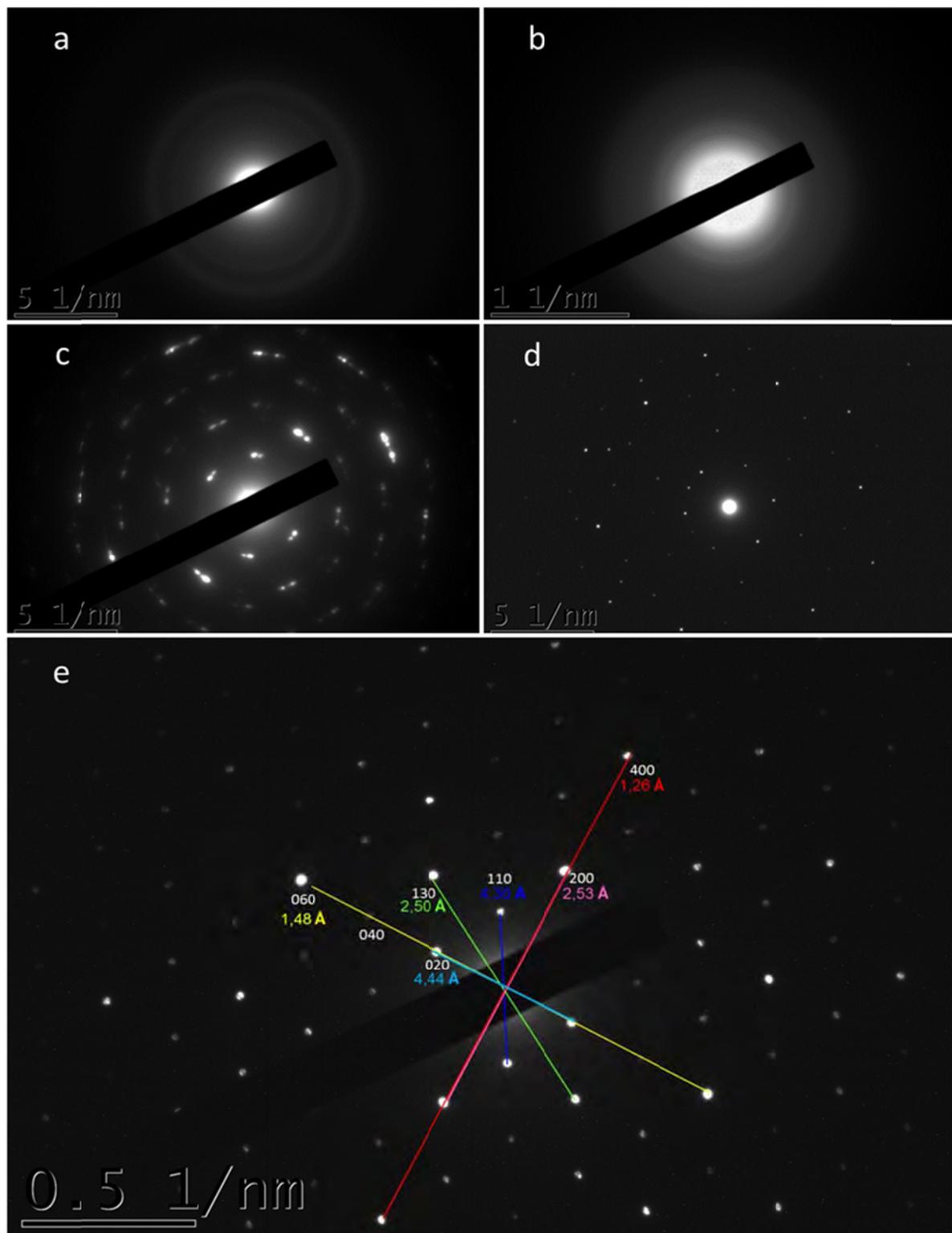


Figure 5 Clichés de microdiffraction de talcs synthétiques obtenus en (a) 1 heure, (b) 2 heures, (c) 6 heures, (d) 10 jours et (e) 60 jours de traitement hydrothermal

3 Morphologie des particules

Le talc, comme certains des phyllosilicates, est considéré comme un matériau "chimiquement" hétérogène possédant deux types de surface ayant des caractéristiques chimiques différentes: les surfaces basales hydrophobes et les surfaces latérales (bordures) hydrophiles (Fig. 6).

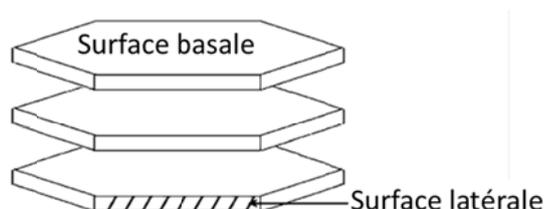


Figure 6 Schéma de l'empilement de feuillets phyllosilicatés (d'après Sayed Hassan et al., 2006)

Dans la suite du texte, on désignera par domaine cohérent le nombre de feuillets TOT (Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre) empilés selon l'axe c^* sans défaut majeur et par le terme de cristal les domaines cohérents et les feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe c^* : empilement translaté et turbostratique (Fig. 7). La particule est, quant à elle, le niveau d'organisation des cristaux liés entre eux par des forces de surface (liaison de Van der Waals). Les particules ne peuvent être séparées ni par traitement chimique ni par traitement physique. Enfin, l'agrégat est l'unité d'organisation des particules par accollement et/ou assemblage multidirectionnel. Contrairement aux particules, ceux-ci peuvent être détruits par traitement chimique ou physique (Hubert, 2008).

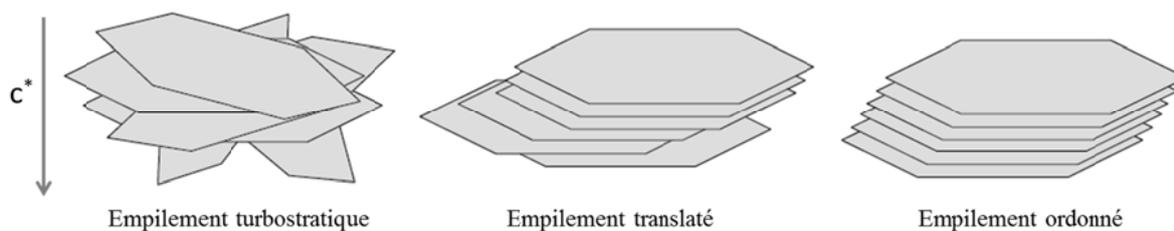


Figure 7 Les différents modes d'empilement des feuillets composant le cristal

La morphologie des particules, *sensus stricto*, impose, en partie, le domaine d'application visé. La forme des particules est un des indices de qualité du talc, en plus de la minéralogie ou de la pureté. Dans le milieu industriel, les talcs sont usuellement qualifiés de *macrocrystallins* si les particules sont longues (plus grand diamètre supérieur à 15 μm) et bien empilés (Fig. 8) ou de *microcrystallins* si les particules sont petites. Le facteur de forme est l'indice qualifiant le rapport particulaire de la surface basale sur la surface latérale. Ainsi, les talcs *macrocrystallins* possèdent un facteur de forme élevé contrairement aux talcs microcrystallins définis par un faible ratio.

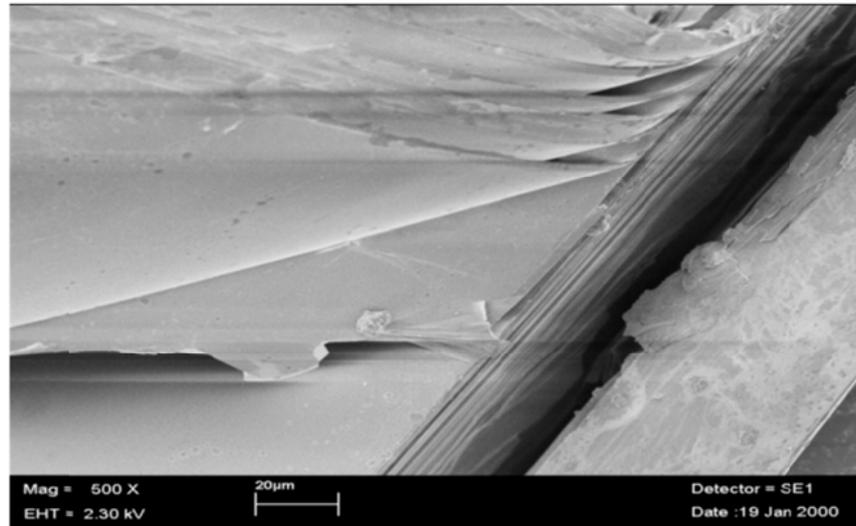


Figure 8 Image MEB-FEG d'une particule de talc *macrocrystallin*

Le talc synthétique se distingue du talc naturel par des particules ayant des tailles plus petites, inférieures au micron et par conséquent un nombre accru de surfaces latérales hydrophiles par rapport aux surfaces basales. L'augmentation de la durée de traitement hydrothermal du talc synthétique permet de faire croître les particules dans le plan (ab) (Dumas et al.2013), ce qui tend à réduire le caractère hydrophile du talc synthétique par une augmentation des surfaces basales par rapport aux surfaces latérales. Or, la petitesse des particules et leur hydrophilie sont les principales valeurs ajoutées du talc synthétique. Dès lors, une étude morphologique précise s'avérait nécessaire. Pour ce faire, la série de talcs synthétiques issus de P3 a été analysée par diverses techniques (microscopie, absorption, granulométrie et diffraction des rayons X) dans le but de caractériser avec précision la géométrie des particules de talc synthétique. Comme dans Dumas et al (2013c), les échantillons seront nommés xH ou xD, avec x la durée de synthèse en heures (H) ou en jour (D pour *day*).

3.1 Evaluation du facteur de forme

3.1.1 Approche qualitative par MEB-FEG et AFM

Les clichés MEB-FEG permettent d'apprécier l'évolution surfacique des particules avec l'augmentation de la durée de synthèse (Fig. 9). Les particules semblent croître par coalescence dans le plan (ab) d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres.

Les clichés AFM permettent, quant à eux, d'apprécier la topographie de surface des échantillons de talc synthétisés (Fig. 10 et Fig. 11). Après une heure de synthèse (Fig. 10a), des agglomérats de minuscules particules sont observables. Les plus petits agglomérats isolés et visibles sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres. La taille de ces agglomérats est en concordance avec le diamètre hydrodynamique moyen de 110 nm observé en granulométrie (Fig. 1). L'image MET de ce talc obtenu

en 1 heure (Fig. 1) montre des particules de quelques nanomètres d'épaisseur (plans atomiques visibles) corroborant ainsi la nature des particules composant les agglomérats observés en AFM.

Après 10 et 60 jours de synthèse (Fig. 10b et Fig. 10c), une hétérogénéité de la taille des particules est visible: des amas de grandes particules polygonales supérieures à 500 nm sont observables et sont couplés à des particules nanométriques dont la taille est inférieure à 200 nm. L'hétérogénéité de taille de particules observée en AFM confirme les observations faites en MET et en granulométrie (Fig. 1). Au-delà de 6 heures de synthèse, deux populations de taille de particules apparaissent, ce qui se traduit par de larges distributions de tailles (Fig. 1) variant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres.

La Figure 11 présente la représentation 3D de la surface des échantillons synthétisés en 6 heures (Fig. 11a) et 60 jours (Fig. 11b). La représentation 3D de la topographie de l'échantillon obtenu en 6 heures (Fig. 11a) indique la présence d'amas de particules dont les plus longues dimensions de particules isolées sont estimées à 244 nm et 148 nm. L'image 3D de l'échantillon synthétisé en 60 jours montre la topographie d'une surface contenant uniquement des petites particules de taille comprise entre 100 et 250 nm. Ces observations de tailles de particules sont en adéquation avec les résultats MET et granulométrique. En effet, après 6 heures de synthèse, des particules polygonales bien définies de l'ordre de 200 nm étaient observés en MET et, l'analyse granulométrique indiquait une taille moyenne des particules centrée autour de 150 nm (Fig. 1). Quant à l'échantillon de 60 jours, l'AFM permet de caractériser davantage les tailles des petites particules dans l'échantillon, qui étaient détectables en MET et en analyse granulométrique.

De façon complémentaire, l'imagerie AFM apporte les premières informations sur l'épaisseur particulaire. Quelle que soit la durée de synthèse, l'épaisseur des particules semble être constante dans un échantillon donné. Celle-ci a été estimée entre 9 et 10 nm au bout de 6 heures de synthèse et entre 15 et 17 nm au bout de 60 jours de synthèse. Bien que les tailles de particules soient hétérogènes après 60 jours de synthèse, l'imagerie MEB montre une épaisseur constante des particules quelles que soient les tailles de ces dernières (Fig. 12). Cette observation vient confirmer les résultats AFM.

Ainsi, à partir des données issues de la Figure 11, des valeurs de facteur de forme peuvent être calculées. Pour l'échantillon obtenu en 6 heures, celles-ci s'échelonnent entre 15 et 25 alors que pour les petites particules de l'échantillon obtenu en 60 jours, ces valeurs varient entre 8,5 et 15.

Pour résumer, les observations en microscopie électronique et en AFM confirment d'une part la croissance à deux vitesses des particules après 6 heures de synthèse et valident les observations de taille de particules dans le plan (ab) faites précédemment (Dumas et al., 2013c). Ces techniques apportent les premières informations sur l'épaisseur des particules: dans un échantillon donné, l'épaisseur des particules semble être relativement constante quelle que soit la durée de traitement hydrothermal. Cependant, ces données relèvent davantage du qualitatif et ne permettent donc pas d'estimer avec précision le facteur de forme.

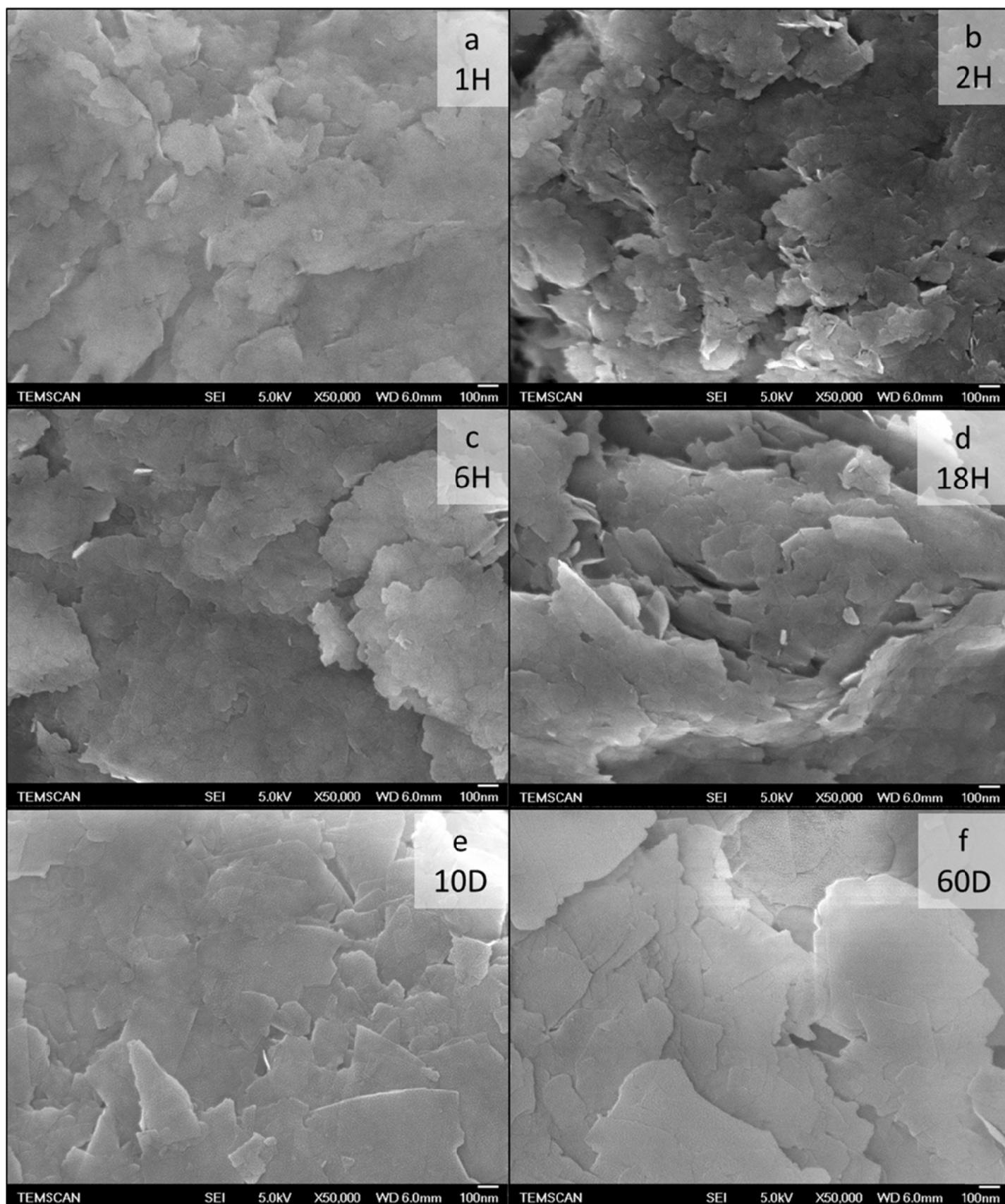


Figure 9 Images MEB-FEG de la série de talcs P3 après (a) 1 heure, (b) 2 heures, (c) 6 heures, (d) 18 heures, (e) 10 jours et (f) 60 jours de synthèse

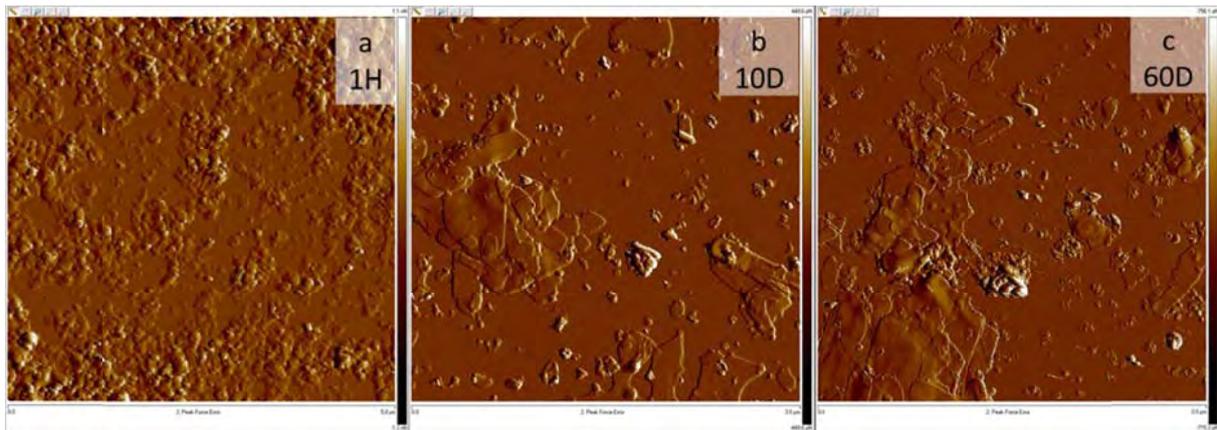


Figure 10 Clichés AFM de talcs synthétiques dont le traitement hydrothermal a duré (a) 1 heure, (b) 10 jours et (c) 60 jours

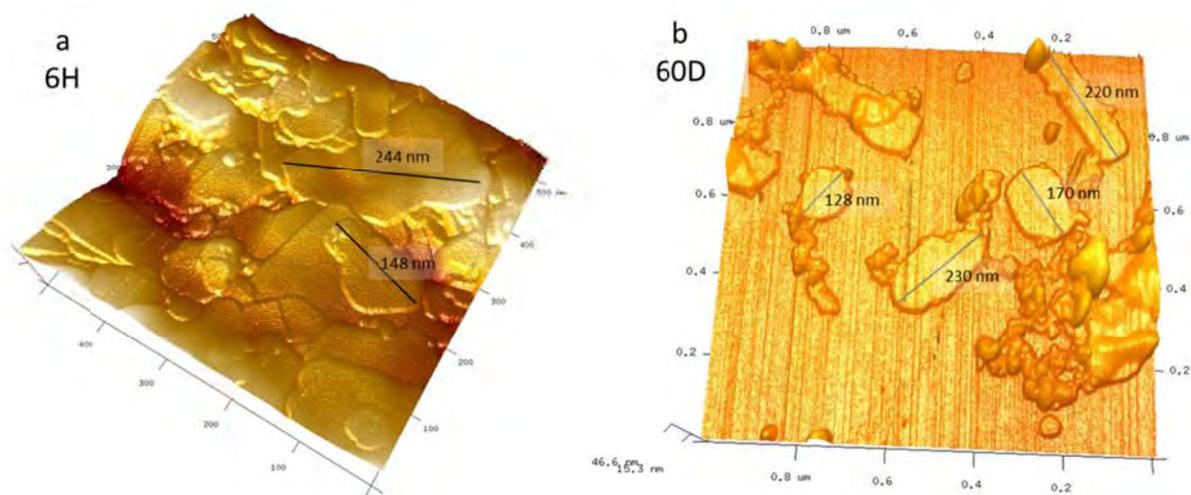


Figure 11 Modélisation 3D de la surface de talcs synthétisés en (a) 6 heures et (b) 60 jours

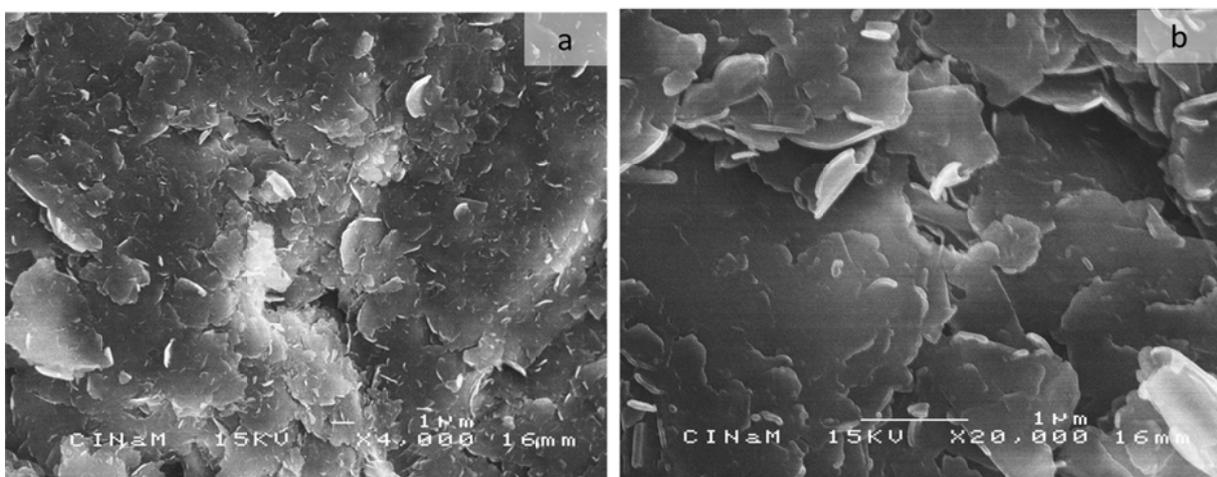


Figure 12 Images MEB-FEG du talc synthétisé pendant 60 jours à différents grossissements: (a) x 4000, (b) x 20 000

3.1.2 Approche quantitative par adsorption d'argon basse pression

Dans le but de quantifier le facteur de forme des particules de talc synthétique, des mesures d'adsorption d'argon à 77K ont été réalisées dans le domaine des faibles pressions relatives afin d'évaluer uniquement l'adsorption de la première couche de gaz à la surface du talc synthétique (Villieras et al., 2002). La volumétrie de quasi-équilibre très basse pression permet d'acquérir un très grand nombre de points expérimentaux dans le domaine d'adsorption de la première couche (Michot et al., 1990; Villieras et al., 1992; Villieras et al., 1997). Ainsi, il est possible de traiter la quantité adsorbée comme une fonction continue de la pression relative et donc de déduire la dérivée expérimentale de l'isotherme par rapport au logarithme de la pression (Villieras et al., 1992; Villieras et al., 1997). L'analyse des isothermes par modélisation via la méthode DIS *-Derivative Isotherm Simulation-* (Villieras et al., 1997) permet de distinguer l'adsorption sur les faces basales et latérales. Les isothermes de phyllosilicates présentent généralement la même forme avec un pic de faible énergie, correspondant à l'adsorption sur les faces basales, et un épaulement à moyenne pression, correspondant aux faces latérales (Villieras et al., 1992; Villieras et al., 1997).

Les isothermes obtenus pour la série P3 entre 1 heure et 60 jours ont été décomposés par l'utilisation de la méthode DIS (Fig. 13). Les paramètres utilisés pour la décomposition de chacun de ces isothermes sont indexés dans la Table 1. Quelle que soit la durée de synthèse, la forme de l'isotherme est similaire à celle observée pour d'autres phyllosilicates (Villieras et al., 2002) avec un pic principal situé autour de $\ln P/P_0 = -4,4$ correspondant aux faces basales et un épaulement situé autour de $\ln P/P_0 = -7,0$ attribué aux faces latérales.

		1 heure	2 heures	3 heures	6 heures	18 heures	1 jours	10 jours	60 jours
Domaine 1	$\ln (P/P_0)$	-2,31	-2,19	-2,31	-2,01	-2,13	-1,86	-1,98	-1,95
	V_m (cm ³ /g)	20,85	17,22	18,33	15,38	8,82	11,57	5,36	2,44
	w/KT	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	TSA (m ² /g)	77,4	63,9	68	57,1	32,7	42,9	19,9	9,1
Domaine 2	$\ln (P/P_0)$	-4,41	-4,44	-4,47	-4,38	-4,23	-4,38	-4,44	-4,38
	V_m (cm ³ /g)	24,19	18,10	17,56	12,44	12,18	5,31	5,94	4,21
	w/KT	1,1	1,0	0,9	1,1	1,1	1,4	1,2	1,2
	TSA (m ² /g)	89,7	67,2	65,2	46,2	45,2	19,7	22	15,6
Domaine 3	$\ln (P/P_0)$	-6,90	-6,75	-7,05	-6,97	-7,08	-6,84	-7,47	-6,81
	V_m (cm ³ /g)	12,61	4,98	3,55	1,77	2,73	0,85	0,63	0,90
	w/KT	0,3	0,3	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
	TSA (m ² /g)	46,8	18,5	13,2	6,5	10,1	3,1	2,3	3,4
Domaine 4	$\ln (P/P_0)$	-10,90	-10,08	-10,50	-9,81	-11,49	-10,29	-11,50	-10,68
	V_m (cm ³ /g)	3,27	1,23	0,68	0,48	0,69	0,16	0,08	0,23
	w/KT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	TSA (m ² /g)	12,1	4,6	2,5	1,8	2,6	0,6	0,3	0,9

Table 1 Paramètres utilisés pour la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon basse pression

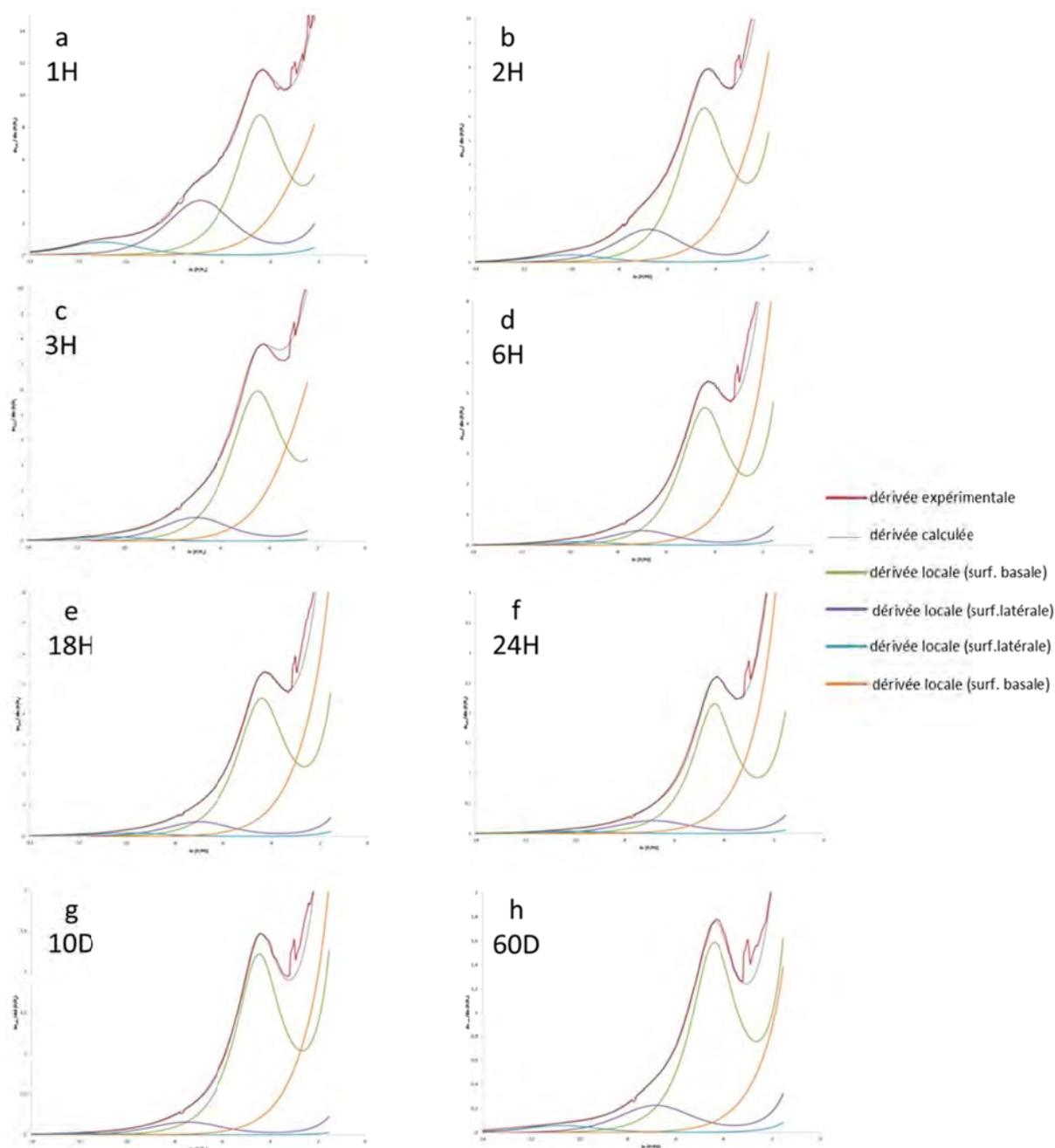


Figure 13 Décomposition des isothermes d'adsorption d'argon basse pression de talcs P3 obtenus après (a) 1 heure, (b) 2 heures, (c) 3 heures, (d) 6 heures, (e) 18 heures, (f) 24 heures, (g) 10 jours, et (h) 60 jours de synthèse, par l'utilisation de la méthode DIS

Cette décomposition permet d'apprécier l'évolution de la surface basale et de la surface latérale avec l'augmentation de la durée de traitement hydrothermal (Fig. 14). Le pourcentage de surfaces basales est toujours majoritaire, cela quel que soit le temps de synthèse. Schématiquement, les surfaces basales augmentent avec la durée de synthèse alors que les surfaces latérales diminuent. Cette tendance est particulièrement appréciable pour des temps de synthèse courts c'est-à-dire entre 1 heure et 6 heures, lorsque la distribution de taille des particules est homogène. Au-delà de 6 heures de traitement hydrothermal, les analyses granulométriques et MET ont montré la présence de deux populations de

tailles de particules et, de ce fait la quantification de l'hétérogénéité de surface est plus complexe (effet de moyenne).

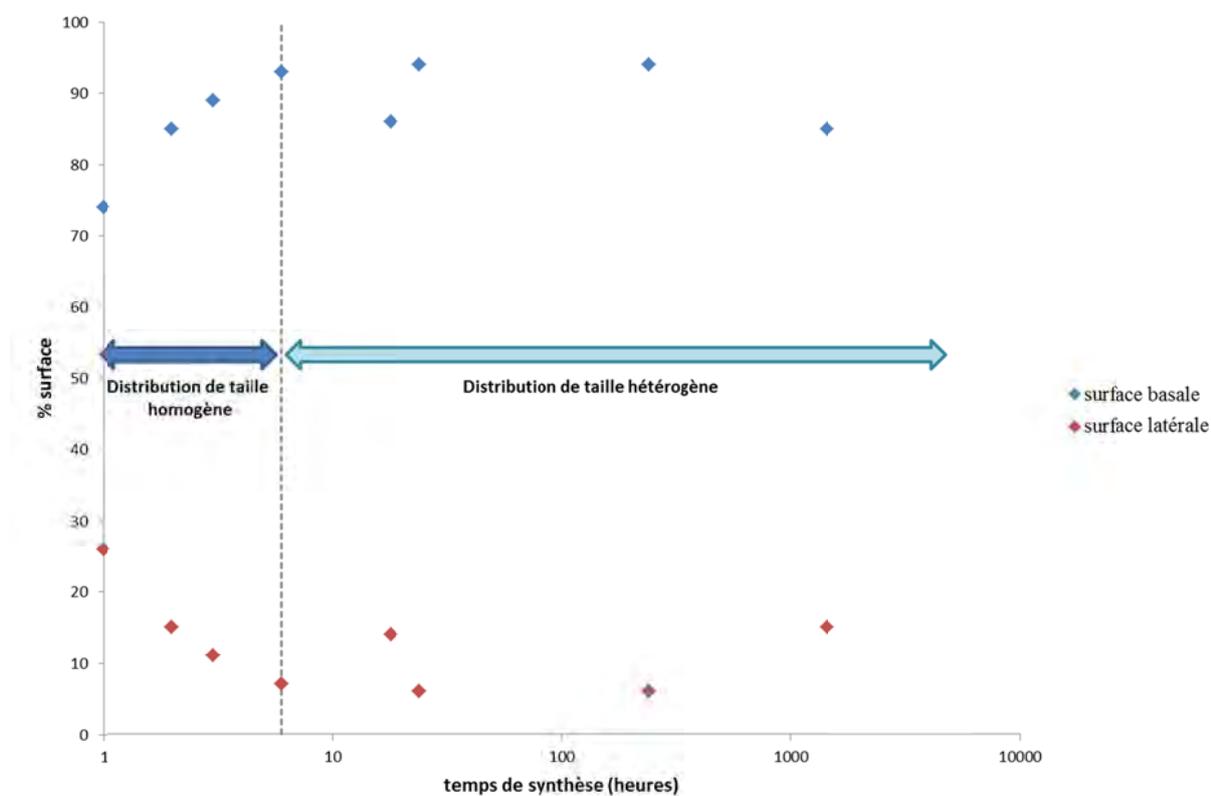


Figure 14 Evolution de la quantité de surfaces basales et latérales des talcs synthétiques avec l'augmentation de la durée de synthèse

L'épaisseur et la longueur des particules de talc synthétique peuvent être estimées en considérant d'une part des particules de talc monodisperse et d'autre part en assimilant la forme des particules de talc à un cube (Tournassat et al., 2003). Dans ces conditions, l'aire des surfaces basales (S_b) et latérales (S_l) permettent de déduire l'épaisseur (e) et la longueur des particules, selon les relations suivantes: $e = \frac{2}{\rho \cdot S_b}$ et $l = \frac{4}{\rho \cdot S_l}$. La Table 2 expose les résultats ainsi trouvés.

	1 heure	2 heures	3 heures	6 heures	18 heures	1 jour	10 jours	60 jours
épaisseur (nm)	4	6	6	7	10	12	18	30
largeur (nm)	25	64	94	178	117	395	559	350
Facteur de Forme	6	11	17	25				

Table 2 Epaisseur et largeur estimées des particules de talc synthétique

L'estimation de la largeur et de l'épaisseur des particules de talc montre que pendant les premières heures de traitement hydrothermal, les particules se développent principalement dans le plan (ab). Pour des temps de synthèse très courts, les largeurs particulières calculées à partir de l'adsorption d'argon basse pression sont inférieures aux valeurs issues de l'analyse granulométrique (Fig. 1) ou AFM (Fig. 10), sûrement à cause du biais qui existe entre particules et agglomérats de petites particules. En revanche, pour l'échantillon obtenu en 6 heures, il existe une excellente corrélation entre les résultats du développement des particules dans le plan (ab) tant en granulométrie, qu'en MET, AFM ou adsorption d'argon basse pression. Pour des temps de synthèse supérieurs à 6 heures, les valeurs d'adsorption d'argon basse pression dans le plan (ab) n'évoluent pas de façon linéaire et sont inférieures aux valeurs de granulométrie et d'AFM. Cette différence s'explique par une distribution de taille de particule très hétérogène. Concernant l'épaisseur mesurée en adsorption d'argon basse pression, celle-ci est comparable aux valeurs trouvées d'une part en MET pour l'échantillon synthétisé en 1 heure et, d'autre part en AFM pour l'échantillon obtenu en 6 heures. En revanche, il est difficile de conclure quant aux épaisseurs et largeurs calculées pour des durées de synthèse supérieures ou égales à 18 heures car au sein de ces échantillons, la distribution de taille de particule n'est pas monodisperse. En effet, dans ces échantillons polydispersés, les isothermes relatives aux surfaces latérales sont principalement dues à la présence de fines particules alors que celles issues des surfaces basales sont liées aux particules microniques. De ce fait, le facteur de forme a été calculé uniquement pour les temps de traitement hydrothermal inférieurs à 6 heures. Celui-ci augmente par un facteur 4 entre 1 heure et 6 heures de synthèse, traduisant ainsi un développement privilégié dans le plan (ab) (Table 2). La valeur trouvée grâce cette technique pour l'échantillon obtenu en 6 heures est identique à celle calculée à partir des observations AFM.

3.1.3 Bilan

Les observations MEB-FEG, AFM et les valeurs obtenues par adsorption d'argon basse pression confirment les résultats MET et granulométriques précédemment obtenus (Dumas et al., 2013c), c'est-à-dire: 1) l'augmentation de la taille des particules avec l'augmentation de la durée de synthèse et 2) l'hétérogénéité de la taille des particules pour des temps de synthèses supérieurs à 6 heures.

Les techniques analytiques développées ont aussi permis de constater une faible évolution de l'épaisseur particulaire. Dans un échantillon donné, celle-ci semble être constante quelle que soit la taille des particules et aux erreurs de mesure près.

Enfin, lorsque la distribution de taille de particules est homogène au sein d'un échantillon (temps de synthèse courts), la méthode d'adsorption d'argon basse pression permet de quantifier la quantité de surfaces basales et latérales, ce qui permet de calculer des valeurs de facteur de forme. Celles-ci augmentent considérablement par un facteur 4 entre 1 heure et 6 heures de synthèse. Pour des temps de synthèse supérieurs à 6 heures, la présence inéluctable de petites particules influe considérablement sur l'estimation des surfaces basales et donc du facteur de forme.

3.2 Evaluation de la cristallinité lamellaire

Dans Dumas et al. (2013b), la cristallinité lamellaire (L) a été définie comme étant l'équivalent du facteur de forme mais à l'échelle du cristal. Pour l'évaluer, nous avons mesuré la taille des domaines cohérents dans la direction c^* et dans le plan (ab) (Fig. 15) en utilisant la méthode de Scherrer. La taille des domaines cohérents correspond à l'empilement selon c^* ou à l'extension dans le plan (ab) sans défauts cristallins majeurs.

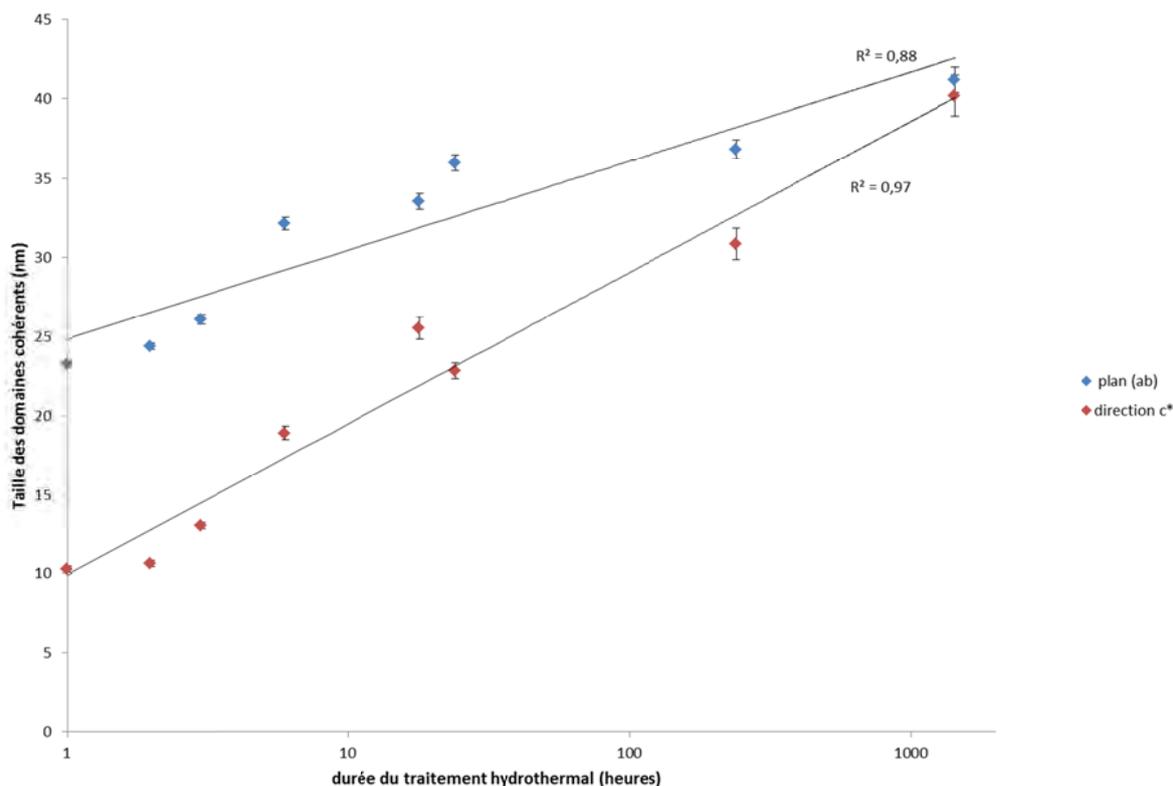


Figure 15 Evolution de la taille des domaines cohérents dans la direction c^* et dans le plan (ab) avec la durée de synthèse

Ainsi, à l'échelle du cristal, la taille des domaines cohérents augmente avec la durée de traitement hydrothermal tant dans le plan (ab) que dans la direction c^* . Ceci est en adéquation avec les observations précédentes à l'échelle de la particule pour le plan (ab) mais en contradiction avec les observations faites dans la direction c^* . La cristallinité lamellaire, calculée à partir de ces valeurs, diminuerait donc avec la durée de synthèse de $L = 2,5$ après 1 heure à $L = 1$ après 60 jours de synthèse.

Pour vérifier les mesures trouvées dans la direction c^* par la méthode de Scherrer, des simulations de diffractogrammes de rayons X de talc ont été calculées en utilisant les algorithmes développés initialement par Sakharov et al. (1982a, 1982b) en faisant varier le nombre de feuillets de 2 à 50 (Fig. 16).

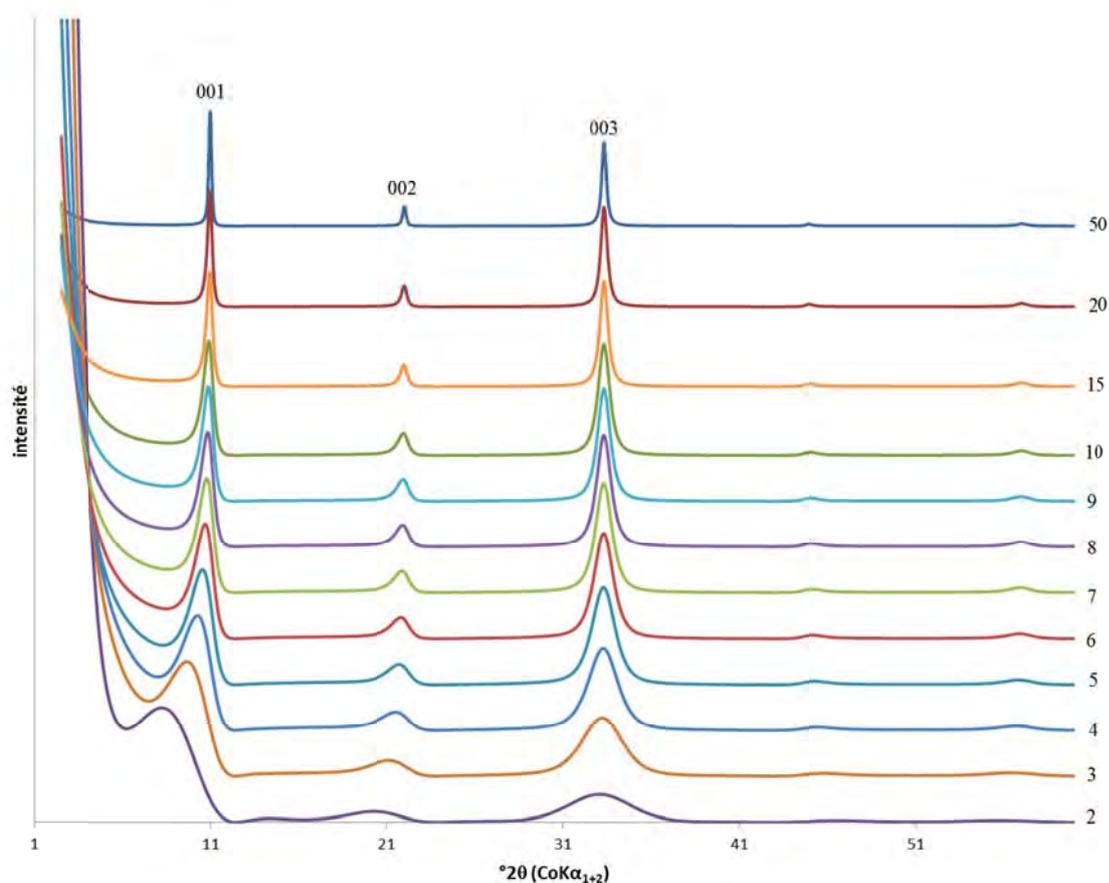


Figure 16 Diffractogrammes de rayons X de talc simulés pour un nombre de feuillets empilés de façon cohérente variant de 2 à 50

Ces simulations de diffractogrammes révèlent un décalage de la position de la raie 001 vers des angles plus petits mais aussi des largeurs de raies plus importantes lorsque le nombre de feuillets diminue (Fig 16). Un tel décalage de la 001 par rapport à la valeur classique du talc (9,34 Å) et un élargissement des raies sont observables sur les diffractogrammes de la série de talcs synthétiques issus de P3 (Dumas et al., 2013c), attestant ainsi d'un nombre restreint de feuillets empilés. A partir de ces résultats théoriques, les positions (Fig. 17) et largeurs (Fig. 18) des raies 001 de chacun des échantillons de la série de talc P3 ont été placés dans le but de déterminer le nombre moyen de feuillets empilés.

Pour des courts temps de synthèse (entre 1 heure et 6 heures), les nombres de feuillets déduits de la position et de la largeur de la raie 001 des diffractogrammes de talc simulés sont identiques (Table 3). Les valeurs ainsi trouvées sont très inférieures à celles mesurées par la méthode de Scherrer.

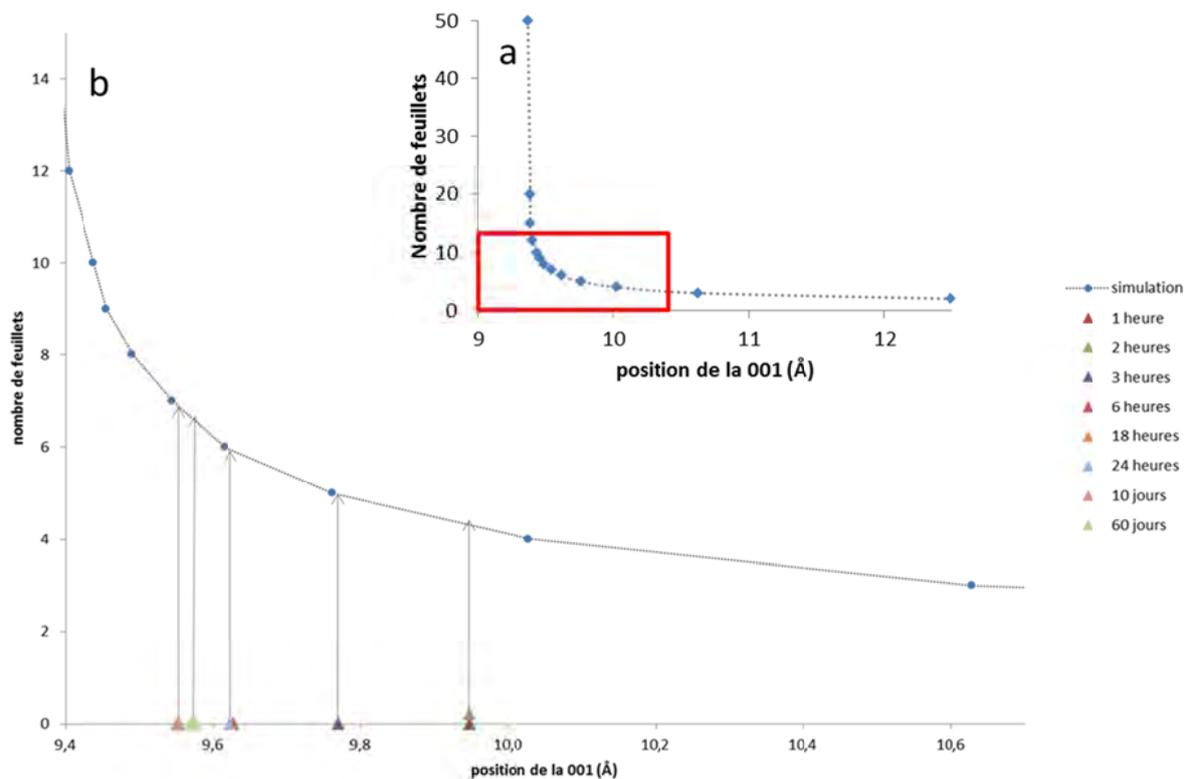


Figure 17 (a) Evolution de la position de la raie 001 en fonction du nombre de feuillets empilés (simulation); (b) positionnement des échantillons de la série P3

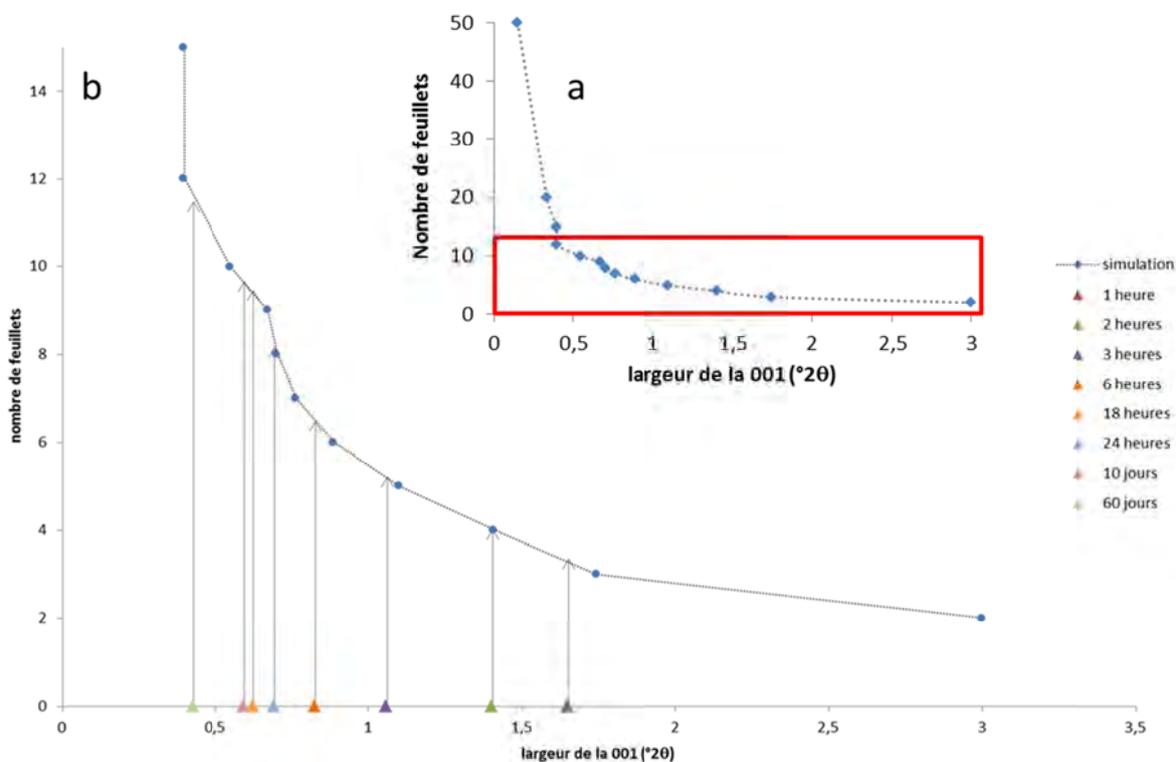


Figure 18 (a) Evolution de la largeur de la raie 001 en fonction du nombre de feuillets empilés (simulation); (b) positionnement des échantillons de la série P3

Dans le but de comprendre le biais de mesure existant entre la taille des domaines cohérents (Fig. 15) mesurée dans la direction c^* par la méthode de Scherrer (L) et les valeurs théoriques issues de la simulation de diffractogrammes de talc (T), la taille des domaines cohérents des talcs théoriques a été déterminée par la méthode de Scherrer. Une relation linéaire a été trouvée: $T = 0,4.L + 0,1$ (Fig. 19). Les valeurs de la série P3 ont ainsi été corrigées (Table 3) et sont comparables aux valeurs obtenues à partir d'autres techniques.

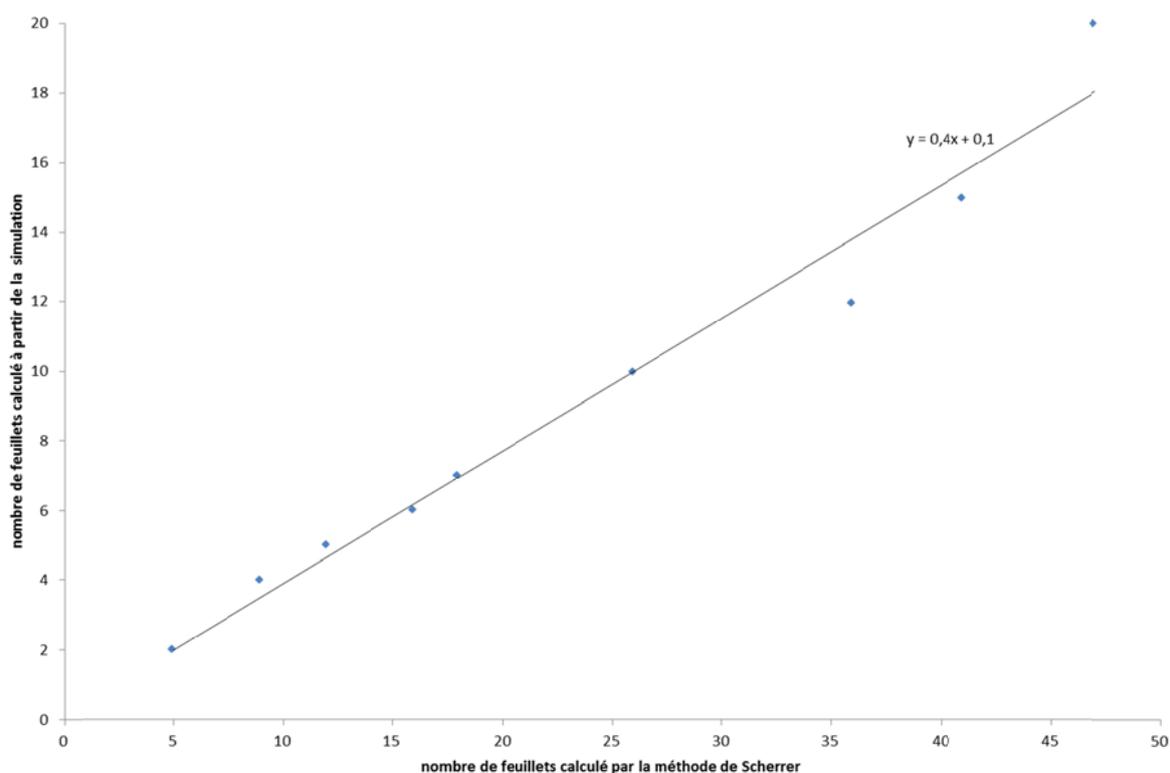


Figure 19 Correspondance entre le nombre de feuillets empilés calculé par la méthode de Scherrer et le nombre de feuillets empilés obtenus à partir de la simulation

Dans la direction c^* et pour des durées de synthèse modérées (entre 1 heure et 18 heures), les nombres de feuillets de la série de talcs P3, estimés à partir des diffractogrammes théoriques, correspondent aux valeurs d'épaisseur déduites par la technique d'adsorption d'argon basse pression. Entre 1 heure et

18 heures de synthèse, la taille des domaines cohérents selon c^* augmente très faiblement. Ces résultats valident aussi les observations microscopiques tant en MET pour l'échantillon obtenu en 1 heure qu'en AFM pour l'échantillon synthétisé en 6 heures (Table 3, surlignage jaune). Ainsi, pour des temps de synthèse courts, la taille des particules est assimilable à la taille des domaines cohérents. Pour des temps de synthèses supérieurs à 18 heures, la taille des domaines cohérents selon c^* , calculés à partir des diffractogrammes, est inférieure aux épaisseurs de particules déterminées par adsorption d'argon basse pression dont les valeurs sont surestimées à cause de l'hétérogénéité des particules. En revanche, les valeurs trouvées par les techniques diffractométriques s'approchent, aux erreurs de mesure près, de l'épaisseur des petites particules composant l'échantillon 60D mesuré à partir de l'AFM (Table 3).

En comparaison avec les autres techniques, la méthode de Scherrer apporte des résultats très largement supérieurs. Par conséquent, cette méthode ne peut s'utiliser directement pour estimer un nombre de feuillets restreint à quelques dizaines d'unités. En revanche, un facteur correctif peut facilement lui être appliqué.

L'ensemble de ces résultats indique que le nombre de feuillets n'augmente que très faiblement au cours des premières heures du traitement hydrothermal (2 à 3 feuillets en quelques heures). De ce fait, en considérant la taille d'allongement des cristaux de talc similaire à la taille des particules dans le plan (ab), la cristallinité lamellaire, comme à l'échelle de la particule, augmente avec l'augmentation de la durée de synthèse.

Ainsi, Le facteur de forme est un indice permettant de classer les particules lamellaires et correspond au rapport de la plus grande dimension de la surface basale sur l'épaisseur de la surface latérale. Le facteur de forme a été estimé par MEB-FEG et AFM et confirmé, de manière quantitative, par adsorption d'argon basse pression. Celui-ci augmente par un facteur 4 au cours des premières heures de la synthèse hydrothermale. En revanche, il est impossible d'estimer précisément le facteur de forme des particules soumises à un long temps de synthèse à cause de l'hétérogénéité de la taille des particules.

La cristallinité lamellaire est l'équivalent du facteur de forme mais à l'échelle du cristal. Tout comme le facteur de forme, la cristallinité lamellaire augmente avec la durée de synthèse car l'empilement des feuillets selon c^* est très limité.

	1 heure	2 heures	3 heures	6 heures	18 heures	24 heures	10 jours	60 jours	
(ab) particule	Granulométrie	Fig. 1 110 nm	140 nm	150 nm	230 nm	100 nm + 400 nm	> 500 nm	> 1 µm + 200 nm	
	MET	Fig. 1		200 nm			> 1 µm + 200 nm		
	AFM	Fig. 10 et 11 petits agglomérats: 100 nm		148 nm et 244 nm			agglomérats de grandes taille: > 300 nm + petits agglomérats < 200 nm		
	Adsorption Ar	Fig. 13 25 nm	64 nm	94 nm	178 nm	117 nm	559 nm	395 nm	
	MEB	Fig. 12						< 100 nm	
	MET	Fig. 1	5-10 nm						
	AFM	Fig. 10 et 11		9 nm				17 nm	
	Adsorption Ar	Fig. 13	4 nm	6 nm	7 nm	9-10 nm	12 nm	18 nm	
	DRX, CSC	Fig. 15	10 nm	11 nm	19 nm	25 nm	22 nm	31 nm	41 nm
	DRX, CSC recalculé		4-5 nm	4-5 nm	7-8 nm	10-11 nm	9-10 nm	12-13	15-16 nm
c* cristal	Simulation DRX, position	Fig. 17	4 nm	4 nm	5 nm	7 nm	6 nm	7 nm	
	Simulation DRX, largeur	Fig. 18	3-4 nm	4 nm	5 nm	6-7 nm	9-10 nm	8	9-10 nm

Table 3 Récapitulatif des largeurs et épaisseurs calculées à partir des différentes techniques utilisées

4 Le talc synthétique pour mieux comprendre le talc naturel

Dans Dumas et al. (2013c), l'étude et la caractérisation précise de talc synthétique a permis de mettre en avant des signaux spectroscopiques tant en RMN qu'en FTIR attribués à des particules submicroniques. Suite à la parution de l'article et à des comportements inexplicables de talcs naturels dans certaines applications, IMERYS TALC a demandé à l'ERT GÉOMATÉRIEAUX d'investiguer sur la présence de fines particules dans certains échantillons de talc naturel. Pour cela, une méthode de séparation a dû être mise au point, suivie d'une caractérisation structurale par DRX, RMN ^{29}Si , RMN ^1H et FTIR.

4.1 Procédure d'extraction

Le procédé d'extraction des particules fines est simple à mettre en œuvre, et ne requiert pas l'utilisation de solvant cher et/ou toxique. En effet, la diminution de la taille des particules de talc, et notamment le passage en taille sub-micronique, offre la possibilité de former des solutions colloïdales. Ainsi, le protocole se décompose comme suit: 60g de poudre de talc broyé sont agités vigoureusement dans une ampoule à décanter de 1,5L contenant 1L d'eau. La suspension est laissée à décanter pendant deux heures. Le surnageant (800 mL) est versé dans un bécher de 1L. Puis cette suspension laiteuse est centrifugée à 4000 tours/min pendant 5 minutes. Le surnageant est récupéré avec précaution et séché à l'étuve pendant 12h à 60°C. On récupère alors une centaine de milligrammes de l'échantillon de départ (environ 0,25% poids), correspondant à la fraction submicronique de l'échantillon.

4.2 Caractérisation

Dans le cadre de cette étude, six échantillons ont été analysés. Dans un souci de concision et de clarté, seul un des échantillons sera décrit ici puisque des résultats similaires ont été obtenus avec les autres produits.

Avant toute caractérisation, une analyse par DRX a été réalisée dans le but de vérifier la nature de l'échantillon (Fig. 20a). Seules les raies caractéristiques du talc ont été détectées dans la fraction totale de l'échantillon étudié. Le diffractogramme de la fraction fine (Fig. 20a), a révélé, en plus des pics caractéristiques du talc, un épaulement de la raie 001. L'attribution de cet épaulement a été possible grâce aux simulations de diffractogrammes de rayons X de talc dont le nombre de feuillets empilés variait de 2 à 50 (Fig. 20b). Ceux-ci ont montré que moins il y avait de feuillets empilés, plus la raie de diffraction 001 s'élargissait et se décalait vers les bas angles. Un tel épaulement a été identifié dans de nombreux diffractogrammes de talcs synthétiques et a été attribué à la présence de talc nanostructuré c'est-à-dire composé d'un nombre restreint de feuillets (2 à 3 feuillets). L'ensemble des diffractogrammes de fraction fine des talcs naturels a dévoilé cette nouvelle composante, située entre 7 et 10 °2 θ . Cette raie de diffraction est donc la première "preuve" de l'existence d'une fraction nanométrique au sein de l'échantillon de talc naturel.

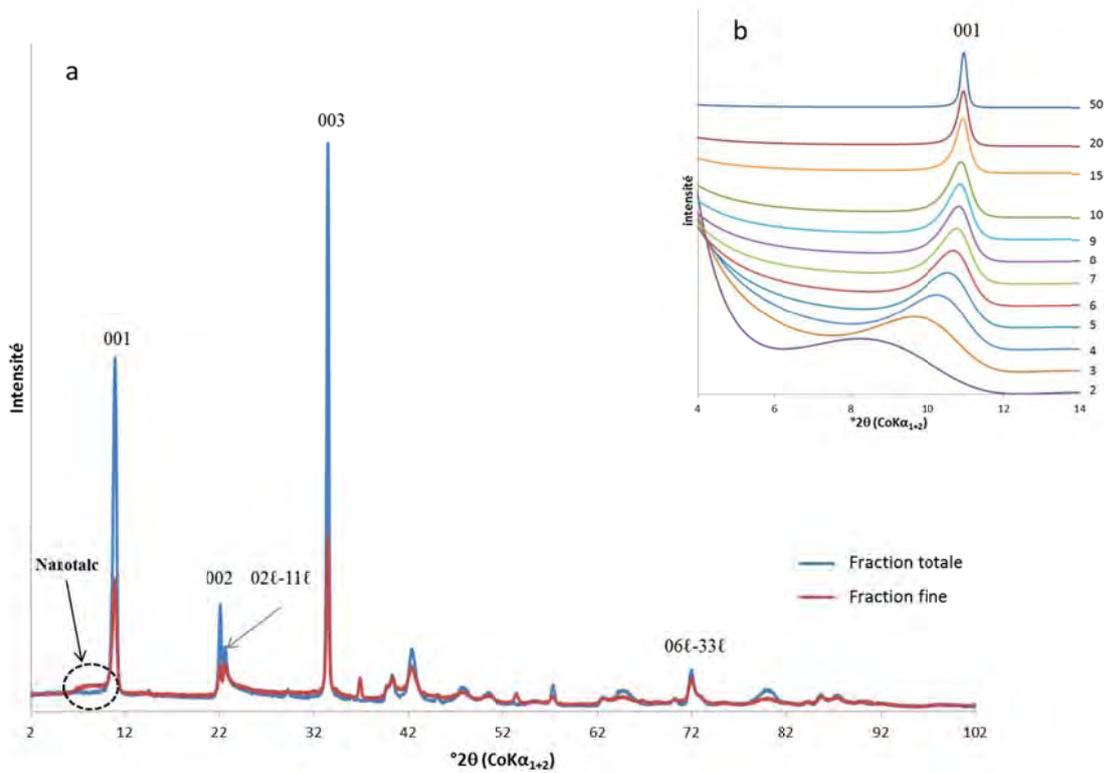


Figure 20 (a) Diffractogrammes de rayons X de la fraction totale et de la fraction fine d'un échantillon de talc naturel; (b) Rappel Fig. 16 : Diffractogrammes de rayons X de talc calculés en faisant varier le nombre de feuillets entre 2 et 50

Une analyse granulométrique a alors été réalisée avec le granulomètre adapté aux particules nanométriques, disponible au GET. Celle-ci a montré la présence de particules nanométriques de taille comprises entre 100 et 500 nm (Fig. 21).

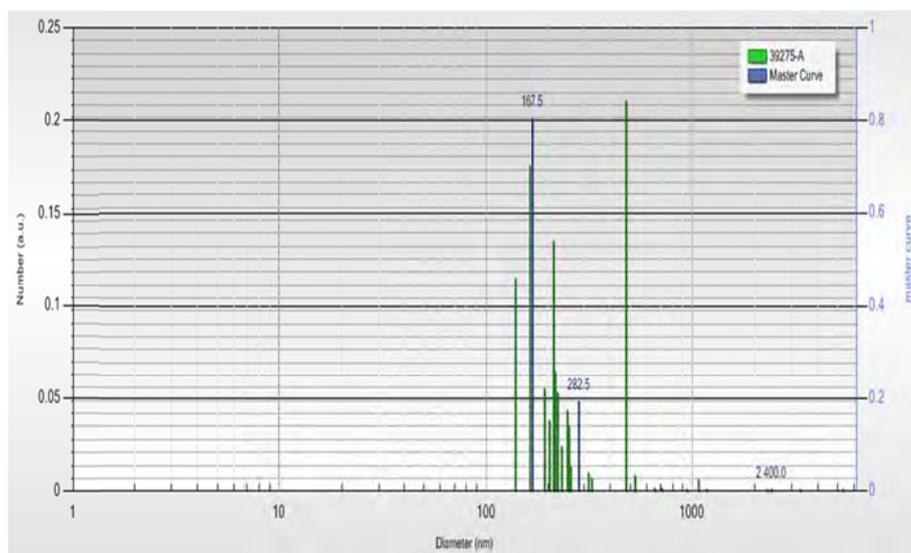


Figure 21 Distribution granulométrique de la fraction fine

Puis, la fraction fine de talc naturel a été analysée par RMN ^{29}Si et comparée à la fraction totale (Fig. 22). Jusqu'alors, sur les échantillons de talc naturel, seule la résonance située à -97 ppm, caractéristique d'un nombre important d'environnements de type Q^3 , avait été identifiée (Martin et al., 2006). Dans l'échantillon correspondant à la fraction fine, les deux environnements sont présents comme l'illustre la décomposition à l'aide du logiciel Fityk du spectre sur la Figure 23. De plus, sur le spectre RMN de la fraction fine, une nouvelle résonance a été détectée autour de -85 ppm. Dans le cas des phyllosilicates, cette résonance est généralement attribuée à des environnements de type Q^2 (Brew et Glasser, 2005).

Ce signal a été retrouvé lors de l'analyse de l'échantillon total. L'analyse de la partie fine du talc naturel a, quant à elle, révélé un signal spectroscopique situé à -95 ppm. Ce signal à -95 ppm a été attribué à des environnements Q^2 de bordure de particule ($\text{Si}(\text{OMg})(\text{OSi})_2(\text{OH})$) (Dumas et al., 2013c).

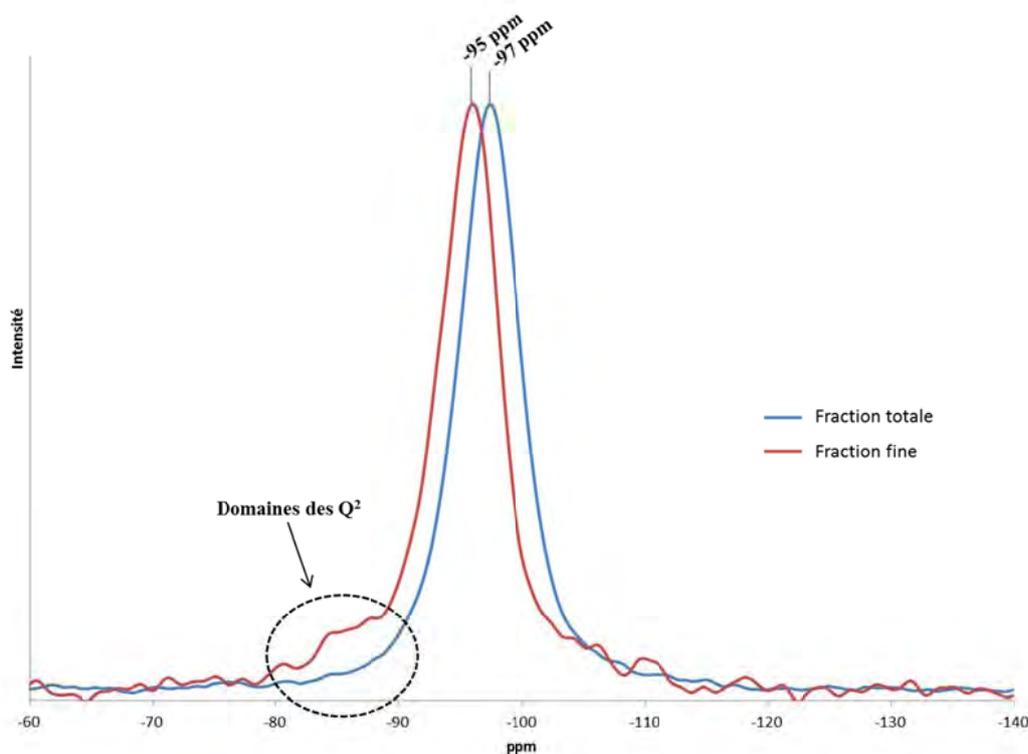


Figure 22 Spectres RMN ^{29}Si de la fraction totale et de la fraction fine d'un échantillon de talc naturel

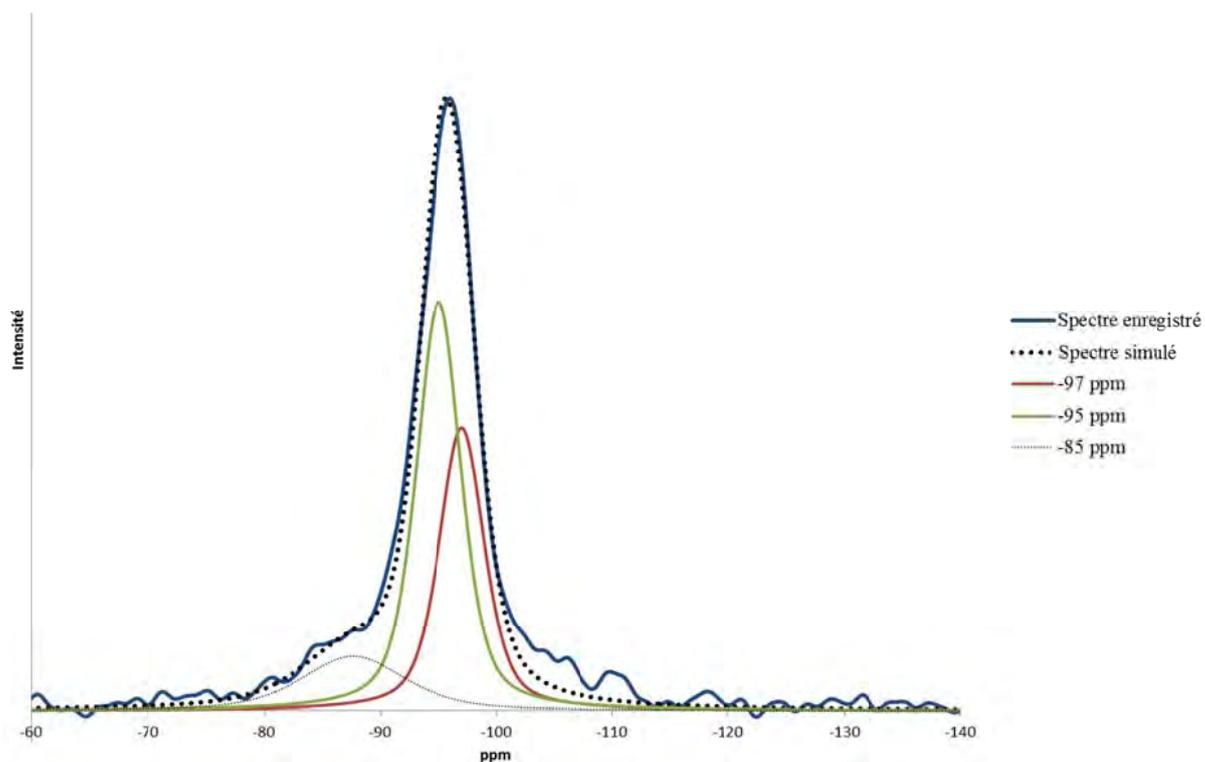


Figure 23 Décomposition du spectre RMN ^{29}Si de la fraction fine

Comme à l'accoutumée, le spectre RMN ^1H de la fraction totale de l'échantillon de talc naturel est composé d'une unique et large bande (Fig. 24). Dans le cas de cet échantillon, la résonance est centrée autour de 1 ppm. L'analyse de la fraction fine de cet échantillon a montré plusieurs signaux, comparables à ceux caractéristiques du talc synthétique: une résonance étroite proche de 0,5 ppm due aux hydrogènes structuraux, une résonance autour de 4,5 ppm attribuable à de l'eau adsorbée (Cadars et al., 2012) et une contribution à 1,8 ppm caractéristique des silanols.

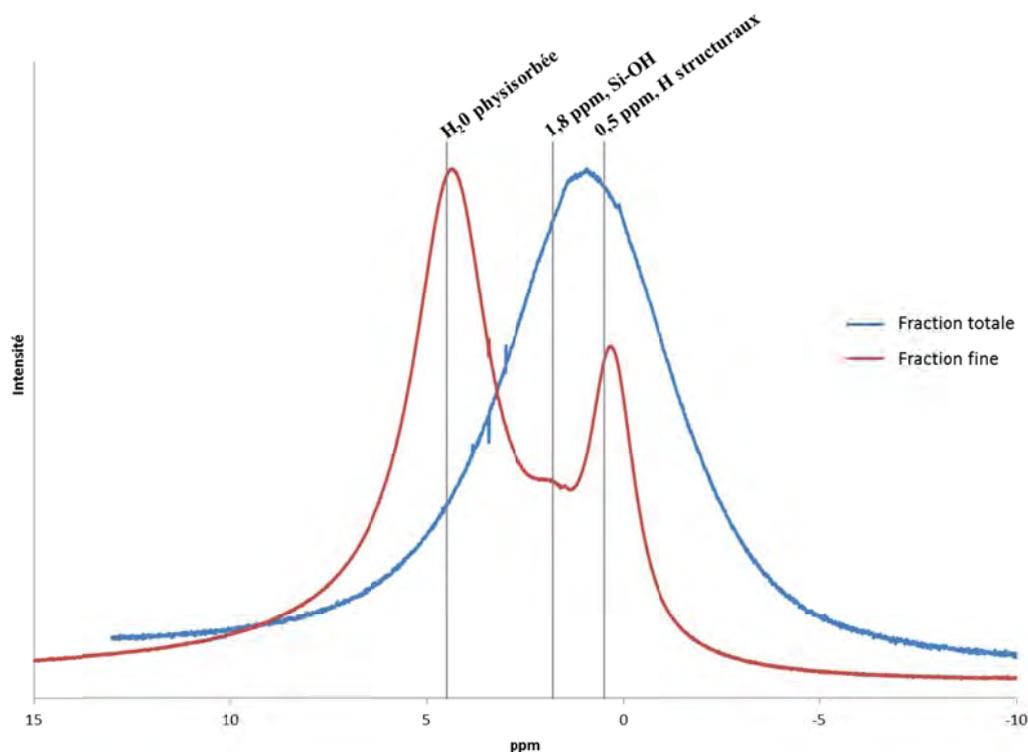


Figure 24 Spectres RMN ^1H de la fraction totale et de la fraction fine d'un échantillon de talc naturel

La fraction fine de l'échantillon de talc étudié a aussi été analysée en FTIR dans le domaine du proche infrarouge (Fig. 25). Sur ce spectre (Fig. 25a), on retrouve la vibration caractéristique des talcs à 7185 cm^{-1} et, chose plus étonnante, la vibration à 5220 cm^{-1} caractéristique de l'eau adsorbée à la surface des talcs est aussi présente. Cette bande de vibration est généralement présente sur les spectres des talcs synthétiques mais n'a jamais été observé avec cette intensité dans un échantillon de talc naturel. En effet, le talc naturel a la caractéristique d'être hydrophobe. La présence de cette vibration indique le caractère hydrophile de la fraction fine de l'échantillon. Ceci appuie l'observation faite précédemment en RMN ^1H (Fig. 24) sur la présence d'eau physisorbée. Le zoom dans la zone entre 7000 et 7500 cm^{-1} (Fig. 25b), a permis d'identifier des contributions situées à 7200 et à 7220 cm^{-1} , respectivement attribuées aux vibrations Si-OH et Mg-OH dans les talcs synthétiques submicroniques.

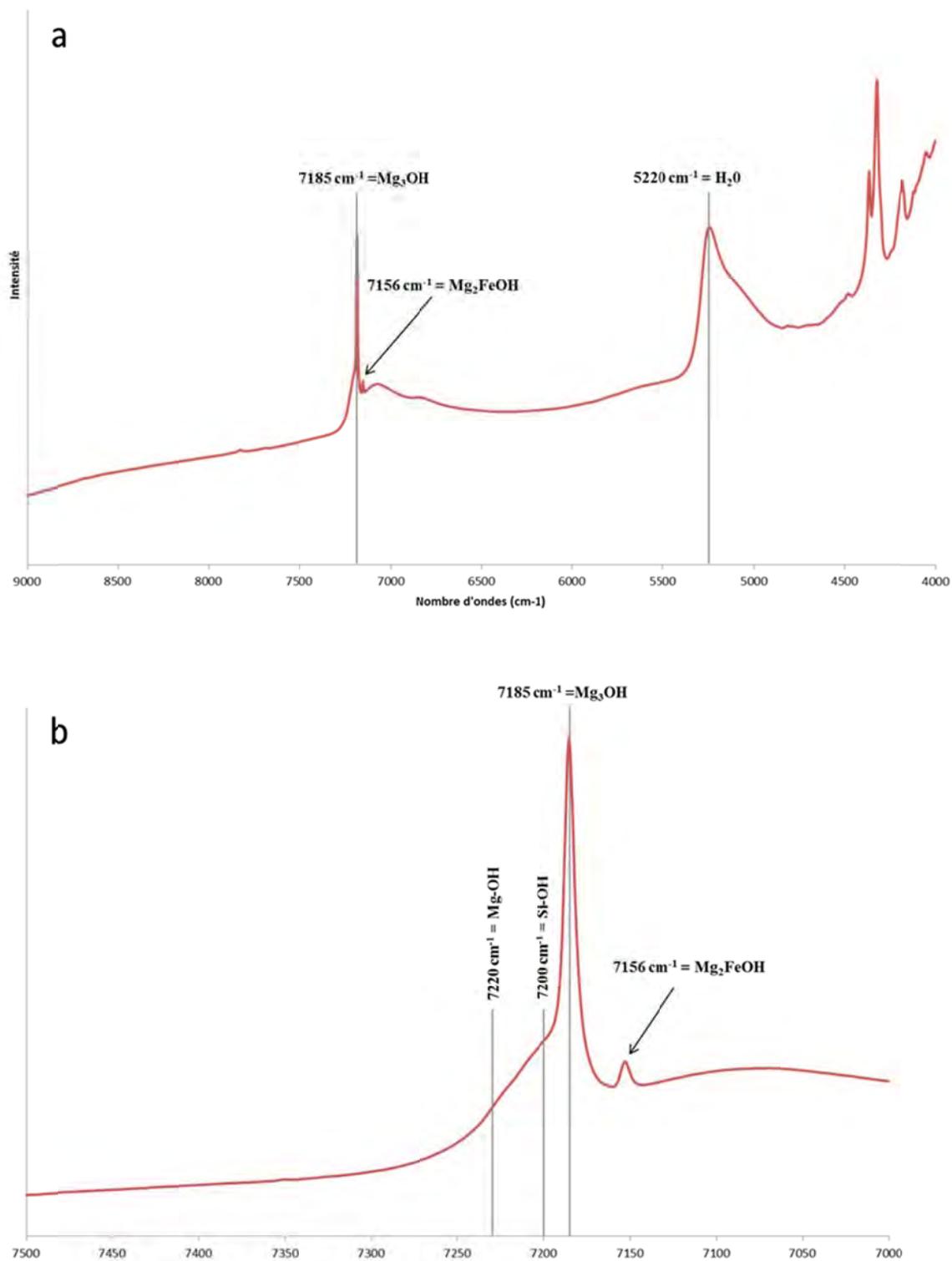


Figure 25 Spectres FTIR dans le domaine du proche infrarouge de la fraction fine d'un talc naturel (a) entre 4000 et 9000 cm⁻¹; (b) entre 7000 et 7500 cm⁻¹

4.3 Conclusion

La courbe granulométrique, le diffractogramme de rayons X et les signaux spectroscopiques en RMN et FTIR de la fraction fine de talc naturel sont les preuves indubitables de l'existence d'une fraction submicronique dans les échantillons naturels.

L'analyse de l'échantillon total par diffraction de rayons X ou spectroscopie ne permet pas de détecter la présence de ces particules submicroniques puisque leurs signaux sont masqués par le nombre beaucoup plus important de particules microniques dans l'échantillon. Mais attention, cela ne signifie pas que cette fraction fine n'est pas importante en nombre de particules.

Ces particules submicroniques ont un comportement très différent des particules de talc micronique puisqu'elles sont hydrophiles et non hydrophobes. Cette fraction pourrait être à l'origine de comportements inexplicables de certains talcs naturels en application (fraction fine plus riche en eau physisorbée). Ainsi, l'identification systématique de cette fraction nanométrique devrait-elle être désormais toujours réalisée dans les lots de talc naturel fournis aux industriels. Nous proposons, ici, un protocole d'extraction et des méthodes analytiques simples et rapides à mettre en œuvre.

Enfin, cette étude montre le potentiel réel de la synthèse pour une meilleure compréhension de la composition d'échantillons naturels.

5 Fonctionnalisation des particules

5.1 Talc magnétique

Est résumée ici la demande de brevet d'invention intitulée *Procédé de préparation d'une composition talqueuse magnétique et composition talqueuse magnétique* (Dumas et al., 2011a, 2013d).

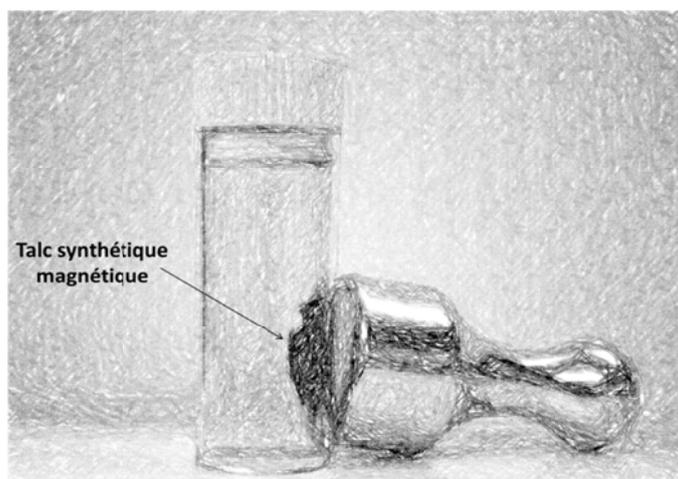


Figure 26 Illustration de l'aimantation du talc synthétique magnétique

Ce brevet d'invention décrit le procédé permettant d'aboutir à une charge minérale talqueuse magnétique à température ambiante (Fig. 26) et protège la composition résultante. La composition talqueuse magnétique est obtenue par mise en contact oxydative des particules talqueuses choisies dans le groupe formé des silicates lamellaires 2:1 présentant une charge électrique nulle avec des particules comprenant au moins un oxyde de fer magnétique choisi dans le groupe formé de la magnétite et de la maghémite, lesdites particules magnétiques présentant un diamètre équivalent moyen compris entre 1 nm et 50 nm. L'invention propose plusieurs voies de mise en contact: en solution aqueuse ou par voie sèche. Dans le cas d'une préparation en solution, les particules magnétiques peuvent être préparées (Liu et al., 2004) préalablement à la mise en contact avec les particules talqueuses ou, être préparées in situ à partir d'au moins un élément précurseur desdites particules magnétiques c'est-à-dire dans une solution comprenant les particules talqueuses. Un exemple de préparation en solution aqueuse par précipitation in situ est décrit ci-après:

- Une suspension de talc synthétique est préparée par mélange sous agitation magnétique de 20 g d'une suspension aqueuse (sous forme de gel) comprenant des particules de talc dont le taux d'humidité est de 90% dans 70 ml d'eau.

Une solution aqueuse de chlorure de fer est préparée par dissolution sous agitation magnétique de chlorure de fer III hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de de chlorure de fer II tetrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans un rapport molaire identique à la magnétite. Par exemple, on mélange 10,81 g de chlorure de fer III hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et 3,98 g de de chlorure de fer II tetrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans 200 ml d'eau distillée puis on réalise un jaugeage de la solution avec de l'eau distillée jusqu'à 250 ml. La solution ainsi préparée à une concentration molaire de 0,08M de magnétite.

- Sous agitation magnétique, on ajoute quelques ml de la solution aqueuse de chlorure de fer à la suspension de talc synthétique. Par exemple, on rajoute 54 ml de solution aqueuse de chlorure de fer, soit l'équivalent de 50% en poids de magnétite Fe_3O_4 par rapport au talc. La solution ainsi obtenue est jaune.
- Toujours sous agitation magnétique, on ajoute 3 à 5 ml d'ammoniac en solution aqueuse à 30 % dans le but de précipiter les particules de magnétite. La solution prend alors une couleur noire.
- Après quelques minutes d'agitation, la suspension obtenue est centrifugée afin de séparer les particules de talc et de magnétite de la solution de chlorure d'ammonium.
- Les particules ainsi obtenues sont ensuite séchées par lyophilisation. Après séchage, on obtient une composition talqueuse magnétique comprenant 66,6 % en poids de talc et 33,4 % en poids de particules d'oxyde de fer magnétique par rapport au poids total de la composition talqueuse magnétique.

La Figure 27 est une image MET montrant l'association des particules de talc synthétique dont la taille est de l'ordre de 100 nm et de particules d'oxyde de fer magnétiques nanométriques d'une taille inférieure à 50 nm obtenue par précipitation in situ de la magnétite sur les particules de talc.

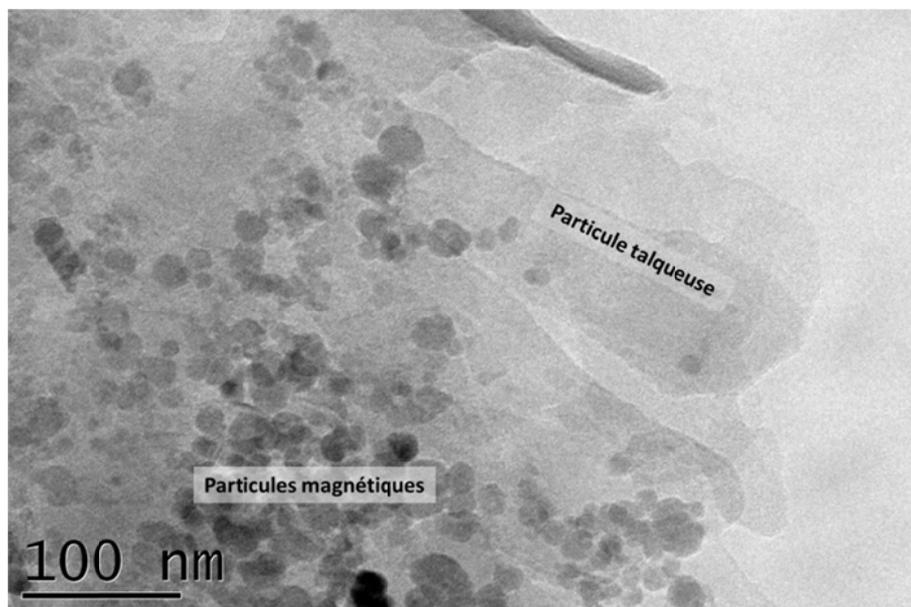


Figure 27 Observation MET de particules de talc synthétiques magnétiques

Une gamme de talcs synthétiques magnétiques a été obtenue par précipitation in situ en solution aqueuse, en faisant varier le pourcentage poids d'oxyde de fer magnétique de 5 à 80% par rapport au poids de talc (Fig. 28). Tous ces échantillons présentent une susceptibilité magnétique non nulle à température ambiante.



Figure 28 Gamme de talcs synthétiques magnétiques à température ambiante

Les produits ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation par DRX: les diffractogrammes présentent les raies de diffraction caractéristiques du talc synthétique associées à celles de la magnétite/maghémite (Fig. 29).

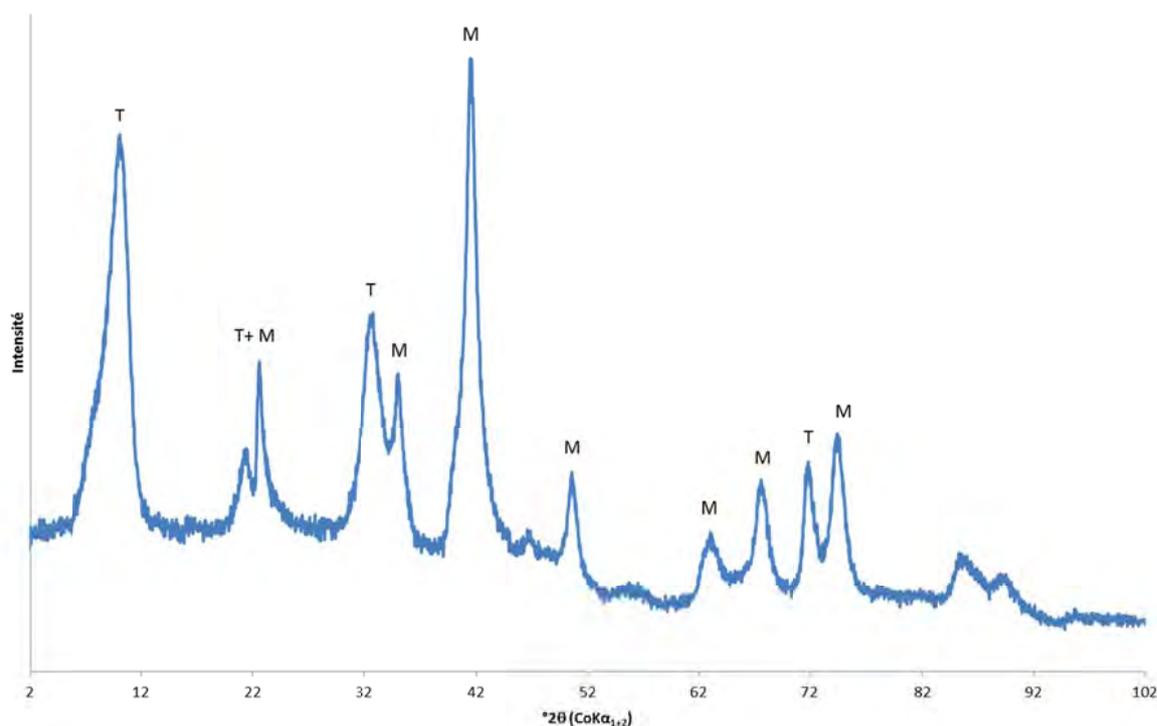


Figure 29 Diffractogramme de rayons X d'un échantillon de talc synthétique magnétique à température ambiante comportant 50% d'oxyde de fer magnétique par rapport au poids de talc; T: raies de diffraction caractéristiques du talc synthétique, M : raies caractéristiques de la magnétite/maghémite

Le comportement magnétique de ces compositions talqueuses magnétiques a été étudié par SQUID (de l'anglais Superconducting QUantum Interference Device) (Fig. 30), une technique analytique permettant de mesurer les propriétés magnétiques des solides et de déterminer la nature du magnétisme de l'échantillon. Ces analyses ont confirmé le comportement ferromagnétique des produits, c'est-à-dire la propriété à s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Sur l'enregistrement de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur à 300 K (Fig. 30a), on remarque une saturation partielle du signal, ce qui correspond probablement à un ordre magnétique. L'enregistrement de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique extérieur 1000 Oe (Fig. 30b) confirme le phénomène de saturation constaté à 300 K. Sur le cycle d'hystérésis à 2 K (Fig. 30c), l'échantillon montre un comportement ferromagnétique caractéristique avec un moment rémanent et un champ coercitif non négligeable, comportement comparable à la magnétite.

Les particules préparées par ce procédé, magnétiques à température ambiante, peuvent intéresser les industriels puisqu'elles sont facilement déplaçables à l'aide d'un aimant.

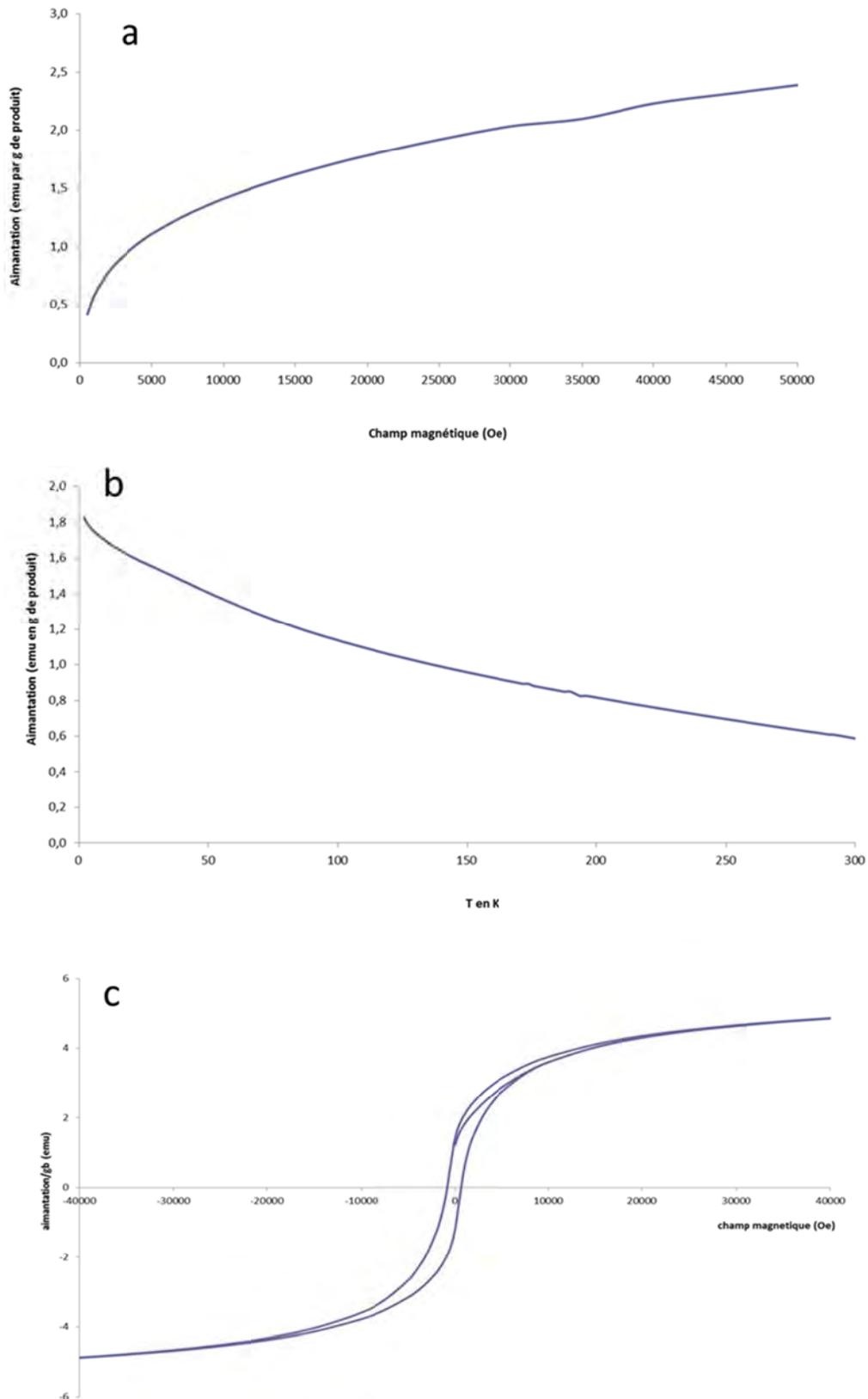


Figure 30 Mesures SQUID réalisées sur un échantillon de talc synthétique magnétique comportant 10 % d'oxyde de fer magnétique par rapport au poids de talc; (a) évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique extérieur à 300 K; (b) évolution de l'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique extérieur de 1000 Oe; (c) cycle d'hystérésis à 2K

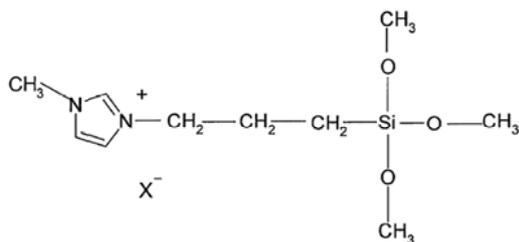
5.2 Talc hybride organique/inorganique

Ici, sont résumées les demandes de brevet d'invention intitulées:

- *Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées et composition* (Dumas et al., 2013e);
- *Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées et composition obtenue* (Dumas et al., 2013f).

Ces brevets décrivent des procédés de préparation permettant d'aboutir à des talcs fonctionnalisés par au moins un groupement organique et visent à protéger les compositions hybrides résultantes. Les procédés proposés, simples et rapides à mettre en œuvre, sont compatibles avec les contraintes d'une exploitation industrielle.

La première demande de brevet d'invention (Dumas et al., 2013e) propose un procédé permettant d'obtenir des talcs fonctionnalisés par greffage. Ainsi, une composition de talcs synthétiques est mise en contact, en milieu aqueux, avec une solution d'agent de fonctionnalisation. L'agent de fonctionnalisation est choisi dans le groupe formé des oxysilanes présentant au moins un groupement organique tel que le groupement imidazolium qui rend l'oxysilane hydrosoluble. Dans une variante particulièrement avantageuse du procédé, ledit oxysilane a pour formule:



avec X⁻ un anion dans lequel X est choisi dans le groupe formé du chlore, du brome et de l'iode. Notamment, l'oxysilane peut être un sel de 1-(triméthoxy-silyl-propyl)-3-méthyl-imidazolium. Le caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe des talcs synthétiques fonctionnalisés peut ensuite être modulé à façon par l'échange au moins partiel de l'anion X⁻. Ainsi, par ce procédé sont préparés des matériaux hybrides hautement cristallins. Toutefois, le taux de greffage de motifs organiques reste limité à quelques pourcents puisque ce dernier dépend du nombre de fonctions silanols disponibles en bordure des particules de talc.

Cette limitation nous a donc incité à mettre au point une autre méthode de synthèse afin d'accroître le taux d'agent organique porté par le phyllosilicate. En se fondant sur le procédé P2 (Dumas et al., 2013a, 2012), une nouvelle méthode a été développée en substituant une partie du métasilicate de sodium par un sel de 1-(triméthoxy-silyl-propyl)-3-méthyl-imidazolium, lequel s'hydrolyse spontanément en sel de 1-(trihydroxy-silyl-propyl)-3-méthyl-imidazolium. Dans ce sel, la présence du groupement silane triol contribue fortement à l'hydrophilie du sel. Ces travaux ont fait l'objet d'une deuxième demande de brevet d'invention (Dumas et al., 2013f), laquelle est caractérisée i) par la mise en œuvre d'un procédé de synthèse d'un prototalc fonctionnalisé au sein duquel de 1 à 75% des

atomes de silicium sont liés de façon covalente à au moins un groupement organique et ii) par la mise en œuvre d'un traitement hydrothermal de ce prototalc fonctionnalisé (Dumas et al., 2011b, 2013g). Ce traitement est réalisé à une température comprise idéalement entre 240°C et 250°C, en présence d'un sel carboxylate tel que l'acétate de sodium. Par ce procédé, une composition comprenant des particules de talc hybride organique/inorganique est synthétisée. L'avantage de ce procédé est de pouvoir obtenir des matériaux cristallins hybrides organiques/inorganiques pouvant présenter des taux conséquents de groupements organiques.

Les particules préparées par ces procédés pourraient représenter un intérêt dans le secteur de la catalyse, en permettant une immobilisation durable des espèces organiques à la surface des talcs synthétiques.

6 Conclusion

Le cahier des charges du talc synthétique, défini par les objectifs de l'ANR, stipulait comme essentiel l'obtention d'un talc nanodivisé et monodisperse. Pour vérifier ces critères, une caractérisation précise des talcs issus du nouveau procédé P3 a été entreprise.

Cette étude nous a permis d'observer une croissance homogène de la taille des particules au cours des premières heures de traitement hydrothermal puis à deux vitesses au-delà. En effet, après 6 heures de synthèse, des particules nanométriques (200 nm) sont inéluctablement associées à des particules plus grandes, pouvant atteindre plusieurs micromètres pour des longs temps de synthèse. L'analyse morphologique a montré que pour de faibles temps de synthèse, la cristallinité lamellaire est assimilable au facteur de forme. Ce dernier augmente par un facteur 4 entre 1 et 6 heures de synthèse, preuve d'un développement privilégié des particules dans le plan (ab) plutôt que dans la direction c^* .

Les particules obtenues entre 1 heure et 6 heures de synthèse répondent parfaitement aux deux clauses primordiales du cahier des charges, à savoir qu'elles sont monodisperses et nanodivisées. Ce sont ces particules qui ont été fournies pour les tests en applications de l'ANR NANO.

L'analyse spectroscopique des talcs synthétiques a aussi permis d'identifier des signatures propres aux particules de talc nanodivisées, liées aux environnements de bordure de particules. A citer par exemple, la bande à -95 ppm en RMN ^{29}Si caractéristique d'un environnement Q^2 de bordure ou encore la bande à 1,8 ppm en RMN ^1H témoin de la présence de silanols en bordure de feuillet. Ainsi, plus le temps de synthèse est long, plus les grandes particules sont nombreuses et donc moins ces signaux caractéristiques de petites particules sont intenses. Le caractère nanométrique du talc synthétique apporte aussi une nouvelle propriété: une hydrophilie exacerbée. Celle-ci est aussi décelable en spectroscopie par des vibrations nouvelles situées à 5220 cm^{-1} en FTIR et autour de 4 ppm en RMN ^1H .

En s'appuyant sur ces signatures spectroscopiques, l'étude du talc naturel a permis de dévoiler l'existence d'une fraction nanométrique au sein des échantillons. Celle-ci, du fait de son caractère

hydrophile, pourrait être la cause de comportements inexplicés de certains talcs naturels pour certaines applications industrielles.

Enfin, ces nouvelles particules de talc synthétique présentent l'avantage de pouvoir être aisément fonctionnalisées (magnétisme, greffage) dans le but d'apporter de nouvelles propriétés.

7 Références

- Brew, D.R.M., Glasser, F.P., 2005. Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and Concrete Research* 35, 85–98.
- Cadars, S., Guégan, R., Garaga, M.N., Bourrat, X., Le Forestier, L., Fayon, F., Huynh, T.V., Allier, T., Nour, Z., Massiot, D., 2012. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376–4389.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2011a. Procédé de préparation d'une composition talqueuse magnétique et composition talqueuse magnétique. FR 2984872 A1.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2011b. Procédé de préparation d'un hydrogel comprenant des particules minérales silico-métalliques et hydrogel. FR 2984869 A1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2012. Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO 2012/085239 A1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR 2969594 B1.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013b. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85, 8–18.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013c. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 361–373.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2013d. Process for preparing a magnetic talcous composition, and magnetic talcous composition. WO 2013/093376 A1.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2013e. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales fonctionnalisées et composition. Numéro d'enregistrement: 13/56230.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2013f. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules silico/germano-métalliques fonctionnalisées et composition obtenues. Numéro d'enregistrement: 13/55964.
- Dumas, A., Martin, F., Micoud, P., Le Roux, C., 2013g. Method for preparing a hydrogel comprising silico-metallic mineral particles and hydrogel. WO 2013/093339 A1.
- Hubert, F., 2008. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implication minéralogique et pédologique. Thèse, Université de Poitiers, Poitiers.
- Liu, X., Ma, Z., Xing, J., Liu, H., 2004. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 270, 1–6.
- Martin, F., Ferrage, E., Petit, S., de parseval, P., Delmotte, L., Ferret, J., Arseguet, D., Salvi, S., 2006. Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy* 18, 641–651.
- Michot, L., François, M., Cases, J.M., 1990. Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir* 6, 677–681.

Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A., 1982a. . Doklady Akademii Nauk 265, 871.

Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A., 1982b. . Doklady Akademii Nauk 265, 339.

Sayed Hassan, M., Villieras, F., Gaboriaud, F., Razafitianamaharavo, A., 2006. AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 614–623.

Tournassat, C., Neaman, A., Villieras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88, 1989–1995.

Villieras, F., Cases, J.M., François, M., Michot, L.J., Thomas, F., 1992. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789–1795.

Villieras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Cases, J.M., François, M., Rudziński, W., 1997. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* 13, 1104–1117.

Villieras, F., Michot, L.J., Bardot, F., Chamerois, M., Eypert-Blaison, C., François, M., Gérard, G., Cases, J.-M., 2002. Surface heterogeneity of minerals. *Comptes Rendus Geoscience* 334, 597–609.

Chapitre V: Optimisation du procédé de synthèse

1	INTRODUCTION.....	133
2	ARTICLE PUBLIÉ DANS APPLIED CLAY SCIENCE.....	133
2.1	RÉSUMÉ	133
2.2	CORPS DE L'ARTICLE	134
3	INSERTION DE CATIONS DI OU TÉTRAVALENTS	146
3.1	AUGMENTER LA CRISTALLINITÉ DU TALC.....	148
3.2	DIMINUER LA DURÉE DE SYNTHÈSE DU TALC	151
3.3	DISCUSSION.....	152
3.3.1	<i>D'un point de vue industriel</i>	152
3.3.2	<i>D'un point de vue académique</i>	153
3.4	CONCLUSION	154
4	SYNTHÈSE HYDROTHERMALE SOUS CHAUFFAGE MICRO-ONDES	154
4.1	PRINCIPE DU CHAUFFAGE MICRO-ONDES	154
4.1.1	<i>La polarisation dipolaire</i>	156
4.1.2	<i>La conduction ionique</i>	156
4.2	CARACTÉRISTIQUE DU MATÉRIEL UTILISÉ.....	157
4.2.1	<i>Le four à micro-ondes</i>	157
4.2.2	<i>Les réacteurs</i>	157
4.3	ETUDE DE LA FAISABILITÉ DE LA SYNTHÈSE DE TALC SOUS MICRO-ONDES.....	158
4.4	PREMIÈRES SYNTHÈSES ET RÉSULTATS	159
4.5	ARTICLE À SOUMETTRE DANS MATERIALS LETTERS: <i>NANOSTRUCTURED TALC BY MICROWAVES</i>	163
4.5.1	<i>Résumé</i>	163
4.5.2	<i>Corps de l'article</i>	164
4.6	OPTIMISATION	171
4.7	CONCLUSION	172
5	SYNTHÈSE EN MILIEU FLUORÉ.....	173
5.1	PRÉPARATION DES PROTOTALCS.....	173
5.2	RÉSULTATS	174
5.3	CONCLUSION	175

6	SYNTHÈSE HYDROTHERMALE EN FLUX CONTINU ET CONDITIONS SUPERCRITIQUES	176
6.1	EAU SUPERCRITIQUE.....	176
6.2	LE MONTAGE	177
6.3	LES RÉSULTATS	178
6.4	CONCLUSION	183
6.5	PERSPECTIVES	183
7	CONCLUSION.....	183
8	RÉFÉRENCES.....	185

1 Introduction

Depuis 2006, le procédé de synthèse de talc synthétique n'a cessé d'évoluer. Ainsi, le nouveau protocole de synthèse P3 permet aujourd'hui d'obtenir, en quelques heures seulement, un produit couplant la structure du talc naturel à une échelle nanométrique et une chimie idéale ($Mg_3Si_4O_{10}OH_2$).

Le projet du talc synthétique est une innovation puisqu'il s'agit d'un nouveau produit répondant à un besoin industriel, qui pour se développer et atteindre le marché doit traverser par plusieurs étapes. L'une de ces étapes est l'optimisation. Celle-ci consiste à améliorer les rentabilités économiques du procédé, sans entacher la qualité des produits et à adopter des procédés respectueux de l'environnement. Cette étape précède, généralement, le développement d'un pilote semi-industriel.

Ainsi, ce chapitre fait-il le point sur les méthodes testées, à l'échelle du laboratoire, pour augmenter la productivité du procédé P3. Tout au long du texte, l'aspect industriel est contrebalancé par l'aspect "qualitatif" du talc synthétique; la chimie du talc synthétique étant contrôlée, sa qualité se rapporte essentiellement à sa cristallinité.

Pour commencer, l'article à paraître dans *Applied Clay Sciences*, en proposant un plan d'expériences détaillé, identifie les paramètres clés de synthèse qui permettent d'obtenir une gamme de talcs synthétiques. Ensuite, plusieurs voies visant à modifier le précurseur du talc, sont détaillées ici (insertion en faible quantité de cations di- et/ou trivalents dans la structure ou ajout de fluor). Puis, un mode de chauffage alternatif, le chauffage par micro-ondes, sera présenté. Celui-ci a permis d'aboutir à la synthèse de talc nanostructuré. Enfin, les premiers résultats de la synthèse hydrothermale en continu et condition supercritique seront exposés. Cette dernière évolution du procédé marque véritablement un saut technologique puisqu'elle permettrait la synthèse de talc en continu, en seulement quelques minutes. Des demandes de brevet d'invention sont actuellement en cours de rédaction tant sur la synthèse par voie micro-ondes que sur la synthèse en continu en milieu supercritique.

2 Article publié dans APPLIED CLAY SCIENCE

Angela Dumas, François Martin, Eric Ferrage, Pierre Micoud, Christophe Le Roux, Sabine Petit

2.1 Résumé

Dans un premier temps, cet article fait le point sur l'évolution des protocoles de synthèse de talc développés pour répondre à une problématique industrielle. Rappelons que le talc synthétique est apparu en réponse au besoin de l'industriel de travailler avec des particules de talc submicroniques ayant une chimie contrôlée. Au fil des années, le procédé de synthèse a été simplifié et des astuces ont été trouvées pour accélérer l'étape de traitement hydrothermal. Accroître la cinétique du traitement hydrothermal était une condition *sine qua none* au développement industriel souhaité. Le gain de

temps avec le nouveau procédé P3 ne se fait pas en contrepartie de la cristallinité des talcs, et même au contraire. Ce nouveau procédé permet d'approcher de plus près la cristallinité des talcs naturels.

Le cœur de l'article est consacré à l'identification des paramètres clés du procédé P3 dans le but de l'optimiser pour des besoins industriels. La démarche industrielle repose sur la productivité et par conséquent sur la diminution des coûts de production tout en conservant un niveau de qualité appréciable. Cela passe par la réduction des coûts énergétiques et des additifs. Pour ce faire, un plan expérimental a été mis en place pour tester les effets des variations de la durée de synthèse, de la température, de la pression, du pH ou encore de la concentration en sels. Les produits résultants ont ensuite été caractérisés uniquement par diffraction des rayons X (DRX), qui est une méthode routinière chez les industriels des géomatériaux. La taille des domaines cohérents, c'est-à-dire la taille de l'empilement ou de l'extension sans défaut des feuillets a été calculée par la relation de Debye-Scherrer tant dans la direction c^* que dans le plan (ab). Le plan expérimental a permis de mettre en évidence que l'augmentation de la durée de synthèse, de la température, de l'acidité et de la concentration en sels permet d'élever la cristallinité des talcs. En revanche, l'ajout de pression au cours du traitement hydrothermal s'est révélé inutile dans l'augmentation de la cristallinité de nos produits.

En outre, un indice de cristallinité lamellaire, défini comme étant le rapport de la taille des domaines cohérents suivant la direction c^* et dans le plan (ab), a permis de distinguer différentes qualités de talc. Celles-ci sont obtenues par simple ajustement d'un des paramètres clés (durée, température, pression, pH, concentration en sel...). En conséquence, le talc synthétique permet de répondre à plusieurs besoins industriels, en proposant une gamme de produits submicroniques, monominéraux, avec une chimie contrôlée (par exemple absence d'asbeste) et une granulométrie resserrée, contrairement aux talcs naturels commerciaux. Quelques cibles d'application sont d'ailleurs proposées à la fin de ce travail en tenant compte des caractéristiques des différents talcs composant cette gamme.

2.2 Corps de l'article



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research paper

Synthetic talc advances: Coming closer to nature, added value, and industrial requirements



Angela Dumas^{a,*}, François Martin^a, Eric Ferrage^b, Pierre Micoud^a, Christophe Le Roux^a, Sabine Petit^b

^a GET UMR 5563 (Géosciences Environnement Toulouse), Univ. Toulouse, UPS-CNRS-IRD-CNES, ERT 1074 « Géomatériaux », 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

^b Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers), HydrASA, rue Michel Brunet, F-86022 Poitiers, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2013

Received in revised form 31 July 2013

Accepted 7 September 2013

Available online xxxx

Keywords:

Synthetic talc

Hydrothermal synthesis

Process evolution

XRD

Crystalline lamellarity

CSD Coherent Scattering Domain

ABSTRACT

Over the past 2 years, the synthetic process of talc particles has evolved considerably, leading to an inexpensive, convenient, and rapid process that is compatible with industrial requirements. In addition to facilitate the synthetic talc preparation, the evolution of the synthesis process has led to an improved crystallographic arrangement of the talc particles in both the c^* direction and (ab) plane. In the present study, the most recent process was investigated with respect to the reaction time, temperature, pressure, pH, and salt concentration to determine the optimal reaction parameters. In the geomaterial industry, X-ray diffraction is routinely used for powder material characterization; the crystallinity of our synthetic talc was evaluated by this technique through measurements of the Coherent Scattering Domain (CSD) size. A crystalline lamellarity index was defined as the ratio between the CSD size values in the (ab) plane and c^* direction. These crystallinity characteristics were used to define the quality of the synthetic talc and its suitability for potential industrial markets.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Talc, a layered magnesium silicate mineral with the ideal formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, is commonly used as a filler in composite materials to reduce their production costs, improve their physical and chemical properties, and provide new functionalities. It is used in numerous industrial applications (papers, paints, ceramics, cosmetics, and polymers; (Ferrage et al., 2002)) for its mechanical properties, barrier effects, and lubricating properties up to 900 °C. However, the use of this latter property in surfaces for the aeronautical sector (Martin et al., 2006, 2009) demonstrated the limitations of the particle size of natural talc (Sanchez-Soto et al., 1997). Natural talc cannot be ground homogeneously below 1 μm without leading to amorphization of the structure. To resolve this issue and to control particle size, we turned to talc obtained from hydrothermal synthesis.

The first talc synthesis appeared in studies of equilibrium systems devoted to understanding the stability of metamorphic minerals and mineral assemblages, but this process generally required very high temperature and/or pressure (Bowen and Tuttle, 1949; Eberl et al., 1978; Johannes, 1969; Roy and Roy, 1955). Then, in an investigation of soils and sediments, new information was obtained from the study of synthetic clay single-phase specimens (Klopprogge et al., 1999; Zhang et al., 2010). In the late 1980s, Decarreau et al. (1989) used low-temperature and autogenous-pressure hydrothermal treatment

(80–240 °C) to obtain stevensite, kerolite, and talc. The starting material was a gel with a Mg/Si ratio identical to that of talc (i.e., 3/4). Decarreau et al. (1989) demonstrated that the stability of the mineral depended on the temperature of the hydrothermal synthesis and concluded that the starting temperature for talc crystallization was approximately 170 °C. However, this method led to an unstable synthetic talc, as observed in a retromorphosis experiment during which the crystallinity decreased to form kerolite.

When the replacement of natural talc by synthetic talc was envisaged in specific industrial applications, the considerations included the cost of the reactants, the reaction time, and the energy requirements. Since 2004, efforts have been focused on developing an inexpensive, stable, highly pure product of submicronic size.

The present study aims at fine-tune the most recent synthetic process and to assess the influence of several parameters, such as reaction time, temperature, pH, the addition of sodium acetate, and external pressure, on the crystallinity of talc products as assessed through X-ray diffraction (XRD) measurements. The synthetic procedure is discussed with regard to specific industrial applications.

2. Experimental section

Synthetic talc samples were prepared using the processes described in different patents (Dumas et al., 2012, 2013a, 2013b, 2013c; Martin et al., 2008b, 2008c). The processes are named in chronological order as P1, P2, and P3. The main steps of talc synthesis and the reactants used for each process are listed in Table 1.

* Corresponding author. Tel.: +33 561333083.

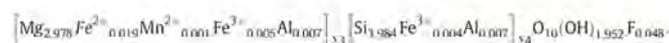
E-mail address: angela.dumas@get.obs-mip.fr (A. Dumas).

Table 1
 Evolution of the synthetic talc preparation process.

Year	1989	2008	2008 (P1)	2012 (P2)	2013 (P3)
	Precipitation --> talc precursor				
Reactants		Hexahydrated magnesium chloride ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	+		Magnesium acetate tetrahydrate ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)
					+
		Pentahydrated sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)			Pentahydrated sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$)
					+
					Sodium acetate trihydrate ($NaCH_3COO \cdot 3H_2O$)
	Rinsing				
	Drying and grinding				
	Hydrothermal treatment				
Form of talc precursor	Powder			Powder or gel	Gel
additive	Water			Solution of sodium acetate	-
Temperature (°C)	170 < T < 240		300 < T < 600	250 < T < 600	250 < T ≤ 350
Duration	15 days to few months	24 hours to few months	24 hours to tens of days	several hours to several days	few hours to several days
	Rinsing				
	Drying and grinding				
	Annealing				

2.1. Starting materials

The starting materials for the experiment using the most recent process (P3) were as follows: magnesium acetate tetrahydrate ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), sodium metasilicate pentahydrate ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$), sodium acetate trihydrate ($NaCH_3COO \cdot 3H_2O$), and acetic acid. All reagents were purchased from Aldrich and used without further purification. A 1 N solution of acetic acid was prepared using deionized water. As a reference material, a sample of natural talc from the Trimouns deposit in the French Pyrenees was used for comparison with the synthetic talc. Its formula is as follows (Martin et al., 1999):



2.2. Sample preparation

Synthetic talc samples were prepared using the new process described in a recent patent (Dumas et al., 2013a, 2013b). The preparation requires two steps: 1) the preparation of a talc precursor at room temperature with the proper Mg/Si talc ratio, obtained by coprecipitation of sodium metasilicate and magnesium acetate, and 2) hydrothermal treatment. In some attempts, the talc precursor was partially modified by pH adjustments using acetic acid, sodium hydroxide, or different salt concentrations. Synthetic parameters, such as temperature, pressure, and duration, were also modified. The temperature inside the autoclave could be precisely controlled by a thermocouple. A neutral gas, such as argon, could be added to the titanium autoclave, and the internal pressure could be controlled by a pressure gage. The parameters were modified individually according to the following reference conditions: a precursor pH of 8.8, sodium acetate (NaAc) at a concentration of 4 M, a temperature of 300 °C, a related autogenous pressure of

85 bars, and a hydrothermal treatment of 6 h. The experimental details are listed in Table 2.

2.3. Method

XRD patterns were recorded on an INEL CPS 120 powder diffractometer with $CoK\alpha_{1+2}$ radiations between 0.334 and 107.206°2θ with a step size of 0.032 (GET, University of Toulouse). The samples were prepared using the side-loading procedure in order to minimize preferential orientations. Crystallinity evaluation in the c^* direction is based on the Coherent Scattering Domain (CSD) size estimated from the 001 and 003 reflections by the Scherrer relation (Scherrer, 1918):

$$L = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos\theta} \quad (1)$$

where L is the CSD (Å), λ is the wavelength (Å), K is a constant, B is the width at half maximum (rad), and θ is the angle of the diffraction reflection. As recommended by Brindley and Brown (1980), we used the constant $K = 0.91$. Coherent Scattering Domain (CSD) size in the c^* direction is an estimation of the length of the layers stacking order. Through the same relation, the dimensions of talc crystallites in the (ab) plane were also evaluated based on the 06°–33° diffraction maxima. In the (ab) plane, the CSD size describes the expansion without any defect of the octahedral sheet. The CSD measured from the 06°–33° diffraction maxima is an average coherency radius of the coherency ellipsoid. This geometry results from the vector product of the different bands that composed this reflection.

Uncertainties of the L values were calculated by applying the Scherrer equation for $B + \Delta$ and $B - \Delta$, where Δ is the angular step size used for the XRD recordings.

Table 2
 Experimental conditions.

Sample's name	Process	Precursor characteristics		Synthesis condition			CSD value (Å)		Crystalline lamellarity						
		pH	Salt concentration (M)	Temperature (°C)	Pressure (bars)	Time (h)	c* direction	(ab) plane							
1						1	74 ± 1	213 ± 4	2.9						
2						2	100 ± 3	221 ± 4	2.2						
3						3	118 ± 4	241 ± 5	2.0						
4	P3	8.8	4	300	85	6	170 ± 8	276 ± 7	1.6						
5						18	232 ± 14	307 ± 8	1.3						
6						24	219 ± 13	277 ± 7	1.3						
7						240	292 ± 22	277 ± 7	0.9						
8						1140	307 ± 26	307 ± 8	1.0						
9								150	< 40		49 ± 1	92 ± 1	1.9		
10								200	< 40		51 ± 1	123 ± 1	2.4		
11								230	< 40		49 ± 1	163 ± 2	3.3		
12	P3	8.8	4	250	40	6	51 ± 1	185 ± 3	3.6						
13							280	65	94 ± 2	154 ± 2	1.6				
14							300	85	152 ± 7	252 ± 6	1.7				
15							350	145	241 ± 17	276 ± 7	1.1				
16							40	86 ± 2	198 ± 3	2.3					
17							P3	8.8	4	250	85 ^a	6	90 ± 2	198 ± 3	2.2
18													100 ^a	61 ± 1	213 ± 4
19		7.0 ^b					191 ± 10	252 ± 6	1.3						
20		7.5 ^b					193 ± 10	277 ± 7	1.4						
21	P3	8.0 ^b	4	300	85	6	200 ± 10	276 ± 7	1.4						
22							8.8	184 ± 10	263 ± 6	1.4					
23							9.8 ^c	96 ± 3	241 ± 5	2.5					
24							10.8 ^c	83 ± 2	198 ± 4	2.4					
25							P3	8.8	4	300	85	6	172 ± 8	277 ± 7	1.6
26	64 ± 1	185 ± 3	2.9												
27	8.8	135 ± 5	241 ± 5	1.8											
28	8.9	135 ± 5	251 ± 6	1.9											
29	P3	8.9	3	300	85	6							158 ± 7	264 ± 6	1.7
30													8.8	184 ± 9	277 ± 7
31		8.9	5				192 ± 11	307 ± 8	1.6						

^a Pressure adjusted by argon addition

^b pH adjusted with acetic acid

^c pH adjusted with sodium hydroxide

3. Results and discussion

3.1. Evolution of the synthetic processes

Any synthetic talc preparation requires at least two steps: 1) the preparation of a talc precursor and 2) hydrothermal treatment. Talc preparation has evolved significantly since the Decarreau et al. (1989) process, especially over the past 2 years, to facilitate the process and fit industrial requirements. Table 1 reports the evolution of synthetic talc processes. As the method described by Decarreau et al. (1989) does not lead to a stable product, the first patented process (Martin et al., 2008a, 2008d) describes how a stable talc composition can be obtained from a synthetic kerolite through annealing, for example, at 550 °C for 5 h. A further improvement was made by using titanium or Hastelloy instead of Teflon-coated autoclaves, which allows the hydrothermal treatment to be performed at a higher temperature (300–600 °C). This process, referred to as P1 (Lèbre, 2004, 2007; Martin et al., 2008b, 2008c), eliminates the step of drying and grinding before the hydrothermal synthesis, reduces the hydrothermal treatment step from months to weeks, and does not require the annealing step of the former process (Table 1). After these improvements were made on the small scale (2 L autoclave reactor), the process made the

transition to a larger scale (20 L autoclave reactor). Synthetic talc particles were then tested by the aeronautical sector and became a topic of interest in this niche market (Martin et al., 2008e, 2010).

More recently, a process (P2) involving the addition of a salt solution to the talc precursor before the hydrothermal treatment was designed (Table 1) (Dumas et al., 2012, 2013c). This process further reduces the hydrothermal treatment step from weeks to a few days. Other studies (Otsuka et al., 1972, 1979; Sakamoto et al., 1981) noted that the hydrothermal synthesis of stevensite from natural minerals was hastened by the addition of sodium salt and that this salt contributed to an improved crystallinity. More recently, Nam et al. (2009) evaluated the influence of a precipitated sodium salt on the synthesis of smectite by hydrothermal treatment; they found that an excessive salt concentration interrupted the synthesis, whereas doubling the salt concentration accelerated the smectite synthesis. Sodium acetate was chosen for its low cost, non-toxicity (Science Lab.com, Inc., 2013), and environmental compatibility, in addition to its stability under hydrothermal conditions. In fact, Kharaka et al. (1983) reported that they did not observe any hydrothermal decomposition of sodium acetate at 300 °C for a reaction time of 2 months in a stainless steel vessel. This finding was supported by the studies of Palmer and Drummond (1986) and Drummond and Palmer (1986), who attributed the stability of sodium acetate at temperatures

below or equal to 300 °C to the high activation energy required to break the C—C bond.

Finally, the synthetic talc process (P3) was optimized by changing the reactant source and mixing procedure (Table 1; Dumas et al., 2013a, 2013b). By modifying the magnesium source from magnesium chloride to magnesium acetate, the precipitation with sodium metasilicate generates a useful by-product during the hydrothermal treatment: sodium acetate. In practice, this new process saves time due to the simplification of numerous steps. Moreover, after the hydrothermal synthesis, a simple rinsing procedure allows for the recovery of the sodium acetate.

To summarize, the process has been simplified by reducing the number of steps. Raw materials were also considered with the goal of developing synthetic talc production in the future. In addition to using only a few inexpensive reactants, a prominent advantage of the new process is the reuse of sodium acetate in the subsequent synthesis.

3.2. A comparison of the different synthetic processes

Fig. 1a compares the XRD patterns obtained for the first process P1 and the more recent P3 for a long hydrothermal treatment. First, each sample exhibits inter-reticular distances characteristic for 001, 002, 003, and 06 ℓ –33 ℓ reflections of talc crystals (Brindley and Brown, 1980; Ferrage et al., 2006; Martin et al., 1999). The intensity and shape of the XRD reflections depend on the crystallinity, where more intense and narrower XRD reflections indicate a higher degree of talc crystallinity. However, the difference of intensities between natural talc and synthetic talc can be also attributed to the real lamellar shape of particles which contributes to reinforce significantly the basal reflections in the case of natural talc. The crystallinity of the synthetic talc resulting from P3 is clearly higher than that resulting from P1 (Fig. 1a). CSD values indicating the number of stacked layers without any defect along the c^* axis confirm the previous affirmation; the CSD size from P1 is half the size of that from P3, which is in turn half the size of that from natural talc, shown in Fig. 1b. The layered silicates present a better ordered structure along the c^* direction since the 00 ℓ reflections in the X-ray diffraction pattern become

more visible. In Fig. 1a, whereas the P3 sample exhibits only 00 ℓ reflections, the P1 sample has $hk\ell$ bands, such as 02 ℓ –11 ℓ diffraction maxima. Moreover, the 00 ℓ harmonic series ($d_{001} = d_{00\ell} \times \ell$) is visible until 005 for the P3 sample, whereas the 004 and 005 reflections are not detected for the P1 sample. Although long hydrothermal treatment leads to highly crystalline talc samples, these data indicate the better crystallinity of the sample from P3 due to fewer defects in the crystal structure and thus better stacking order along the c^* axis.

Fig. 2a presents the X-ray diffraction patterns of the talc samples formed from processes P1, P2, and P3, where the reaction times are 21 days, 24 h, and 6 h, respectively. In addition to the characteristic peaks of talc, the P1 sample exhibits a peak assigned to sodium chloride, which is precipitated during the synthesis of the precursor and was not fully removed during the washing step. Peak positions, CSD sizes along the c^* direction (Fig. 2b) and the intensity and shape of the 001 and 003 reflections exhibit a similar crystallinity between the samples. Using P2 instead of P1 considerably reduces the hydrothermal treatment duration from weeks to days. Using P3 instead of P2 reduces the time required for the hydrothermal treatment step even further, from days to hours. The CSD sizes calculated on the 06 ℓ –33 ℓ reflections (Fig. 2b) exhibit the same trend in the (ab) plane as was previously seen in the c^* direction; the evolution of the synthetic talc process allows for the recovery of a comparable synthetic talc while reducing the required reaction time. Chabrol et al. (2010) revealed that synthetic talc synthesized over a period of 48 h using P1 was not single phased; the broad base of the 001 reflection was attributed to stevensite, which is a magnesium silicate with the same chemical composition as talc but in which magnesium cations are present in both the interlayer space and octahedral sheet. This contribution is visible on the XRD patterns from P1, P2, and P3. Nevertheless, its contribution decreases significantly going from P1 to P3. Fig. 3 presents the X-ray diffraction patterns of a synthetic talc resulting from P3 (6 h, 300 °C, 85 bars) compared with the same product annealed at 550 °C during 5 h. The thermal treatment at 550 °C does not modify the 001 peak position and the 001 broadness is still visible that evidence a sheet silicate structure without any water in the interlayer

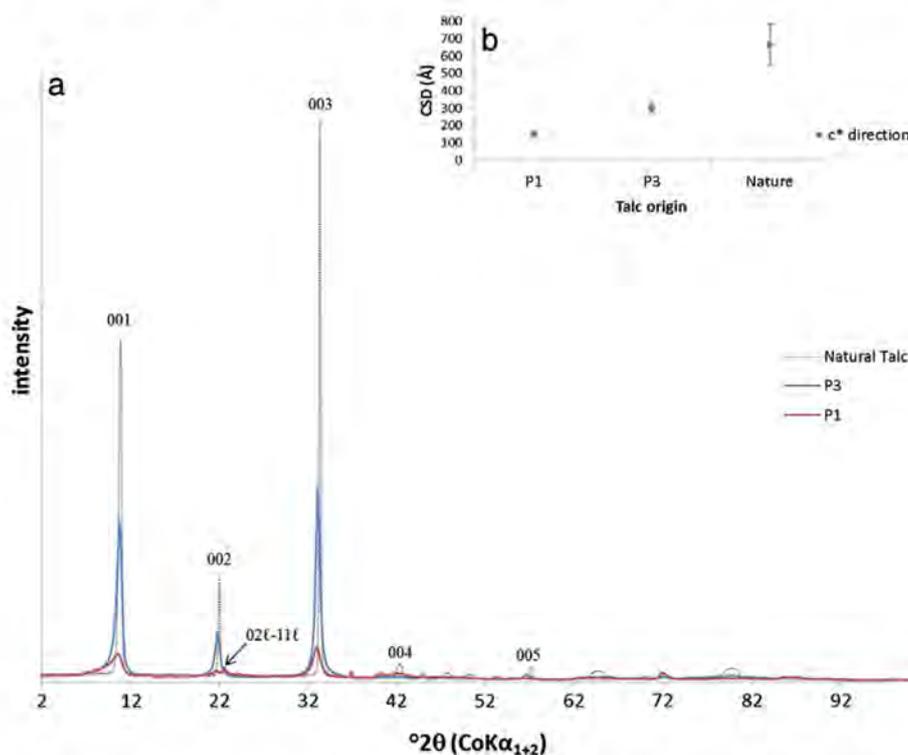


Fig. 1. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc prepared from different processes (P1 and P3) and natural talc (dotted-line); P1 was synthesized in 21 days and P3 was synthesized in 10 days at 300 °C under autogenous pressure. (b) CSD sizes in the c^* direction as a function of the talc origin.

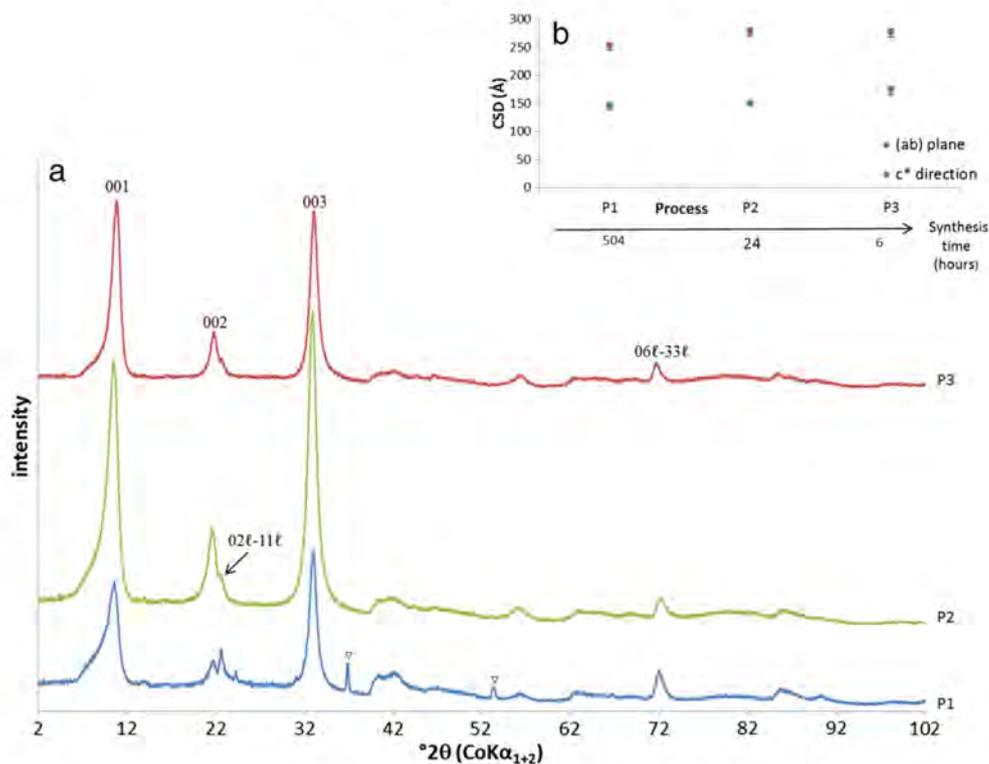


Fig. 2. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from processes P1, P2, and P3 (∇ : NaCl). The synthesis temperature was 300 °C, and the related autogenous pressure was approximately 85 bars; synthesis times were 21 days, 24 h, and 6 h for P1, P2, and P3, respectively. (b) CSD sizes in the c* direction and (ab) plane as a function of the talc process.

space. The broadening of the low angle side of 001 basal reflection is explained by the presence of two scattering units in the sample.

In summary, after a long hydrothermal treatment, the evolution of the synthetic talc process from P1 to P3 results in talc with a crystallinity closer to a naturally occurring talc sample. Moreover, at an equal temperature and for a similar resulting crystallinity, the P3 process significantly reduces the hydrothermal treatment time.

3.3. Fine-tuning the P3 process

Process P3 is of great industrial interest since it offers the possibility of introducing a new material to the market. With the aim of adjusting this new process to meet industrial requirements, various parameters of the new process, such as temperature, pressure, pH, and salt concentration, were tested. The experimental details are provided in Table 2. The

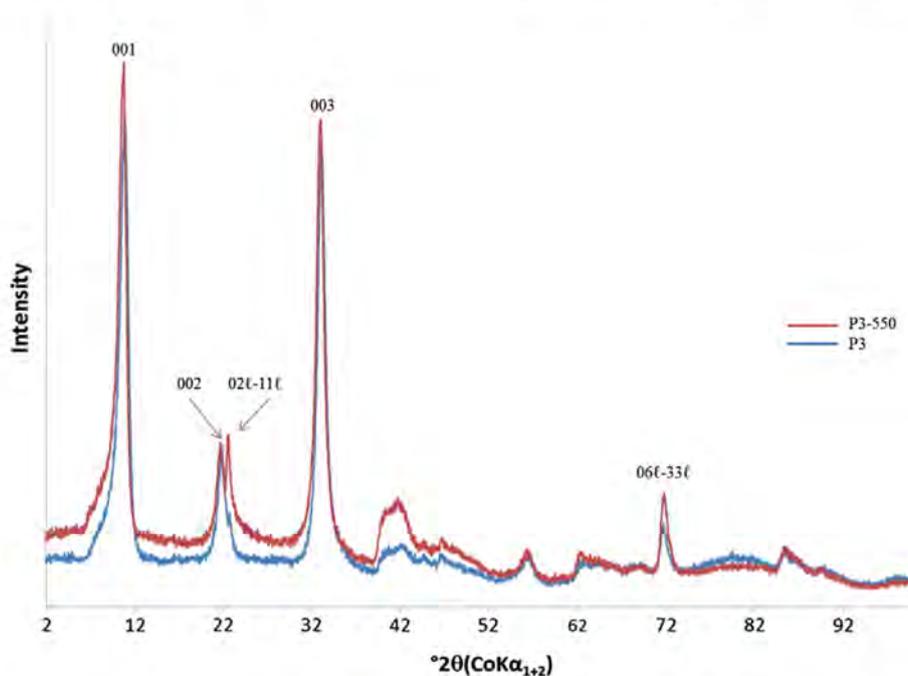


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 synthesized 6 h at 300 °C under autogenous pressure (blue: P3), compared with the same product annealed at 550 °C during 5 h (red: P3-550). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

aims of this experimental plan are to 1) speed up the hydrothermal treatment step, 2) reduce the energy consumption, and 3) reduce the cost of additives. The process will be more likely to be developed on an industrial scale if it is cheaper and more convenient and fast. The results will be compared based on the crystallinity in the c^* direction and (ab) plane.

3.3.1. Influence of reaction time

Recently, the influence of the reaction time on talc crystallinity was studied (Dumas et al., 2013d); particle crystallinity in both the c^* direction and (ab) plane was shown to increase with hydrothermal reaction time. Moreover, homogeneity in the particle size distribution was shown to depend on the duration of the hydrothermal treatment. Fig. 4a displays the XRD patterns of this sample series (samples 1–8; Table 2). The CSD sizes as a function of reaction time are shown in Fig. 4b. As discussed by Dumas et al. (2013d), the obtained XRD patterns reveal that the crystallinity of the synthetic talc sample significantly increases during the first 5 h of the process, whereas a more limited improvement is obtained afterwards.

3.3.2. Influence of temperature

As the overall cost of a process is partially related to the energy used for the synthesis, the influence of temperature on the crystallinity of talc is a crucial parameter. The influence of temperature was assessed for the P3 process at 150–350 °C (samples 9–15; Table 2), and the XRD patterns are shown in Fig. 5. All of the samples exhibit characteristic inter-reticular distances of 001, 002, and/or 02 $\bar{1}$ –11 $\bar{1}$ diffraction maxima, as well as 003 and 06 $\bar{1}$ –33 $\bar{1}$ reflections of 2:1 sheet silicates that evolve significantly with increasing temperature toward typical talc XRD reflections. Below 300 °C, the material consists in random stevensite-talc mixed layered phases (Fig. 5a). Despite the lack of a noticeable increase in crystallinity observed in the c^* direction for samples synthesized at 150–250 °C, a linear increase of crystallinity in the (ab) plane is observed for these samples (Fig. 5b). Talc crystallinity along the c^* direction increases significantly at temperatures above 280 °C (Fig. 5b), as evidenced by the very intense and sharp 00 $\bar{1}$ reflections (Fig. 5a). The same trend is observed in the (ab) plane. The CSD sizes indicate

that the crystallinity of the talc synthesized at 300 °C is 1.6 times higher than that of the talc prepared at 280 °C, and the same ratio is observed for the (ab) plane (Fig. 5b). Chabrol et al. (2010) demonstrated that temperature was a crucial parameter in the case of synthetic talc obtained using the P1 process and observed, in contrast with the results of this study, a continuous increase in crystallinity with increasing temperature.

3.3.3. Influence of pressure

Fig. 6a displays the X-ray powder diffraction patterns of talc synthesized using P3 at 250 °C and varying pressures from 40 bars (autogenous pressure) to 100 bars (samples 16–18; Table 2). The XRD pattern of the product synthesized at 100 bars exhibits the 003 reflections characteristic of talc, but this band is surprisingly missing on the XRD patterns obtained at lower pressures. Increasing the pressure above 100 bars did not improve the crystallinity of talc in the c^* direction or (ab) plane (Fig. 6b). To confirm these findings, other experiments (data not shown) were performed at 300 °C with a varying pressure from 85 bars (autogenous pressure) to 120 bars. This experiment further confirmed the lack of any real influence of pressure on the crystallinity of the talc product.

3.3.4. Influence of pH

The XRD patterns obtained for the talc synthesized using P3 at different pH values (samples 19–24; Table 2) are shown in Fig. 7a. All of the samples exhibit characteristic inter-reticular distances for the 001, 002, 003, and/or 02 $\bar{1}$ –11 $\bar{1}$ and 06 $\bar{1}$ –33 $\bar{1}$ reflections of the talc structure. The experiment demonstrates that the maximum crystallinity in both the c^* direction and (ab) plane is obtained at pH values between 7 and 8.8 (Fig. 7b).

3.3.5. Influence of sodium acetate

Fig. 8a displays the X-ray powder diffraction patterns of products synthesized under similar conditions, differing only by the presence or absence of sodium acetate (samples 25–26; Table 2). Although the same talc precursor was used, the XRD patterns obtained are quite different (Fig. 8a). The talc sample synthesized without sodium acetate possesses a poorly crystalline structure, whereas the sample synthesized

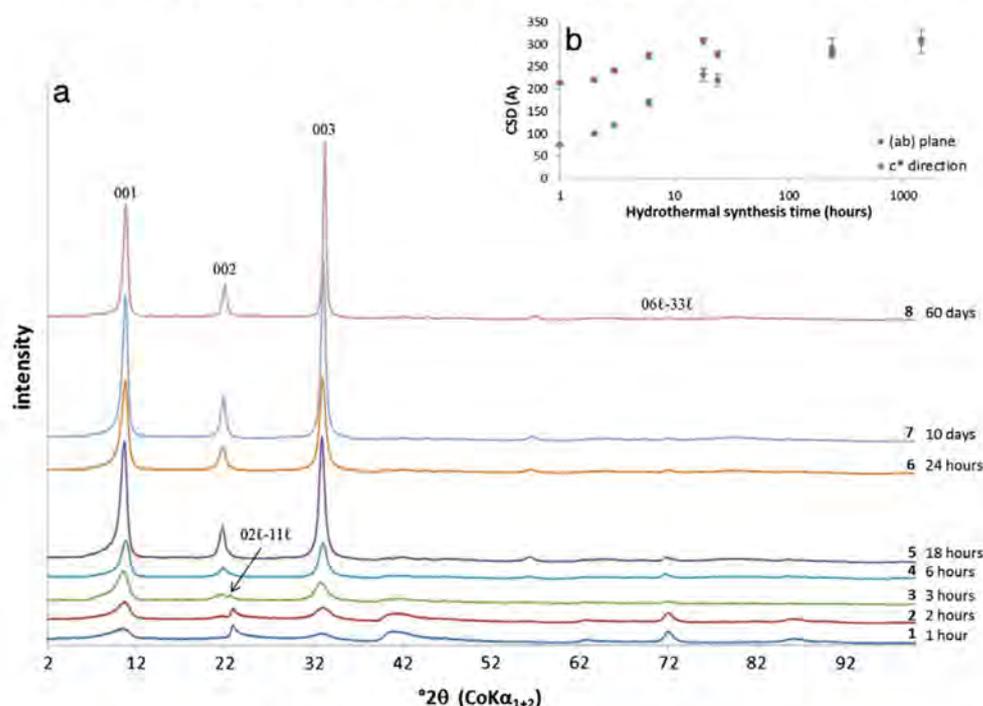


Fig. 4. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 where the reaction time varies from 1 h to 60 days; the final sodium acetate concentration of the talc precursor was 4 M for all samples, and the syntheses were performed at 300 °C under autogenous pressure. (b) CSD sizes in the c^* direction and (ab) plane as a function of the reaction time.

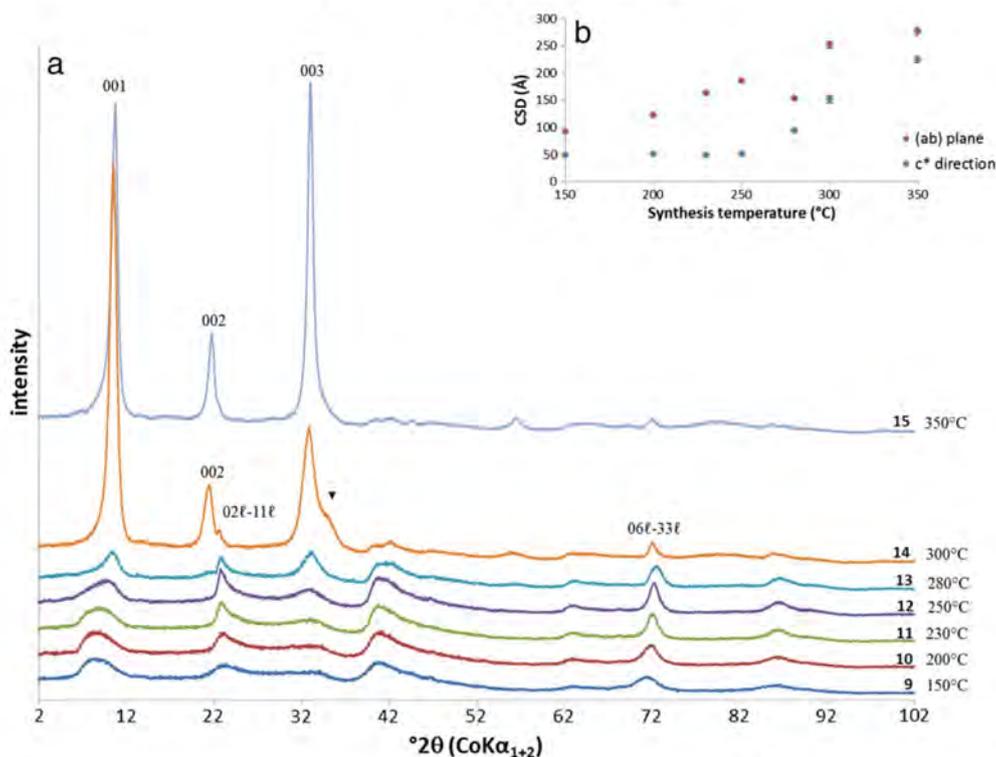


Fig. 5. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3, where the temperature varies from 150 °C to 350 °C (▼: NaAc); the final sodium acetate concentration of the talc precursor was 4 M for all samples, and the syntheses were performed under autogenous pressure over a period of 6 h. (b) CSD sizes in the c* direction and (ab) plane as a function of the synthesis temperature.

with sodium acetate exhibits the typical signs of talc with high CSD values (Fig. 8b). This experiment demonstrates the crucial role of sodium acetate on the talc crystallinity; the removal of sodium acetate induces a

non-negligible change in the pH from 8.8 to 10.1. Fig. 9a illustrates the XRD patterns of the talc samples obtained by varying the salt concentration. These experiments demonstrate that the crystallinity steadily

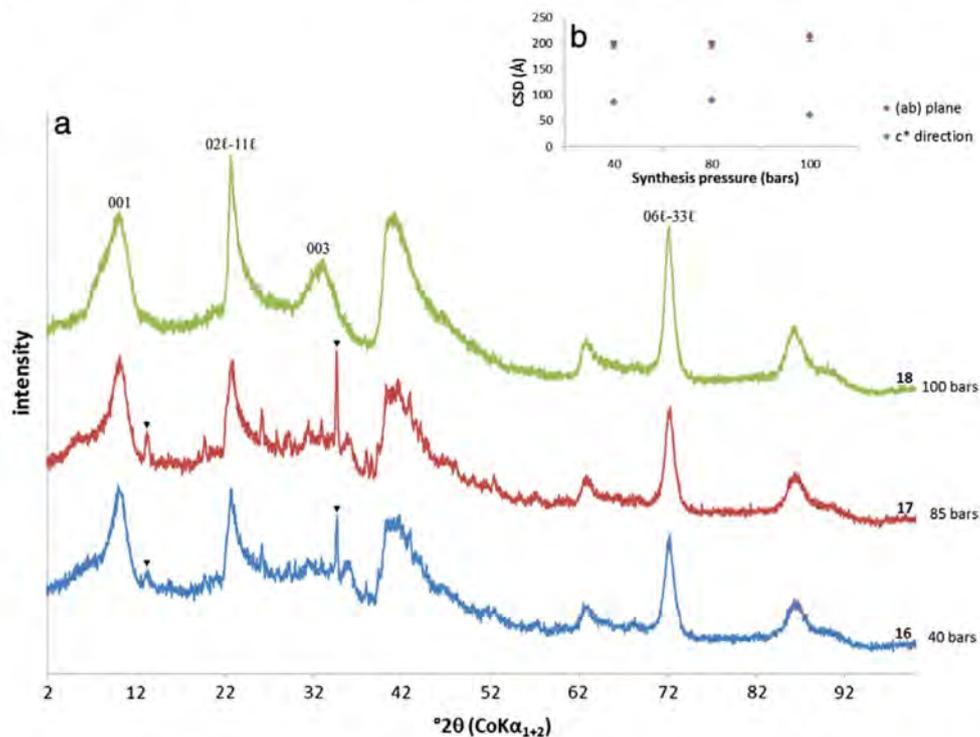


Fig. 6. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 where the pressure varies from 40 bars (autogenous pressure) to 100 bars by the addition of argon (▼: NaAc); the final sodium acetate concentration of the talc precursor was 4 M for all samples, and the syntheses were performed at 250 °C over a period of 6 h. (b) CSD sizes in the c* direction and (ab) plane as a function of the synthesis pressure.

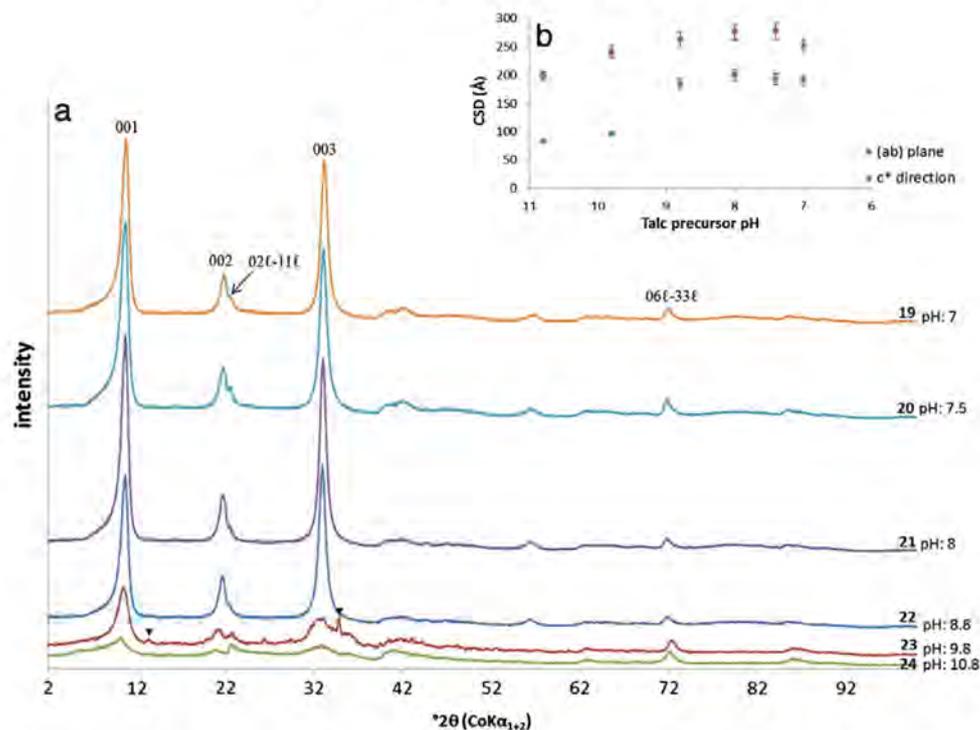


Fig. 7. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 (▼: NaAc), where the pH of the talc precursor was modified by the addition of acetic acid or sodium hydroxide; the final sodium acetate concentration of the talc precursor was 4 M for all samples, and the syntheses were performed at 300 °C under autogenous pressure over a period of 6 h. (b) CSD sizes in the c^* direction and (ab) plane as a function of the pH of the talc precursor.

increases with increasing concentrations of sodium acetate (Fig. 9b). However, the variation of sodium acetate concentration in the precursor does not affect the pH (samples 27–31; Table 2). Consequently, although the sodium salt significantly influences the crystallinity of the talc, this phenomenon cannot be solely attributed to a pH change.

3.3.6. Results of the experiment

We have determined that the reaction time, temperature, pH, and addition of sodium acetate are the main parameters controlling the crystallinity of synthetic talc products. In contrast, the pressure (<120 bars) does not play an important role in the synthesis process. Moreover, the results of the CSD measurements in both the (ab) plane and c^* direction (reported in Table 2) verify the reproducibility of the synthesis process. As an illustration, samples 4, 14, 22, 25, and 30 were synthesized under identical conditions (Table 2). The CSD sizes obtained in the (ab) plane range between 152 and 184 Å, whereas the CSD sizes in the c^* direction are between 252 and 276 Å. Thus, the CSD values obtained are consistent and indicate good reproducibility of order of the synthesis procedure.

The experiments carried out in this report are also essential to reach a compromise between industrial requirements and talc quality. In addition to fine-tuning the process, these experiments reveal the potential to meet the needs of different industrial sectors. Indeed, for targeted applications, the synthesis conditions can be changed to produce talc at a reduced cost for mass production, talc particles developed specifically in the (ab) plane, very small particles or talc particles exhibiting a large extension in the (ab) plane (high lamellarity).

3.4. Implication for industrial applications

3.4.1. Range of synthetic talc crystallinity

Color, purity, particle size, and morphology are common parameters for assessing the quality of talc in industry. For synthetic talc, in addition to controlling the color and purity, the process can be adjusted to develop a defined size, crystallinity, or lamellarity. In the present study, the index of crystalline lamellarity is defined as the ratio between the CSD

sizes in the (ab) plane and c^* direction. This crystalline lamellarity index differs from the actual morphology of the talc particles because the dimensions measured through the Scherrer relation correspond to a domain without any defect within a given particle. However, the obtained CSD size and crystalline lamellarity index values can be used to compare the different talc products. Indeed, 3 different classes of synthetic talc can be distinguished based on this index (Table 2). The first category concerns synthetic talc having a crystalline lamellarity nearest to natural talc (i.e., ~1.0), with a value lower than 1.2. The second category includes talc with a crystalline lamellarity between 1.2 and 2. The last category concerns talc with a crystalline lamellarity higher than 2.

3.4.2. Mineralogical purity

Talc is a common ingredient used in the cosmetic domain for its softness, whiteness, and barrier property. However, this generic term hides the possible presence of numerous associated minerals, such as chlorite, chrysotile, amphibole, and carbonate. To reduce this problem and the likelihood of finding chrysotile fiber, industrial manufacture of cosmetic-grade talc ensures that it does not contain any residual levels of asbestos. Despite this precaution, natural talc used in cosmetic applications contains low levels of Al, Fe, Ni, Co, and Ca due to substitutions in the crystal lattice and/or associated minerals. For this sector, synthetic talc is the solution to ensure a free of associated minerals talc and to guarantee chemical purity. Regular crystalline lamellarity (i.e., between 1.2 and 2) will meet the needs of the cosmetics industry. Based on Table 2, the easiest and most cost-efficient method of obtaining synthetic talc particles is by using the following synthesis parameters: 1) a reaction time of 6 h, 2) a synthesis temperature of 300 °C to guarantee a homogeneous crystallinity, 3) no additional pressure, 4) no pH modification, and 5) a lower salt concentration.

3.4.3. Small particles

Small talc particles are attractive because they present numerous reactive edges. This category of synthetic talc may be of particular interest to the polymer industry. Indeed, filler/polymer adhesion can be

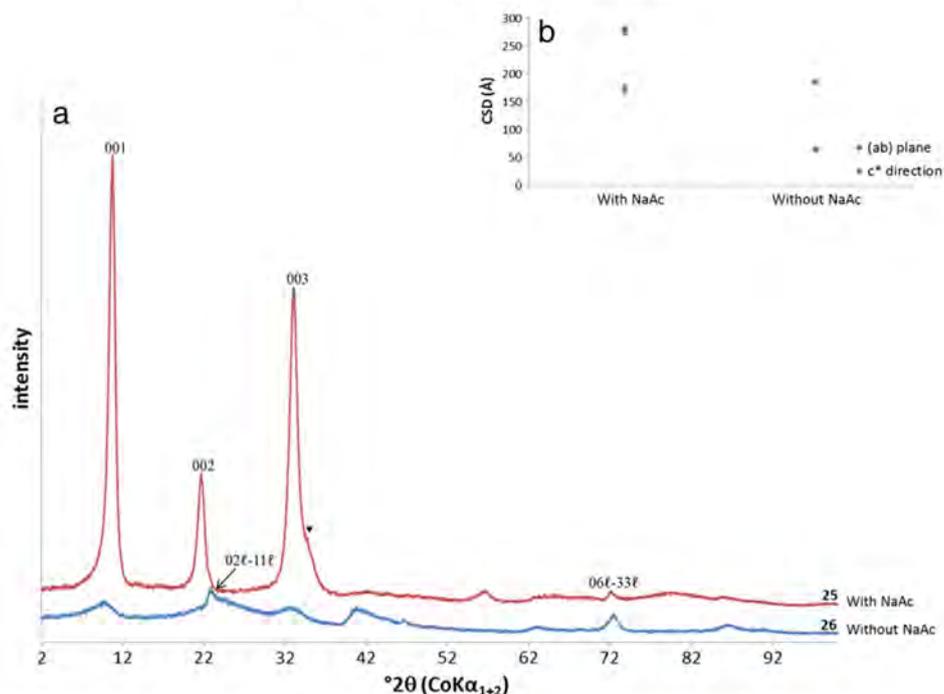


Fig. 8. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 (▼: NaAc), where the talc precursor was in the presence or absence of sodium acetate. (b) CSD sizes in the c^* direction and (ab) plane as a function of the presence of sodium acetate.

easily promoted by the addition of a compatibilizing agent, such as an organosilane (Chabrol et al., 2010; Yousfi et al., 2013). Small talc particles have a crystalline lamellarity higher than 2. Based on Table 2, small particles can be obtained in several ways: 1) after a short hydrothermal treatment (1–3 h), 2) at synthesis temperatures between 200 to 250 °C, or 3) at a pH higher than 8.8. Considering development for industrial applications, a process without any additive would be preferred. To guarantee the production of a single-crystallinity product, fine-tuning the process by changing the reaction time (solution 1) is preferable to changing the synthesis temperature (solution 2).

3.4.4. Flat particles

Natural talc is currently used in various applications, such as aeronautical coatings, for its barrier effect and coating power due to its lamellar structure. The main difference between natural and synthetic talc is the crystallinity in the c^* direction. For coating applications, the same results would be obtained with natural and synthetic talc because the crystallinity in the (ab) plane is the most important parameter. Thickness will then be the determining difference. For similar (ab) plane dimensions, the thickness of the CSD will be at least half that of natural talc. In aeronautical coatings, the use of thinner talc particles

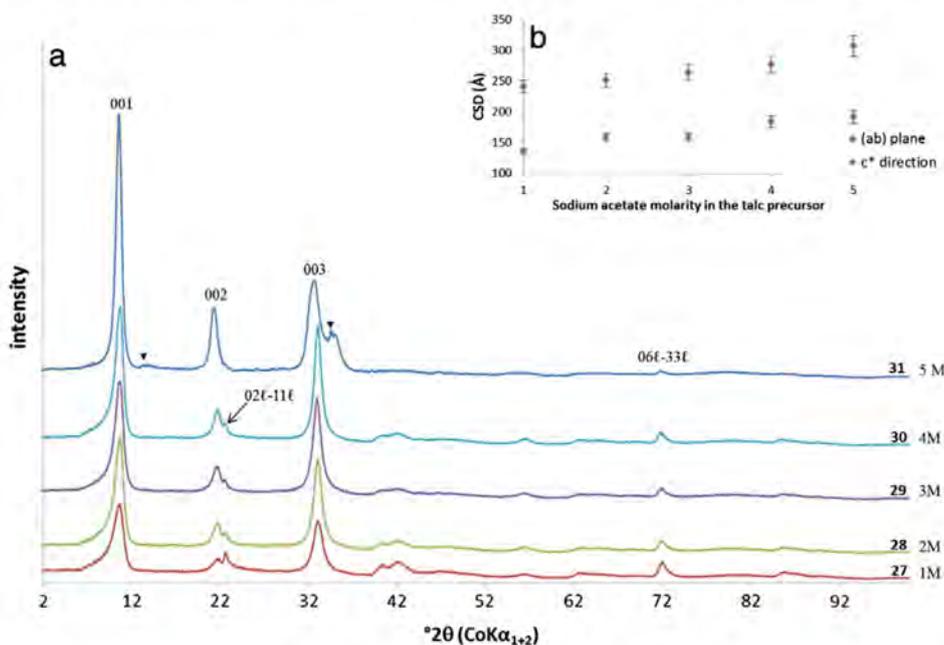


Fig. 9. (a) X-ray powder diffraction patterns of synthetic talc from P3 where the sodium acetate concentration of the talc precursor was modified from 1 M to 5 M (▼: NaAc); the syntheses were performed at 300 °C under autogenous pressure over a period of 6 h. (b) CSD sizes in the c^* direction and (ab) plane as a function of the sodium acetate concentration.

would reduce the coating weight. Use of lighter components would improve the fuel efficiency of aircrafts and reduce CO₂ emissions. Table 2 demonstrates that the extension in the (ab) plane is higher than the crystallinity in the c* direction, irrespective of the reaction conditions. High crystalline lamellarity index values (i.e., higher than 2) can be obtained in different ways: 1) after a short hydrothermal treatment (1–3 h), 2) at synthesis temperatures between 200 °C and 250 °C, 3) after basification of the talc precursor, or 4) after hydrothermal treatment of a talc precursor without sodium acetate. There are two industrial methods that could be developed. The first consists in performing the synthesis of a non-modified talc precursor over a period of a few hours (2–3) at 300 °C under autogenous pressure (85 bars). The second solution would be to modify the talc precursor with sodium hydroxide by one pH unit. This modification would then lead to another series of experiments to determine the optimal reaction time and sodium acetate concentration.

3.4.5. Purity and high crystallinity

Natural talc is used in medicine, particularly in the treatment of pleurothorax. Talc is known to be the most effective chemical pleurodesis agent. These applications demand the purest talc, and recent reports also emphasize the necessity of using highly crystalline talc (Ferrer et al., 2002; Maskell et al., 2004). Synthetic talc is pure, and drastic reaction conditions allow for a close approximation of the structure of natural talc. In terms of production scale, the demand is very low because pleurodesis treatment requires only a very small quantity of material for each application (2–6 g). Synthetic talc processes could be adapted to produce this highly crystalline synthetic talc. A lamellarity index close to that of natural talc (lower than 1.2) would require synthesis temperatures higher than 350 °C and a reaction time longer than 10 days.

4. Conclusions

Synthetic talc appears to meet the needs of industrial applications and should substitute natural talc in niche market applications. Nanometric particle size and purity are the first added values of synthetic talc. Its synthesis on an industrial scale is conceivable, as an inexpensive, convenient, and rapid method of preparation has emerged. The use of inexpensive raw materials, some of which can be reused in the next synthesis and, more particularly, the time saved by the newest process are the most significant advancements. The experiments performed in the present study regarding the reaction time, temperature, pressure, pH, and salt concentration were designed to fine-tune the P3 process by determining the optimal synthetic parameters. We found that increases in the reaction time, temperature, acidity, and salt concentration enhance the crystallinity of the talc as defined from the CSD measurements in both the (ab) plane and c* direction. In contrast, synthesizing talc under increased pressure does not improve the crystallinity. These types of experiments are essential to meet the demands of industry, where the process must be optimized in terms of production costs. In addition, our experiments aim at improving the quality of synthetic talc, which is also required for industrial applications.

Acknowledgments

This study was financially supported by the ANR-09-MAPR-0017 project. We thank C. Nkoumbou and the anonymous reviewer for their constructive comments.

References

Bowen, N.L., Tuttle, O.F., 1949. The system MgO–SiO₂–H₂O. *Geol. Soc. Am. Bull.* 60, 439–460.
 Brindley, G., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Monograph (Mineralogical Society (Great Britain)), no. 5. Mineralogical Society, London, p. 495.

Chabrol, K., Gressier, M., Pebere, N., Menu, M.J., Martin, F., Bonino, J.P., Marichal, C., Brendle, J., 2010. Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting. *J. Mater. Chem.* 20, 9695–9706.
 Decarreau, A., Mondesir, H., Besson, G., 1989. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talcs between 80 °C and 240 °C. *C. R. Acad. Sci. II* 308, 301–306.
 Drummond, S.E., Palmer, D.A., 1986. Thermal decarboxylation of acetate. Part II. Boundary conditions for the role of acetate in the primary migration of natural gas and the transportation of metals in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 825–833.
 Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2012. Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO2012085239 A1.
 Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013d. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Phys. Chem. Miner.* 40, 361–373.
 Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR2977580 B1.
 Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013b. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR2969594 B1.
 Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013c. Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO2013004979 A1.
 Eberl, D., Whitney, G., Khoury, H., 1978. Hydrothermal reactivity of smectite. *Am. Mineral.* 63, 401–409.
 Ferrage, E., Martin, F., Boudet, A., Petit, S., Fourty, G., Jouffret, F., Micoud, P., De Parseval, P., Salvi, S., Bourgerette, C., Ferret, J., Saint-Gerard, Y., Buratto, S., Fortune, J.P., 2002. Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *J. Mater. Sci.* 37, 1561–1573.
 Ferrage, E., Seine, G., Gaillot, A.C., Petit, S., De Parseval, P., Boudet, A., Lanson, B., Ferret, J., 2006. Structure of the 001 talc surface as seen by atomic force microscopy comparison with X-ray and electron diffraction results. *Eur. J. Mineral.* 18, 483–491.
 Ferrer, J., Montes, J.F., Villarino, M.A., Light, R.W., Garcia-Valero, J., 2002. Influence of particle size on extrapleural talc dissemination after talc slurry pleurodesis. *Chest* 122, 1018–1027.
 Johannes, W., 1969. An experimental investigation of the system MgO–SiO₂–H₂O–CO₂. *Am. J. Sci.* 267, 1083–1104.
 Kharaka, Y.K., Carothers, W.W., Rosenbauer, R.J., 1983. Thermal decarboxylation of acetic acid: implications for origin of natural gas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 397–402.
 Kloprogge, J.T., Komarneni, S., Amonette, J.E., 1999. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays Clay Miner.* 47, 529–554.
 Lèbre, C., 2004. Elaboration de talc "nanométrique" par synthèse hydrothermale et synthèse sol–gel. Master thesis Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
 Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). PhD thesis Toulouse, France, Université Paul Sabatier.
 Martin, F., Micoud, P., Delmotte, L., Marichal, C., Le Dred, R., De Parseval, P., Mari, A., Fortune, J.P., Salvi, S., Beziat, D., Grauby, O., Ferret, J., 1999. The structural formula of talc from the Trimouns Deposit, Pyrenees, France. *Can. Mineral.* 37, 997–1006.
 Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2006. Matériau composite utilisable comme revêtement lubrifiant. FR2848219 B1.
 Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008a. Procédé de préparation de compositions talqueuses comprenant des particules minérales silico/germano-métalliques synthétiques. FR2903680 B1.
 Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008b. Method for preparing talcose compositions comprising synthetic mineral particles containing silicon, germanium and metal. WO2008009799 A2.
 Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferrage, E., Ferret, J., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008c. Method for preparing a synthetic talc composition from a kerolite composition. WO2008009801 A2.
 Martin, F., Arseguet, D., Bonino, J.P., Decarreau, A., Ferret, J., Ferrage, E., Grauby, O., Lèbre, C., Petit, S., 2008d. Procédé de préparation d'une composition de talc synthétique à partir d'une composition de kéroïlites. FR2903682 B1.
 Martin, F., Baylac, V., Bonino, J.P., Ferret, J., Lèbre, C., Micoud, P., 2008e. Composite material consisting of a metal matrix in which synthetic lamellar phyllosilicated nanoparticles are distributed. WO2009081046 A9.
 Martin, F., Bachin, P., Barthes, P., Bonino, J.P., Ferrage, E., Vaillant, S., Vautrin, W., 2009. Composite material consisting of a metal matrix in which synthetic lamellar phyllosilicated nanoparticles are distributed. WO2009081046 A9.
 Martin, F., Baylac, V., Bonino, J.P., Ferret, J., Lèbre, C., Micoud, P., 2010. Matériau composite constitué par une matrice métallique dans laquelle sont réparties des nanoparticules phyllosilicatées lamellaires synthétiques. FR2925529 B1.
 Maskell, N.A., Lee, Y.C.G., Gleeson, F.V., Hedley, E.L., Pengelly, G., Davies, R.J.O., 2004. Randomized trials describing lung inflammation after pleurodesis with talc of varying particle size. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 170, 377–382.
 Nam, H.-J., Ebina, T., Ishii, R., Yokota, H., Mizukami, F., 2009. Influence of coexistent salt on hydrothermal synthesis of smectite and film-formability of the smectite. *Appl. Clay Sci.* 46, 209–215.
 Otsuka, R., Imai, N., Sakamoto, T., 1972. Stability of stevensite under hydrothermal conditions (Memoirs of the school of science and Engineering). Waseda University, Tokyo, Japan.
 Otsuka, R., Sakamoto, T., Suzuki, S., Shinoda, S., Koshimizu, H., 1979. Hydrothermal treatment of pectolite—experimental studies of the genesis of stevensite and "hydrated-talc". 3rd report. *Koubutugaku-Zasshi*, pp. 170–186.
 Palmer, D.A., Drummond, S., 1986. Thermal decarboxylation of acetate. Part I. The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 813–823.
 Roy, D., Roy, R., 1955. Synthesis and stability of minerals in the system MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. *Am. Mineral.* 40, 147–178.

- Sakamoto, T., Koshimizu, H., Otsuka, R., 1981. Hydrothermal treatment of wollastonite—experimental studies of the genesis of stevensite and “hydrated-talc”. 4th report. *Koubutugaku-Zasshi*, pp. 55–65.
- Sanchez-Soto, P.J., Wiewióra, A., Avilés, M.A., Justo, A., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L., Bylina, P., 1997. Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape. *Appl. Clay Sci.* 12, 297–312.
- Scherrer, P., 1918. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 2, 96–100.
- Science Lab.com, Inc., 2013. Material safety data sheet of sodium acetate. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924952>.
- Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2013. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. *J. Colloid Interface Sci.* 403, 29–42.
- Zhang, D., Zhou, C.-H., Lin, C.-X., Tong, D.-S., Yu, W.-H., 2010. Synthesis of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 50, 1–11.

3 Insertion de cations di ou tétravalents

La transposition à l'échelle industrielle de la synthèse de talc stimule la recherche de moyens permettant d'augmenter la qualité du talc synthétique et/ou de réduire ses coûts de production. Dans le cadre de cette dualité qualité/productivité, des modifications peu coûteuses du prototalc ont été envisagées, comme l'insertion en faible quantité de cations di ou tétravalents.

Des synthèses de talcs substitués par du germanium en couche tétraédrique et/ou du nickel et/ou du cobalt en couche octaédrique sont rapportées par Martin et al. (1992; 1994). Il s'agit de substitutions homovalentes, c'est-à-dire qu'un cation est remplacé par un autre de valence identique, sans modifier la charge électrique du feuillet du talc. D'après ces auteurs, la substitution par du germanium permet d'augmenter considérablement la cristallinité des talcs sans pour autant changer le groupe de symétrie du réseau cristallin. Plus tard, Lèbre (2007) a réalisé trois séries chimiques Mg-Ni, Mg-Co et Ni-Co de talcs issus du protocole P1 dans le but d'obtenir une gamme de produit colorés. Celui-ci montre l'existence de solution solides entre les différents pôles et décrit des produits ayant une structure équivalente aux talcs synthétiques Si-Mg issu de P1 mais présentant une cristallinité plus faible et un taux d'hydratation plus important qu'un talc purement Si-Mg.

Le procédé P3 est parfaitement adapté à la synthèse de talcs substitués tels que Si-Ni, Si-Co ou Ge-Mg. En effet, les diffractogrammes de rayons X des échantillons substitués à 100 % par du nickel et du cobalt présentent les raies de diffraction caractéristiques du talc (Fig. 1a). Dans le cas du procédé P3, la substitution cationique par du nickel ou du cobalt permet d'égaliser voire de dépasser la cristallinité des talcs synthétiques Si-Mg obtenues classiquement lors d'une synthèse de talc Si-Mg à 300°C pendant 6 h sous pression autogène (Fig. 1b). Ce talc sera appelé TSR pour Talc Synthétique de Référence. D'autres cations comme le zinc, le manganèse ou le cuivre ont été testés. Contrairement au nickel et au cobalt qui forment des solutions solides avec le magnésium, le zinc, le manganèse et le cuivre ne peuvent pas substituer à 100% le magnésium en couche octaédrique: les solutions solides sont limitées à quelques dizaines de pourcents (effet Jahn-Teller, taille des cations supérieure à celle du magnésium). Dans le cas du zinc, quand la teneur est supérieure à 50 % de substitution, deux phases minérales sont synthétisées par voie hydrothermale: du talc et de la willémitte (Zn_2SiO_4). Les limites d'insertion cationique avant démixtion de phase dans le cas du manganèse et du cuivre ne sont aujourd'hui pas connues (cela demanderait une étude cristalochimique complémentaire).

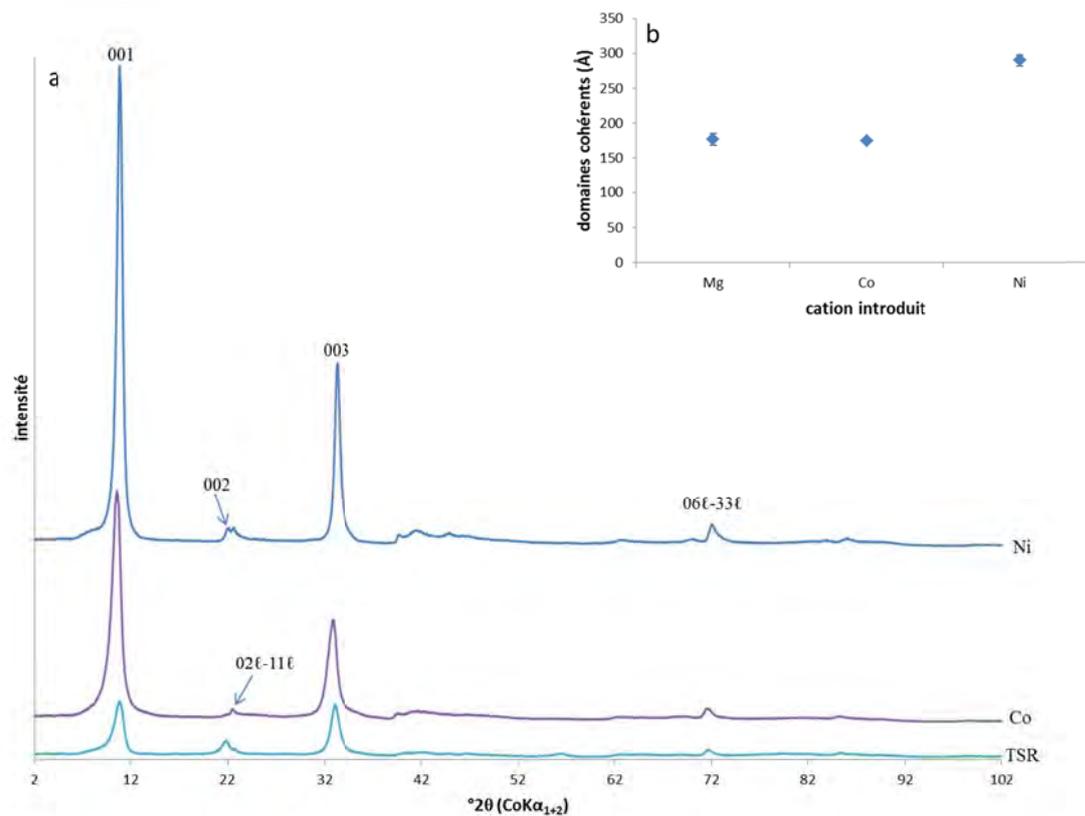


Figure 1 (a) Diffractogrammes de rayons X de talcs substitués à 100% par du nickel et du cobalt en couche octaédrique; TSR: Talc synthétique Si-Mg de référence; (b) évolution de la taille des domaines cohérents

Ainsi, le zinc, le cuivre ou le manganèse peuvent être introduits en proportion modérée. La Figure 2a montre les diffractogrammes de rayons X de produits issus du procédé P3 et substitués à 1% soit par des cations divalents en couche octaédrique (Cu, Mn, Zn, Ni, Co) soit par du germanium, cation tétravalent, en couche tétraédrique. Tous présentent les raies de diffraction caractéristiques du talc. La Figure 2b décrit l'évolution de la cristallinité en fonction du cation inséré. Il en résulte qu'après un traitement hydrothermal à 300°C pendant 6h sous pression de vapeur d'eau saturante, seules les insertions en faible proportion de cobalt et de zinc permettent d'augmenter la taille des domaines cohérents dans la direction c^* . Des cristallinités similaires sont, en revanche, obtenues par l'insertion de manganèse ou de nickel.

Dans le souci d'adapter notre nouveau procédé de synthèse aux exigences industrielles, nous avons cherché à "booster" la synthèse par l'insertion de cation. Ainsi, pour augmenter la productivité du talc synthétique, nous cherchons à réduire les coûts de production.

Pour cela, nous avons testé deux hypothèses: l'insertion de cations di- ou tétravalents permettrait:

- d'augmenter la cristallinité des talcs synthétiques issu du procédé P3; et/ou
- de diminuer la durée de traitement hydrothermal.

Seuls les cations nickel, cobalt, zinc et germanium seront discutés dans la prochaine partie.

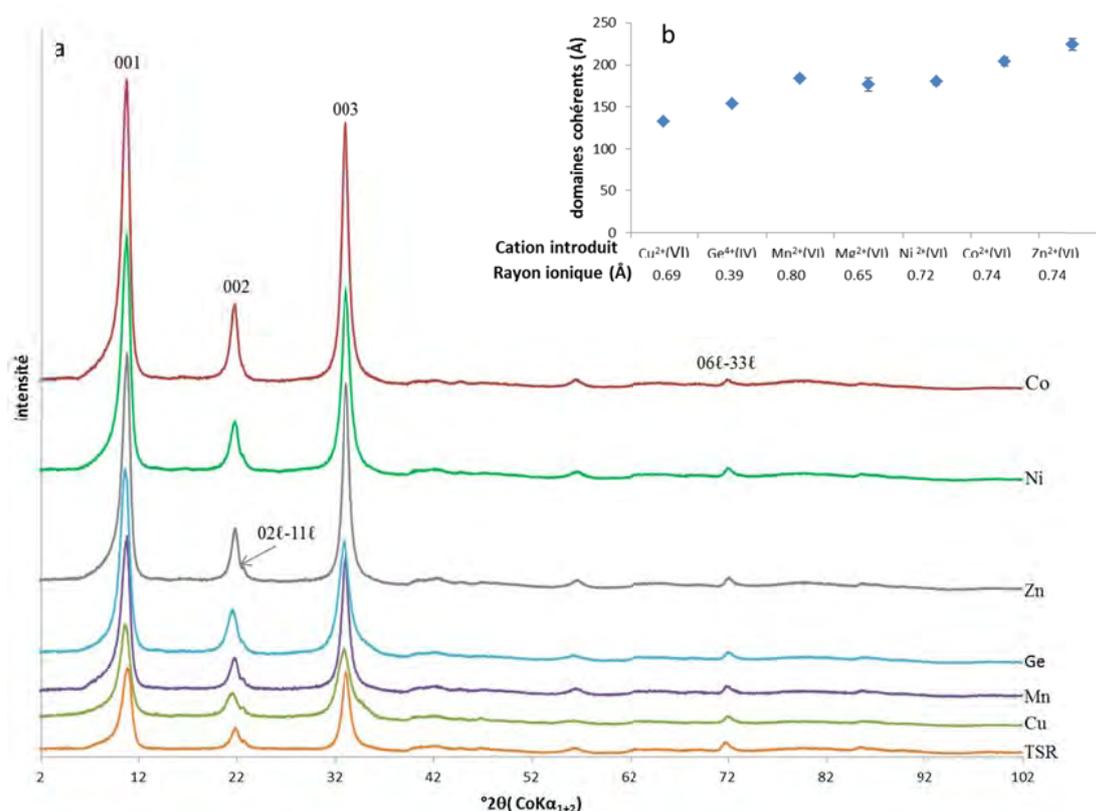


Figure 2 (a) Diffractogrammes de rayons X de talcs substitué à 1% par des cations divalents (Cu, Mn, Zn, Ni, Co) ou par un cation tétravalent (Ge); TSR: Talc Synthétique Si-Mg de Référence; (b) évolution de la taille des domaines cohérents

3.1 Augmenter la cristallinité du talc

Pour vérifier cette hypothèse, des talcs substitués en partie par des cations divalents (Ni, Co, Zn) en couche octaédrique et/ou par des cations tétravalents (Ge) en couche tétraédrique ont été synthétisés. Les taux de substitutions variaient entre 0,1% et 100%. Les Figures 3 et 4 montrent l'évolution de la taille des domaines cohérents en fonction du pourcentage du taux de substitution. Ces synthèses ont toutes été réalisées pendant 6 heures dans des réacteurs de 400 ml en titane à 300°C sous pression de vapeur d'eau saturante à 85 bars. Le contrôle de la structure de type talc a été réalisé par diffraction des rayons X. Ces diffractogrammes ont ensuite permis de calculer la taille des domaines cohérents selon la relation de Debye-Scherrer dans la direction c^* à l'aide des raies 001 et 003 (Fig. 3) et dans le

plan (ab) grâce à la raie 06 ℓ -33 ℓ (Fig. 4). Afin de juger de l'augmentation de la cristallinité, les tailles de domaines cohérents ont été comparées à celle du Talc Synthétique de Référence (TSR).

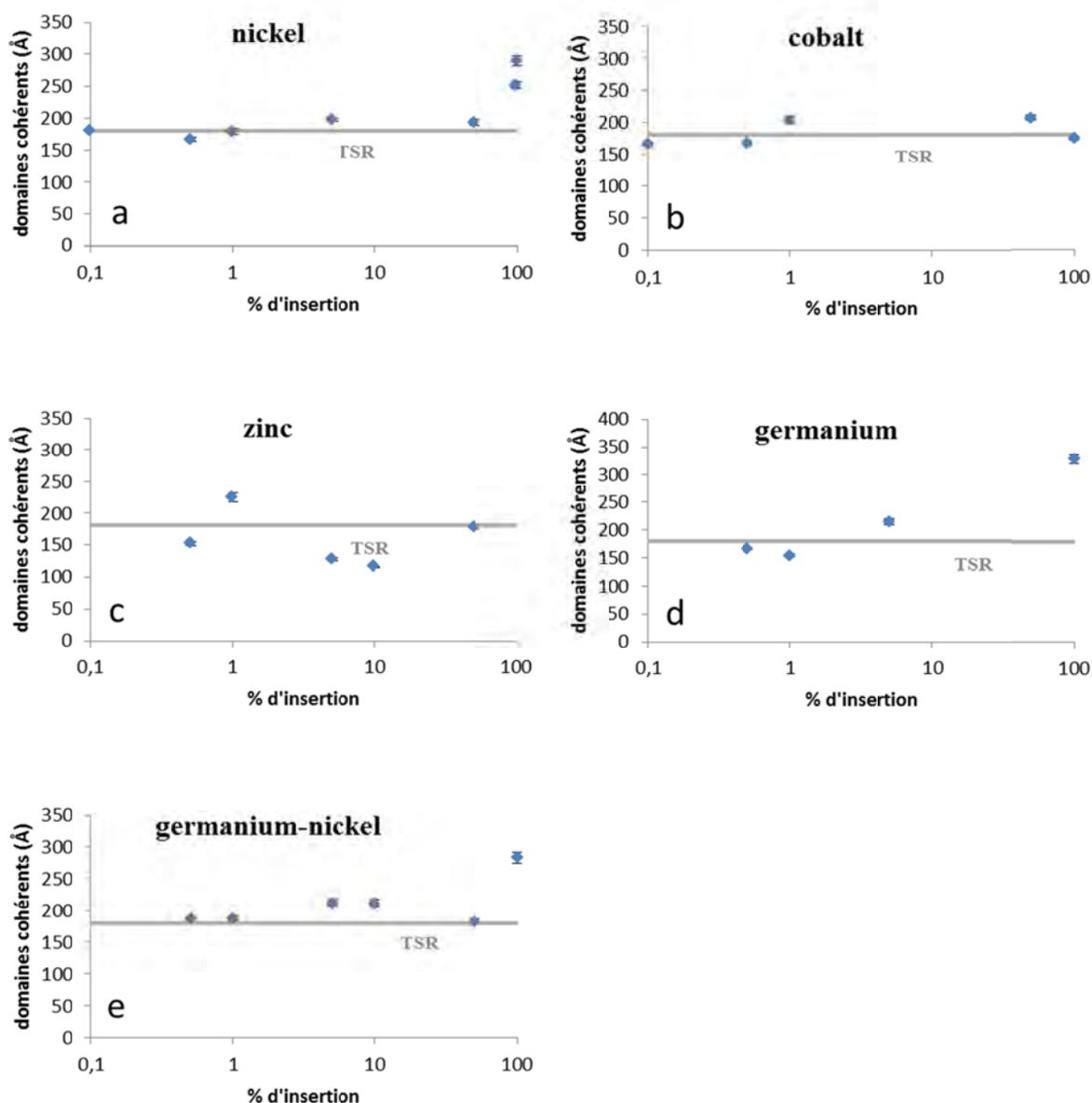


Figure 3 Evolution de la taille des domaines cohérents dans la direction c^* de talcs substitués par (a) du nickel, (b) du cobalt, (c) du zinc, (d) du germanium et (e) du germanium et du nickel, en fonction du pourcentage d'insertion; TSR: Talc Synthétique Si-Mg de Référence

La substitution homovalente en couche octaédrique par du nickel (Fig. 3a), du cobalt (Fig. 3b) ou du zinc (Fig. 3c) n'est pas probante. En effet, pour des taux de substitution inférieurs ou égaux à 10%, les tailles des domaines cohérents dans la direction c^* restent inférieures ou similaires à celle du talc synthétique de référence. Dans le cas du nickel, les taux de substitutions importants permettent d'augmenter significativement la taille des domaines cohérents dans la direction c^* . En revanche, cette

observation n'est pas confirmée dans le cas du cobalt. Dans le plan (ab), les développements lamellaires des talcs substitués par du nickel (Fig. 4a) ou du cobalt (Fig. 4b) sont analogues à ceux du talc de référence, et ce quel que soit le taux de substitution.

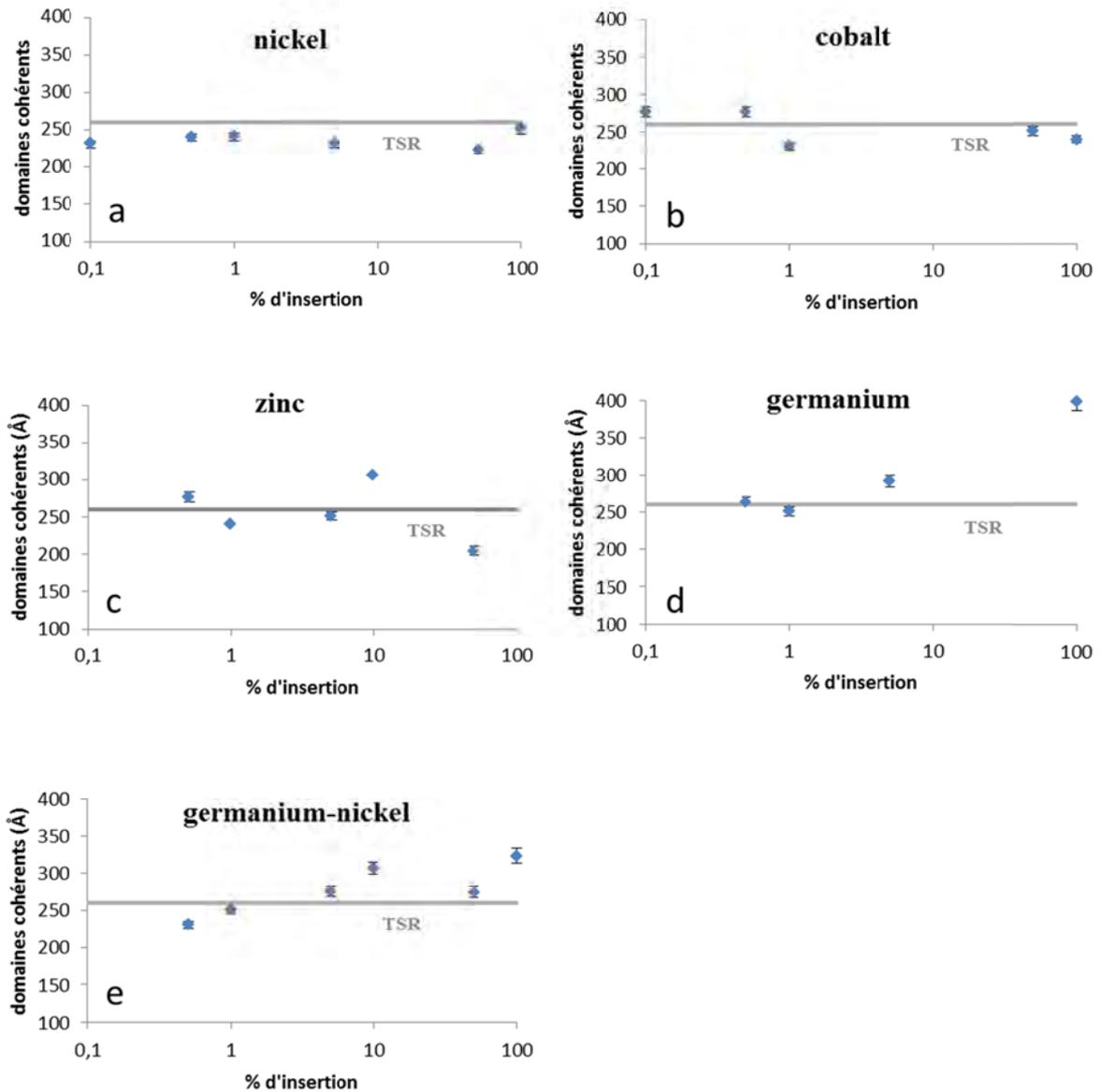


Figure 4 Evolution de la taille des domaines cohérents dans le plan (ab) de talcs substitués par (a) du nickel, (b) du cobalt, (c) du zinc, (d) du germanium et (d) du germanium et du nickel, en fonction du taux d'insertion; TSR: Talc Synthétique Si-Mg de Référence

La substitution du silicium par du germanium en couche tétraédrique est plus concluante. Pour de faibles taux de substitution, entre 0,1 à 1%, des résultats similaires au talc synthétique de référence (TSR) sont observés tant dans la direction c^* (Fig. 3d) que dans le plan (ab) (Fig. 4d). Cependant, dès 5% une augmentation de la taille des domaines cohérents est visible. 5% de germanium dans la structure du talc permet ainsi d'accroître de 30 Å la taille des domaines cohérents tant dans le plan (ab) que dans la direction c^* .

L'association de substitutions en couche octaédrique par du nickel et en couche tétraédrique par du germanium tend à augmenter la taille des domaines cohérents dans la direction c^* (Fig. 3e) et dans le plan (ab) (Fig. 4e) à partir de 5% de substitution.

3.2 Diminuer la durée de synthèse du talc

Afin de vérifier la seconde hypothèse, une série de talc substituée par 0,5% de nickel en couche octaédrique a été synthétisée à 300°C sous pression autogène, en faisant varier la durée de synthèse entre 1 heure et 6 heures. Comme précédemment, les synthèses ont été contrôlées par diffraction des rayons X et les tailles de domaines cohérents ont été évaluées. Ces résultats ont été comparés au talc synthétique de référence Si-Mg. La Figure 5 montre l'évolution de la cristallinité de ces talcs en fonction de la durée de synthèse.

Il apparaît que pour de courtes durées de synthèse, la taille des domaines cohérents est plus grande en présence d'un très faible taux de substitution. Ainsi, pour atteindre une même taille de domaine cohérent, il faut moins de temps en présence d'un peu de nickel. Par exemple, pour atteindre une taille de domaines cohérents de 100 Å, 1h40 est nécessaire en présence de nickel, alors qu'il faut attendre 1h10 de plus pour un talc Si-Mg. En revanche, cet écart diminue lorsque la durée de synthèse augmente car l'augmentation de la taille des domaines cohérents est plus rapide dans le cas d'un talc Si-Mg (la pente de la courbe de tendance est plus importante). En effet, une cristallinité de 120 Å est obtenue en 2h45 pour un talc substitué alors qu'il faut attendre 3h35 pour le même résultat pour un talc classique, c'est-à-dire 50 minutes de plus. Au bout de 6h, des tailles de domaines cohérents similaires sont obtenues.

L'effet d'autres cations en faible proportion a été testé à 300°C sous pression autogène après 3 heures et 6 heures de synthèse. Il en ressort les mêmes résultats: au bout de 3 heures, quel que soit le cation, la taille du domaine cohérent est plus importante que celle d'un talc classique; après 6 heures de synthèse, celle-ci devient inférieure ou égale à celle du talc de référence Si-Mg.

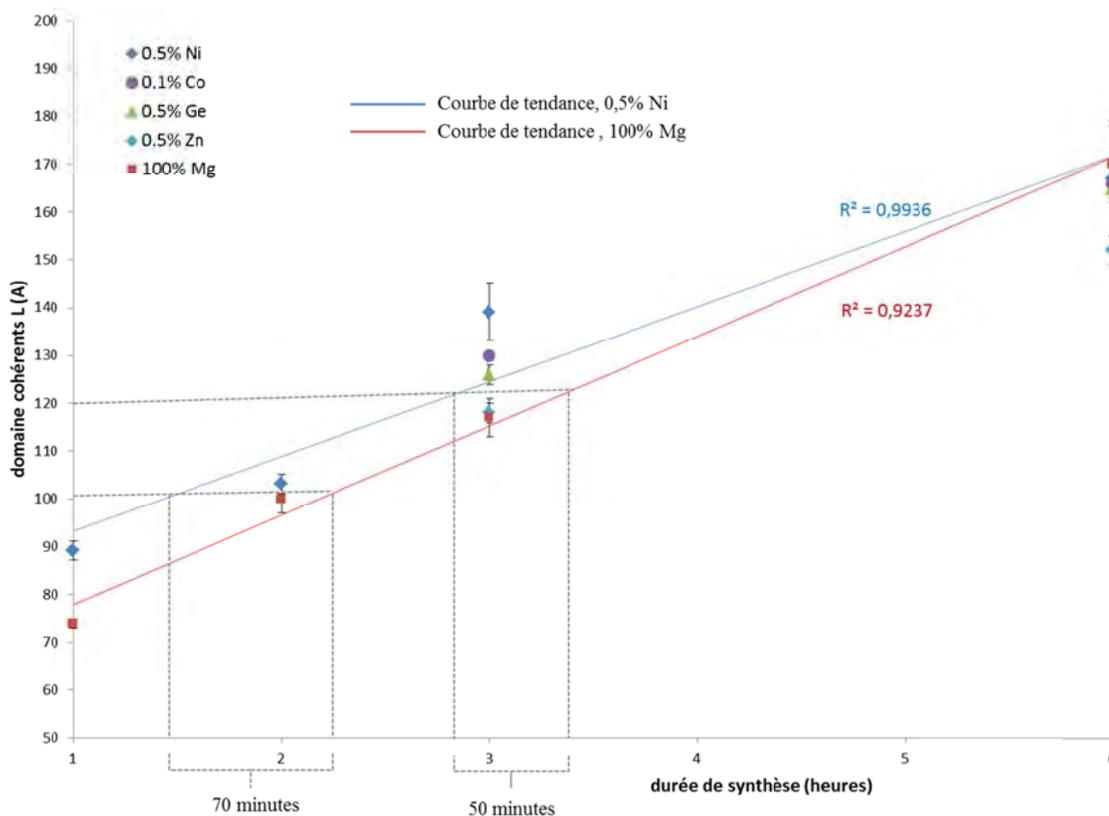


Figure 5 Evolution de la taille des domaines cohérents selon c^* en fonction de la durée de synthèse

3.3 Discussion

3.3.1 D'un point de vue industriel

D'importants taux de substitution par du nickel (supérieur à 50%) permettent d'augmenter considérablement la cristallinité des talcs dans la direction c^* (Fig. 3a). Une étude de toxicité portant sur le potentiel sensibilisant d'un talc substitué entièrement par du nickel en couche octaédrique a été réalisée par le Centre International de Toxicologie (test LLNA pour *Local Lymph Node Assay*) et a montré le caractère non-sensibilisant de celui-ci (résultats non-publiés). Cependant, malgré la non-toxicité de ce talc nickélique, d'un point de vue industriel, cette option est difficilement concevable principalement à cause du prix de l'acétate de nickel. Celui-ci est trois fois plus cher que l'acétate de magnésium. Pour atteindre la même cristallinité, la solution serait plutôt d'augmenter la durée de traitement hydrothermal.

Dans le cas du cobalt et du zinc, les meilleures cristallinités dans la direction c^* ont été obtenues avec 1% de substitution. Au vu du meilleur résultat avec le zinc et du prix des réactifs (Table 1), l'industriel préférera rajouter quelques pourcents de zinc dans la structure. L'intérêt de substituer un faible pourcentage de magnésium par des cations divalents tels que le nickel, le cobalt ou le zinc est le maintien de la coloration blanche, ce qui est commercialement un avantage pour certains secteurs industriels comme les cosmétiques où les charges naturelles sont "mesurées" en terme de blancheur.

	prix/100g (€)
acétate de magnésium tétrahydrate	10.9
acétate de nickel (II) tétrahydrate	37.6
acétate de cobalt (II) tétrahydrate	54.8
acétate de zinc dihydrate	12.2
oxyde de germanium (IV)	1019.2

Table 1 Prix des réactifs (issus de Sigma-Aldrich)

L'ajout de germanium dans la structure du talc présente aussi l'avantage d'augmenter la cristallinité du talc si le taux de substitution du silicium par du germanium est supérieur à 5 %. Contrairement aux substitutions cationiques en couche octaédrique, une augmentation de l'extension dans le plan (ab) est aussi observée. Cependant, le métagermanate de sodium n'est pas facilement disponible dans le commerce. La solution de métagermanate est très coûteuse. De ce fait, "booster" la synthèse en introduisant quelques pourcents de germanium n'est pas la solution la plus rentable. De plus, la diffraction des rayons X a révélé que le métagermanate de sodium utilisé n'est pas pur.

L'association germanium-nickel permet au-delà d'un taux de substitution de 5 %, d'augmenter aussi la cristallinité des talcs dans la direction c^* et dans le plan (ab). En revanche, cette association se révèle coûteuse et des résultats similaires (dans la direction c^* uniquement) peuvent être obtenus à moindre coût par des substitutions cationiques uniquement en couche octaédrique.

Dans une perspective industrielle, il apparaît intéressant d'ajouter des cations en proportion inférieure à 1% dans le but de diminuer la durée de synthèse. Pour une même cristallinité, le gain de temps par l'insertion de cations divalents ou tétravalents peut varier jusqu'à 1 heure. L'inconvénient de cette "astuce" pour augmenter la productivité du talc synthétique est que la cristallinité est limitée à une taille de domaine cohérent assez faible puisque à partir de 6h, les mêmes tailles de domaines cohérents sont obtenues.

Néanmoins, dans le but de consolider ces résultats, il serait intéressant de faire une étude de reproductibilité.

3.3.2 D'un point de vue académique

Dans les phyllosilicates, les dimensions latérales des couches tétraédriques sont plus larges que celles des couches octaédriques. Radoslovich et Norrish (1962) et Zvyagin (1957) ont montré que la couche tétraédrique peut réduire ses dimensions latérales par des rotations dans le plan (ab) et des basculements de tétraèdres. Ainsi, la couche tétraédrique modulable s'adapte aux dimensions de la couche octaédrique, difficilement déformable puisque tous les octaèdres sont occupés par des cations divalents. Ainsi, les augmentations de cristallinité témoignent d'adaptations plus aisées entre les couches tétraédriques et octaédriques où deux phénomènes s'associent: des variations tétraédriques (rotations et basculements) plus importantes et des variations de dimensions latérales des couches

octaédriques quand la taille du cation augmente. Pour les cations nickel, cobalt et zinc, les dimensions latérales de la couche octaédrique augmentent et se rapprochent de celles des couches tétraédriques, permettant une adaptation plus aisée et des augmentations de cristallinité selon c^* et dans le plan (ab) (Martin et al., 1992).

3.4 Conclusion

L'insertion cationique a ici été envisagée comme un outil capable d'augmenter la productivité du procédé P3. Deux hypothèses ont été testées:

- hypothèse 1: l'insertion de cations di et/ou tétravalents permettrait d'augmenter la cristallinité des talcs;
- hypothèse 2: l'insertion de cations di et/ou tétravalents permettrait de réduire la durée de traitement hydrothermal.

Les résultats indiquent que l'hypothèse 1 est vérifiée dans le cas du nickel ou du germanium uniquement pour des taux de substitution important (supérieur à 50 %). Mais ce résultat n'est pas intéressant industriellement parlant puisque les réactifs de nickel ou germanium sont beaucoup plus chers que les sources de magnésium ou de silicium couramment utilisées. Dans le cas du cobalt et du zinc, une cristallinité légèrement supérieure à un talc purement Si-Mg a été obtenue pour de faibles taux de substitution (1 %).

Concernant l'hypothèse 2, une réduction de la durée du traitement hydrothermal peut être envisagée lors de la synthèse de talc faiblement substitué mais uniquement pour des temps de synthèse assez brefs et donc des faibles cristallinités.

4 Synthèse hydrothermale sous chauffage micro-ondes

Toujours dans le but d'augmenter la productivité du talc synthétique, une voie de chauffage alternative a été expérimentée: le chauffage par irradiation micro-ondes. Contrairement au chauffage traditionnel par conduction, les micro-ondes échauffent directement le produit à traiter. Malgré cette différence, le principe de la synthèse est le même puisqu'il s'agit d'un traitement hydrothermal sous autoclave. Comme précédemment, l'objectif de ces tests est de diminuer les coûts de production en agissant sur la durée et la température de synthèse, tout en conservant une qualité suffisante des talcs synthétiques pour les applications.

4.1 Principe du chauffage micro-ondes

D'après Neas et Collins (1988), Mingos (1991), Laurent (1994), Jacob et al. (1995), Rao et al. (1999), Marquié (2000), les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques non ionisantes composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique dont les fréquences s'échelonnent entre 0,3 et 300 GHz ce qui correspond à des longueurs d'ondes entre 1 mm et 1 m. Une grande partie du spectre micro-ondes est utilisée pour communiquer et seulement quelques fréquences situées à 28 GHz,

2,45 GHz, 915 MHz et 434 MHz sont allouées aux applications énergétiques (chauffage, séchage, cuisson). La majorité des recherches sur le chauffage micro-ondes est réalisée à $2,45 \pm 0,5$ GHz, ce qui correspond à une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm (Fig. 6).

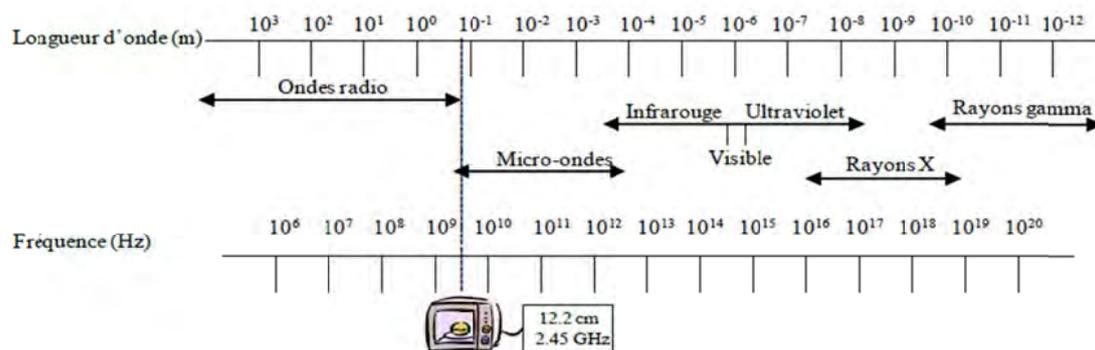


Figure 6 Spectre électromagnétique

Le chauffage micro-ondes résulte de la dégradation en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein du matériau lui-même. Par conséquent, le flux de chaleur lors du chauffage par micro-ondes s'oriente de l'intérieur vers l'extérieur contrairement au chauffage classique par conduction. Cependant, tous les matériaux ne sont pas aptes à s'échauffer directement sous champ micro-ondes. Ainsi, trois classes de matériaux se distinguent:

- les conducteurs qui réfléchissent les ondes;
- les isolants parfaits que les ondes traversent sans atténuation; ils sont aussi appelés matériaux transparents aux micro-ondes;
- les diélectriques qui absorbent l'énergie des ondes.

Le comportement diélectrique d'un matériau soumis à l'irradiation micro-ondes est déterminé par:

- la constante diélectrique ϵ' qui indique la faculté du matériau à se polariser sous l'action du champ électrique;
- le facteur de pertes diélectriques ϵ'' qui montre la capacité d'un matériau à dégrader l'énergie électrique;
- le facteur de dissipation $\tan \delta$ qui traduit le déphasage induit sur l'orientation des dipôles après l'application du champ électrique.

Ces paramètres sont reliés par la relation suivante: $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

Au sein des matériaux diélectriques, deux mécanismes sont responsables de la conversion de l'énergie en chaleur: 1) la polarisation dipolaire; et 2) la conduction ionique (Fig. 7).

4.1.1 La polarisation dipolaire

La polarisation dipolaire, appelée aussi relaxation dipolaire, est le procédé qui génère de la chaleur en présence de molécules polaires. Une molécule polaire est un édifice globalement neutre mais possédant une répartition asymétrique des charges électriques: elle possède un moment dipolaire permanent. Le meilleur exemple de molécule polaire est l'eau. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un matériau diélectrique sont orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Soumise à un champ électrique alternatif, les dipôles s'orientent dans la direction du champ et se désorientent lorsque le champ s'annule. Sous micro-ondes, à une fréquence de 2,45 GHz, les dipôles se réorientent $2,45 \cdot 10^9$ fois par seconde. C'est la rotation dipolaire. Suite à ces oscillations, deux phénomènes sont à l'origine du dégagement de chaleur. Le premier résulte du fait que l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (liaison hydrogène et force de liaison de Van der Waals). Ces forces en s'opposant à la libre rotation des molécules créent un frottement responsable du dégagement de chaleur. Le second phénomène est la relaxation électrique liée au fait qu'au-delà d'une certaine fréquence l'oscillation des dipôles présente un retard vis-à-vis de l'orientation du champ. Par conséquent, la friction provoquée entre les dipôles génère aussi de la chaleur. La relaxation électrique dépend de la viscosité du milieu, de la température et de la fréquence du champ appliqué.

4.1.2 La conduction ionique

Le champ appliqué impose aux ions de migrer. Tous les ions dans une solution contribuent au procédé de conduction. Soumis à un champ électrique, les ions vont migrer dans le sens du champ et seront à l'origine d'un courant de conduction. Plus la concentration en ions au sein d'une solution augmente, plus la valeur du facteur de dissipation augmente. Les oscillations de ces charges gênées par la présence de molécules fixes produisent un échauffement par chocs.

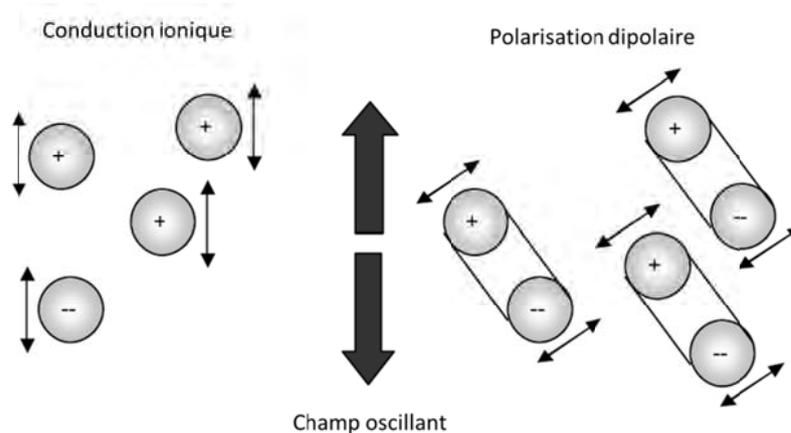


Figure 7 Mécanismes de chauffage micro-ondes (d'après site internet Püschner)

4.2 Caractéristique du matériel utilisé

4.2.1 Le four à micro-ondes

Il s'agit d'un four MILESTONE Start D dont la cavité de mesure environ 30 cm³ (Fig. 8). Il s'agit d'une cavité multimode, c'est-à-dire que les ondes sont distribuées de manière homogène au sein de la cavité. Cet appareil a été conçu pour réaliser des minéralisations et non des synthèses. De ce fait, on ne trouve pas de système d'agitation magnétique. Le four est équipé de deux sondes de température: la première, qui sert à la régulation du four, est un thermocouple qui trempe dans la solution du réacteur par l'intermédiaire d'un doigt de gant en céramique recouvert de téflon; la seconde est une sonde infra-rouge qui permet de suivre la température extérieure des réacteurs.



Figure 8 Four micro-ondes Milestone Start D (GET, achat ANR-09-MAPR-0017)

4.2.2 Les réacteurs

Des réacteurs pour four micro-ondes existent dans le commerce, notamment vendus par le fabricant du four (Fig. 9 et Fig. 10). Les réacteurs actuellement disponibles auprès du fabricant ont une capacité de 100 ml.

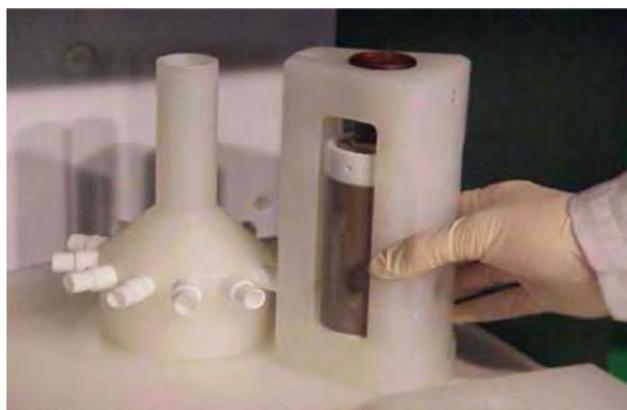


Figure 9 Réacteur micro-ondes utilisé

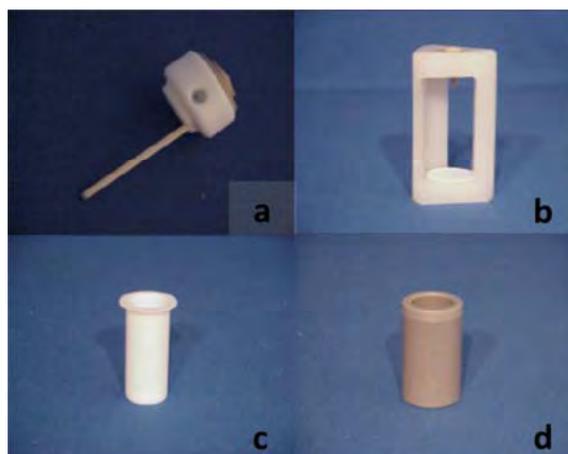


Figure 10 Pièces détachées du réacteur utilisé: (a) couvercle avec ressort et doigt de gant; (b) support de serrage en polyéthylène; (c) corps du réacteur en téflon modifié; (d) bouclier de protection en PEEK chargé de fibres de verre

Ce réacteur peut fonctionner jusqu'à une pression de 100 bars. La sécurité est assurée par l'utilisation d'un "ressort" taré à 110 bars. Le mécanisme de dépressurisation du réacteur est indiqué sur la Figure 11. Lorsque la pression augmente au-delà de 110 bars, le ressort de sécurité s'aplatit laissant un espace libre pour la dépressurisation du réacteur. En deçà de 80 bars, le réacteur se referme lorsque le ressort reprend sa forme.

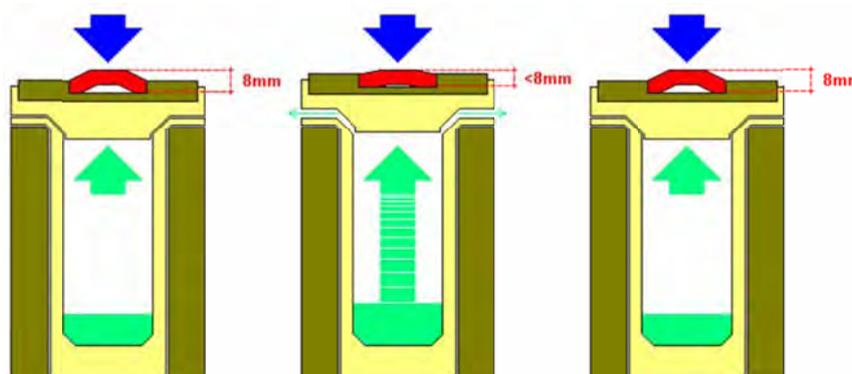


Figure 11 Mécanisme de sécurité sur le réacteur

4.3 Etude de la faisabilité de la synthèse de talc sous micro-ondes

Bien que le nouveau procédé P3 permette d'obtenir du talc en seulement quelques heures, un changement du type de chauffage a été envisagé dans l'objectif d'atténuer les conditions de synthèse. Au vu du fort taux d'hydratation et de la présence des ions acétate et sodium au sein de la suspension de prototalc, le traitement hydrothermal par voie micro-ondes a été considéré. Le chauffage micro-ondes a la caractéristique de chauffer directement la matière, contrairement au chauffage par conduction thermique. De plus, la synthèse par micro-ondes se présente comme une

solution intéressante pour éviter le risque de pollution métallique parfois observé dans les réacteurs en inox ou en hastelloy.

Seulement quelques auteurs (Sánchez et al., 2013; Trujillano et al., 2010, 2011; Vicente et al., 2009, 2010) se sont intéressés à la synthèse de phyllosilicates 2:1 par traitement hydrothermal micro-ondes. Ces auteurs rapportent des synthèses plus rapides, propres et simples à mettre en œuvre. Ainsi, Vicente et al. (2009) ont décrit la synthèse d'hectorite à 180°C pendant 16 heures sous irradiation micro-ondes, contre 8 jours avec une méthode de chauffage par conduction. Plus récemment, Sánchez et al. (2013) ont, quant à eux, réussi la synthèse de cette même argile à 180°C en seulement 1 h. De la même façon, la synthèse de saponite par voie micro-ondes a été réalisée et a conduit à des performances similaires (Trujillano et al., 2011, 2010; Vicente et al., 2010), puisque la durée de synthèse a été réduite de 72 heures à seulement 6 heures. Ces minéraux (saponite et hectorite) sont des phyllosilicates appartenant aux smectites. La température de synthèse et de stabilité de ces minéraux est comparable à celle permettant d'aboutir à de la stévensite dans un système Si/Mg (Decarreau et al., 1989).

Le chauffage par micro-ondes permet d'atteindre en quelques minutes seulement la température de synthèse désirée, contre quelques heures en chauffage conventionnel. C'est pourquoi il est considéré comme un réel moyen de diminution de la durée de synthèse, et donc de réduction des coûts de production.

L'inconvénient principal de la synthèse du talc par micro-ondes est la limite de température induite par le choix des matériaux utilisés dans la conception des réacteurs. Pour des durées de synthèse prolongées, la température maximale indiquée par le fabricant des réacteurs est de 230°C. Or, nous avons montré (Dumas et al., 2013c) que 300°C est la température de synthèse clé permettant l'obtention de talc cristallin avec le procédé P3. En effet, un saut de cristallinité a été observé à cette température. En revanche, Martin et al. (1992, 1994) ont montré qu'il était possible de synthétiser du talc à 230°C mais en utilisant des sources telles que des tétrachlorures de germanium et/ou silicium, produits très chers et dangereux. C'est pourquoi, le premier objectif de cette étude est d'évaluer la faisabilité de talc par chauffage micro-ondes à 230°C avec le procédé P3.

4.4 Premières synthèses et résultats

Les premiers tests ont été réalisés dans le réacteur décrit ci-dessus prêté par le fabricant. Le précurseur utilisé était un prototalc sec de type P1 issu de la précipitation de métasilicate de sodium avec du chlorure de magnésium. Pour la première synthèse, le prototalc décrit ci-dessus est dispersé dans de l'eau. Le traitement hydrothermal est réalisé à 230°C pendant 6 heures de manière discontinue. A savoir que cette première synthèse a été décomposée en 7 cycles: 3 de 30 minutes puis 3 de 60 minutes et un dernier de 90 minutes. Au bout de 6 heures, quelques grammes de produit ont été prélevés et analysés par diffraction des rayons X (Fig. 12a). Puis, la synthèse a été relancée 6 heures de plus, toujours de manière discontinue mais avec des cycles de plus longue durée (3x 120 minutes) (Fig. 12b). Pour la seconde synthèse, le même prototalc a été dispersé dans une solution d'acétate de

sodium 1,5 M. La synthèse a été réalisée exceptionnellement (mais volontairement) à 250°C. La synthèse a duré 1h30 et a été réalisée de manière discontinue en 3 cycles de 30 minutes. Mais contrairement à la première synthèse, des problèmes sont apparus: malgré la température élevée de l'enveloppe en polyéthylène en fin du premier cycle, un second cycle a été lancé quasi-immédiatement et après quelques minutes, la dépressurisation du réacteur a été observée. Le second cycle était donc interrompu, le réacteur a été ouvert et ce dernier a laissé apparaître des traces noires sur le tube en téflon et le doigt de gant. Ces traces étaient les témoins de concentration de points chauds lors du chauffage micro-ondes. Le réacteur a été nettoyé puis deux cycles ont été relancés. A la fin de la synthèse, les parois du bouclier de protection et du support de serrage se touchaient, attestant d'une déformation de la structure. Le produit issu de cette synthèse a été analysé par DRX (Fig. 12c). Un recuit de ce produit à 550°C pendant 5 heures a été opéré (Fig. 12d).

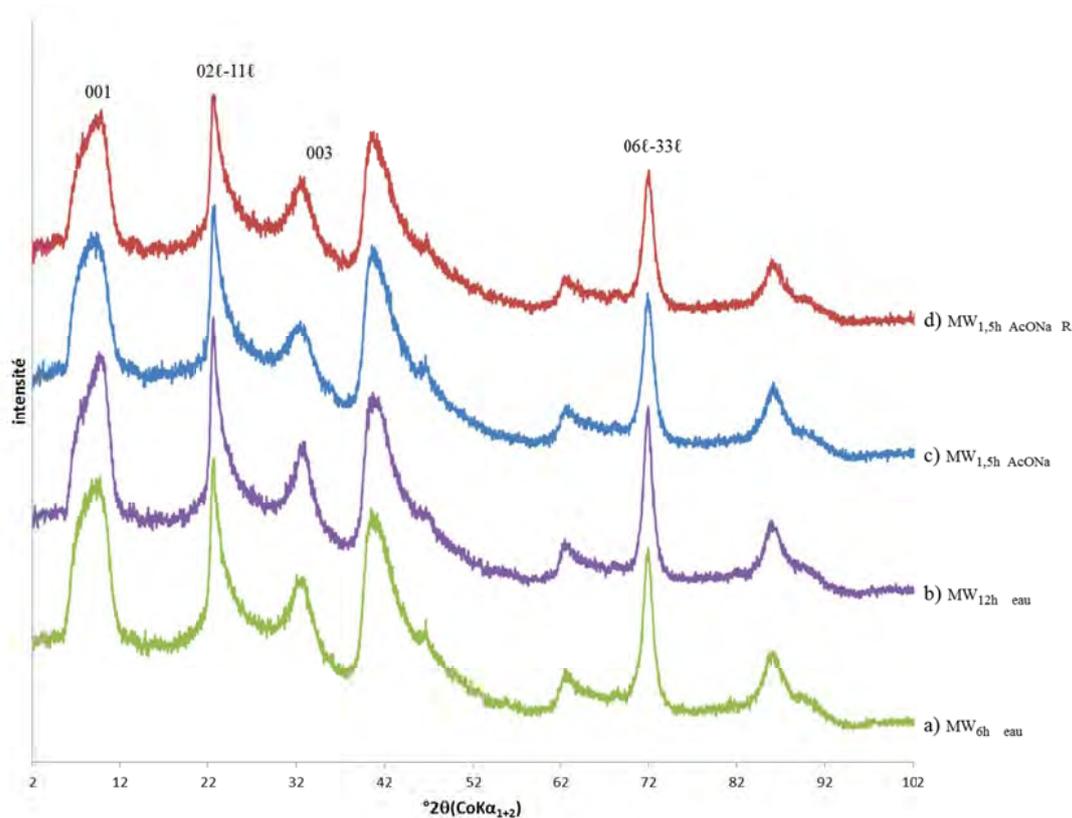


Figure 12 Diffractogrammes de rayons X des échantillons issus des premières synthèses par micro-ondes: (a) à 230°C pendant 6 heures et de l'eau comme additif; (b) à 230°C pendant 12 heures et de l'eau comme additif; (c) à 250°C pendant 1,5 heure et une solution d'acétate de sodium à 1,5M comme additif; (d) recuit de l'échantillon c

Les produits résultants de ces premières synthèses (échantillons a-d) par chauffage micro-ondes présentent des diffractogrammes similaires, quels que soit le milieu réactionnel (eau ou acétate de sodium) et la durée de traitement hydrothermal (Fig. 12). Un produit semblable a été obtenu par chauffage conventionnel à 230°C pendant 6 heures (Fig. 13e). Ces diffractogrammes présentent les

raies de diffraction de phyllosilicates de type talc (001, 02ℓ-11ℓ, 003 et 06ℓ-33ℓ). La raie 001 des produits synthétisés par micro-ondes (Fig. 13a) est décalée vers les bas angles en comparaison à un talc synthétique obtenu par chauffage conventionnel à 300°C pendant 6 heures (Fig. 13e). Pour vérifier l'obtention d'un phyllosilicate non gonflant, un recuit a été réalisé (Fig. 12d). Son diffractogramme est identique au produit de départ (Fig. 12c), ce qui montre l'absence de phase gonflante dans ces phyllosilicates de type talc. D'autre part, la nature talqueuse des produits synthétisés sous chauffage micro-ondes est renforcée par la présence en proche infra-rouge du pic à 7185 cm⁻¹ (Fig. 14), caractéristique de la vibration 2ν Mg₃OH (Petit et al., 2004).

Un nouveau réacteur a été acheté et les premières synthèses avec le procédé P3 ont été réalisées. Afin de réduire le risque de point chaud au sein du réacteur, plusieurs concentrations en sel ont été testées (Fig. 15). Les synthèses ont été faites à 230°C pendant 1h30 en un seul cycle. Des diffractogrammes similaires ont été obtenus quelle que soit la concentration en sel (Fig. 15g-j). Des taches noires de dégradation du réacteur en téflon et du doigt de gant ont été observées à partir d'une concentration de 2M en acétate de sodium.

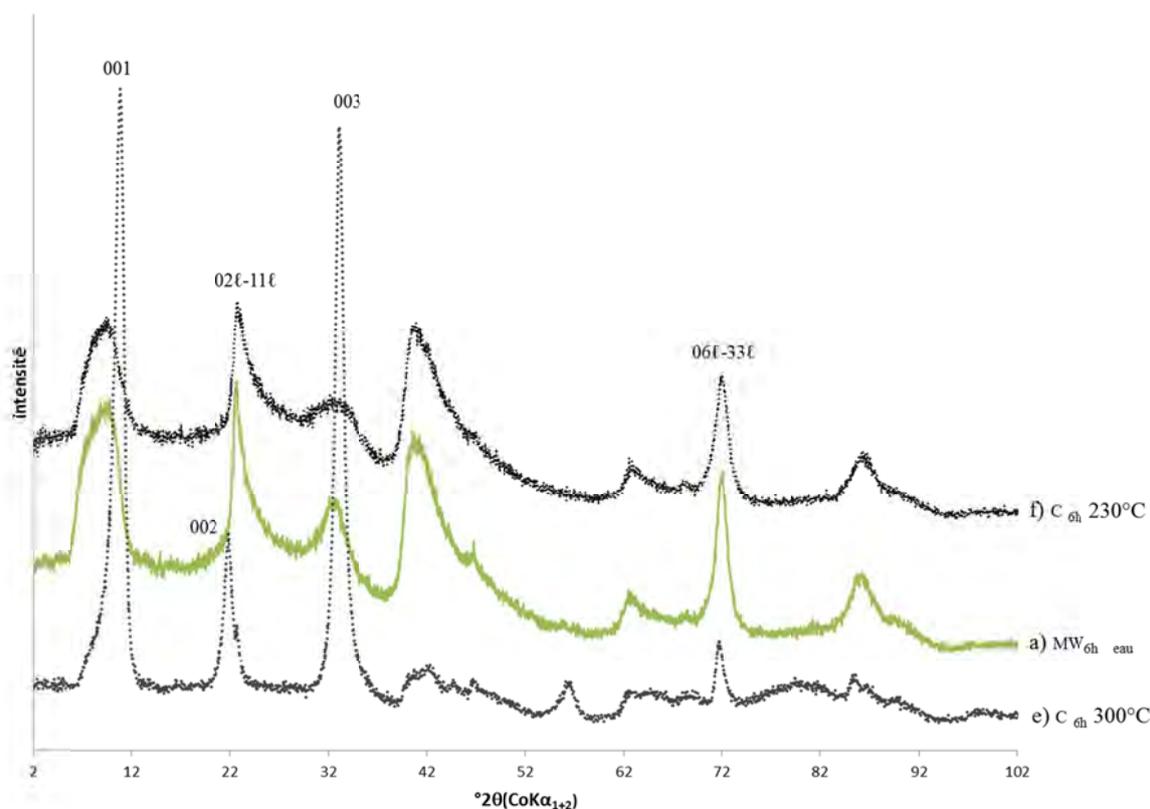


Figure 13 Diffractogrammes de rayons X de produits talqueux obtenus par chauffage micro-ondes (mw) et conventionnel (c) par (a) synthèse micro-ondes à 230°C pendant 6 heures avec de l'eau comme additif; (e) synthèse conventionnelle à 300°C pendant 6 heures en présence d'acétate de sodium 4M (P3); (f) synthèse conventionnelle à 230°C pendant 6 heures en présence d'une solution d'acétate de sodium 4M (P3)

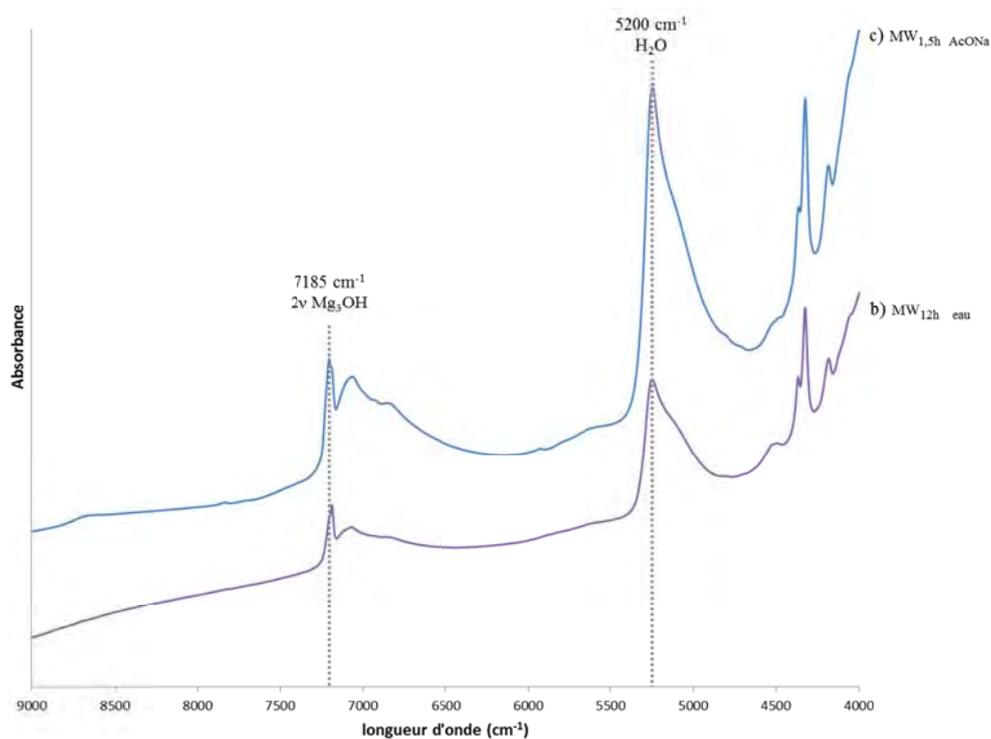


Figure 14 Spectres FTIR dans le domaine du proche infrarouge d'échantillons obtenus par synthèse micro-ondes (b) à 230°C pendant 12 heures avec de l'eau comme additif; (c) à 250°C pendant une heure et demi en présence d'une solution d'acétate de sodium à 1,5M

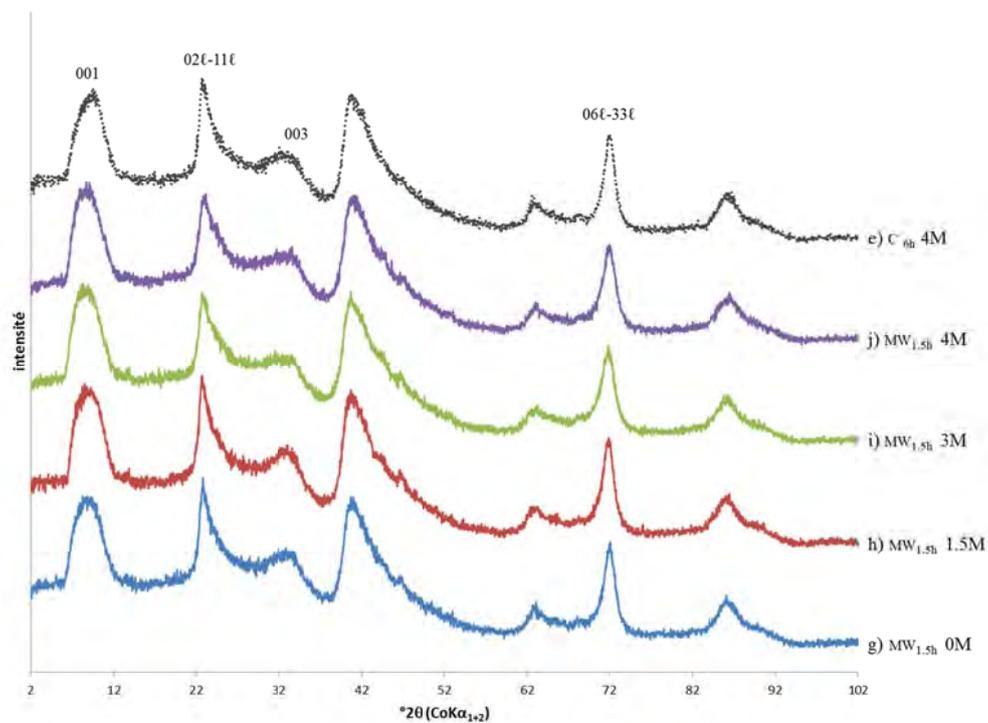


Figure 31 Diffractogrammes de rayons X de talcs issus du protocole P3 en fonction de la concentration en sel: (g)-(j) synthèse micro-ondes à 230°C pendant 1,5 heure à des concentrations en acétate de sodium de (g) 0M, (h) 1,5M, (i) 3M, (j) 4M; (e) synthèse conventionnelle à 300°C pendant 6 heures à une concentration en acétate de sodium de 4M

4.5 Article à soumettre dans MATERIALS LETTERS: *Nanostructured talc by microwaves*

Angela Dumas, Pierre Micoud, François Martin, Christophe Le Roux, Eric Ferrage, Sabine Petit

Note: Cet article ne pourra être soumis dans un journal qu'après le dépôt de la demande de brevet d'invention concernant le procédé de synthèse de talc synthétique par chauffage micro-ondes.

4.5.1 Résumé

Cet article atteste de la faisabilité de synthétiser talc avec le procédé P3 par chauffage micro-ondes. Il s'attache dans un premier temps à démontrer l'obtention de talc nanostructuré puis à montrer que la voie micro-ondes est un mode de chauffage alternatif. Pour cela, une série d'échantillons a été synthétisée à 230°C en faisant varier la durée de traitement hydrothermal entre 1 minute et 180 minutes. Les produits résultants ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La DRX (Fig. A) montre que quelle que soit la durée de synthèse, un produit de cristallinité similaire est obtenu. Contrairement à un diffractogramme de talc synthétisé à 300°C par chauffage conventionnel, la position de la 001 est décalée vers les bas angles et ses harmoniques sont difficilement visibles. En revanche, les raies 02 ℓ -11 ℓ et 06 ℓ -33 ℓ sont, quant à elle, bien développées et leurs intensités augmentent avec la durée de synthèse, ce qui traduit une extension significative dans le plan (ab). L'analyse des produits obtenus par ^{29}Si MAS-NMR montre une réelle structuration entre le précurseur et le talc obtenu par micro-ondes. Les signaux caractéristiques du talc de petite taille sont révélés par la présence des bandes situées à -95 ppm et -97 ppm (Fig. B) correspondant respectivement à un environnement Q² de bordure et à un environnement Q³ (Dumas et al., 2013d). Les résultats FTIR en montrant le signal vibrationnel caractéristique du talc, situé à 7185 cm⁻¹, vient appuyer l'hypothèse de formation de talc (Fig. C). Pour corroborer ces derniers résultats avec la DRX, des diffractogrammes de talc ont été calculés (Fig. D) en faisant varier la quantité de feuillets empilés (entre 2 et 50 feuillets). Ceux-ci montrent un déplacement progressif vers les bas angles lorsque le nombre de feuillets empilés diminue. Ainsi, nous concluons à l'obtention par voie micro-ondes, à 230°C, de talc synthétique nanostructuré, composé de 2 à 3 feuillets empilés.

La structuration du prototalc en talc nanostructuré est très rapide: 1 minute de traitement hydrothermal est suffisante pour organiser le prototalc en talc. Une même cristallinité est obtenue par chauffage traditionnel à 230°C en 6 heures. Ainsi, nous pouvons conclure à une diminution significative de la durée de traitement hydrothermal.

Bien que la limite de température soit un frein sévère au développement de la cristallinité, l'augmentation de la durée de synthèse permet une extension des cristallites dans le plan (ab). Ainsi,

la synthèse par voie micro-ondes permet d'élargir de nouveau la gamme de talcs synthétiques en proposant un talc ayant une importante cristallinité lamellaire (Dumas et al., 2013c).

Enfin, cette étude a permis d'estimer la cinétique de réaction de transformation du prototalc en talc et permet d'envisager de nouvelles approches de synthèse.

4.5.2 Corps de l'article

Nanostructured talc synthesized by microwaves

Angela Dumas^{*1}, Pierre Micoud¹, François Martin¹, Christophe Le Roux¹, Eric Ferrage², Sabine Petit²

¹GET UMR 5563 (Géosciences Environnement Toulouse), Univ. Toulouse, UPS-CNRS-IRD-CNES, ERT 1074 "Géomatériaux", 14 avenue Edouard Belin; F-31400 Toulouse, France.

²Université de Poitiers, CNRS UMR 7285, IC2MP, rue Michel Brunet, 86022 Poitiers Cedex, France.

* Corresponding Author:

Angela Dumas

Address: GET UMR 5563

14 avenue Edouard Belin

F-31400 Toulouse

France

e-mail: angela.dumas@get.obs-mip.fr

Phone number: (+33)5.61.33.25.96

Abstract

A novel route of talc synthesis was experimented by the use of microwave heating for the hydrothermal treatment. A series of talc was synthesized by microwaves at 230°C by varying the synthesis duration from 1 minute to 180 minutes and then was analyzed by X-ray diffraction, solid-state ²⁹Si nuclear magnetic resonance and Fourier transformed infrared spectroscopy. Results were compared to conventional heating at 230°C and 300°C. Microwave synthesis shows that only few minutes are necessary to transform the amorphous talc precursor into nanostructured talc.

Keywords

Talc; microwaves; nano structuration; hydrothermal synthesis

1. Introduction

Synthetic talc is developed for few years to solve an industrial issue related to purity and size of natural talc particles. This material, currently in test for various industrial applications (cosmetic, paper, paint), revealed recently its potential in polymer uses [1]. The talc preparation has evolved significantly over the past two years to facilitate the process and to fit industrial requirements [2–6]. Few studies about application of microwaves for clay synthesis [7–11] reported significant time reductions. Thus, as the talc precursor is a polar suspension, microwave heating was tested as an alternative route to further optimize the process. Finally, to our knowledge, microwave-assisted synthesis of talc has never been reported. The aim of this study is to evaluate the potentialities of the microwave heating as a novel route for talc synthesis.

2. Material and methods

2.1 Synthesis

Starting material are reported in Dumas et al. [12] and samples were prepared using the new process described in a recent patent [3,4]. The preparation requires two steps: 1) preparation of a talc precursor at room temperature with the proper Mg/Si talc ratio, obtained by co-precipitation of sodium metasilicate and magnesium acetate, and 2) hydrothermal treatment. In fact, the precursor suspension was sealed into a 100 ml Teflon reactor and was treated hydrothermally in a MILESTONE Start D microwave furnace by varying the duration from 1 minute to few hours. Due to the microwave reactor material (Teflon) used, synthesis temperature was restricted to 230°C (500 W). The synthesis temperature, controlled by a thermocouple inside the reactor, was reached within 3 minutes. Finally, the resulting product were washed and freeze-dried. The microwave-products are compared to the synthetic talc obtained by conventional heating at 230°C and 300°C during 6 hours. Samples obtained from the hydrothermal treatment with microwaves are designed as MW-x whereas samples prepared by the conventional hydrothermal treatment were named as C-x, with x equal to the number of minutes related to their hydrothermal synthesis duration. PT is used to design the talc precursor.

2.2 Characterization

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were recorded on an INEL CPS 120 powder diffractometer with $\text{CoK}\alpha_{1+2}$ radiations between 0.326 and 107.206 °2 θ with a step size of 0.032 (GET, University of Toulouse).

Solid-state Nuclear Magnetic Resonance (MAS-NMR) experiments were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer equipped with a 4 mm probe operating at 79.39 MHz (LCC, University of Toulouse). Samples were spun at 8 kHz at the magic angle using ZrO₂ rotors. Spectra were obtained under high-power proton decoupling conditions; a small flip angle (30°) was used, as well as long recycle delays (60s).

Fourier Transformed InfraRed (FTIR) spectra in the near infrared region were recorded at a resolution of 4 cm⁻¹ between 4,000 and 11,000 cm⁻¹ using a Nicolet 6700 FTIR spectrometer (IC2MP, University of Poitiers).

3. Results and discussion

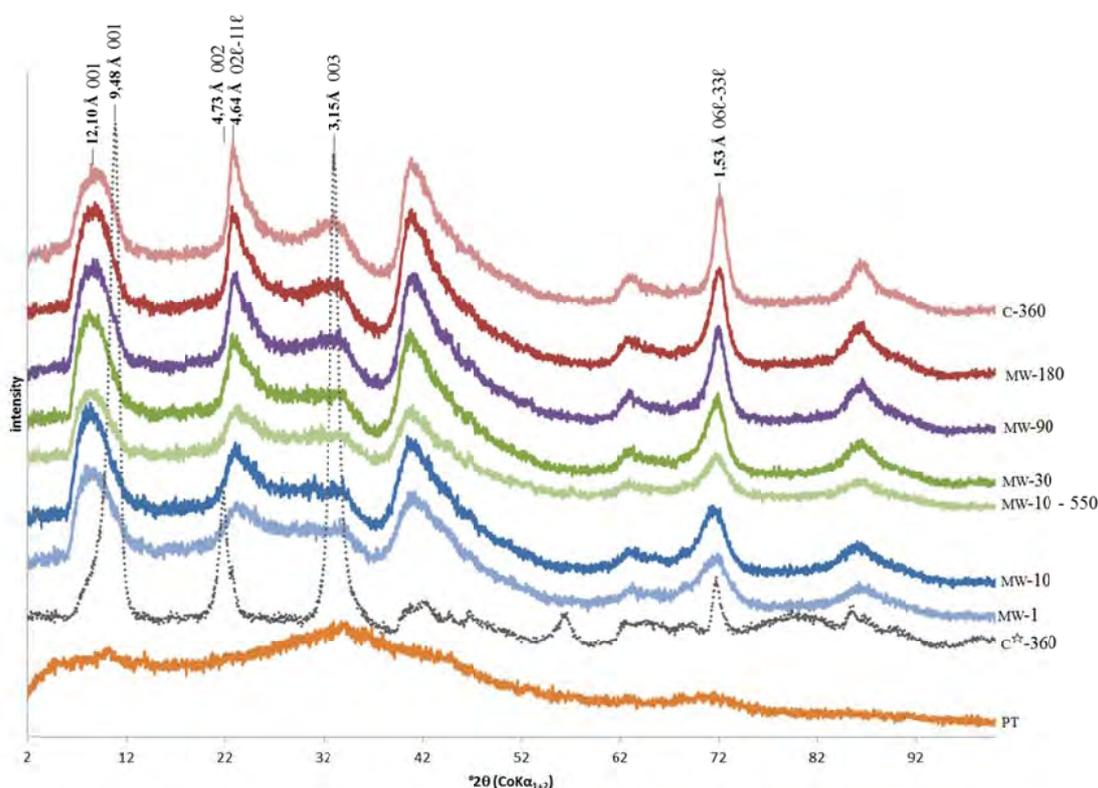


Figure A X-ray powder diffraction patterns of the talc precursor (PT) and synthetic phyllosilicates prepared by conventional (c) or microwave (MW) heating. All phyllosilicates were synthesized at 230°C, except c*-360 which was prepared at 300°C

XRD powder patterns of the talc precursor and the hydrothermally treated products either by microwaves radiation or by conventional heating are shown in Fig. A. Sample PT is characteristic of an amorphous product: no long range order is detectable. However, all samples, even those which received a short duration hydrothermal treatment, exhibit characteristic inter-reticular distances of 001, 02ℓ-11ℓ diffraction maxima, as well as 003 and 06ℓ-33ℓ reflections of trioctahedral phyllosilicates.

The only major difference between these patterns is the $06\ell-33\ell$ and the $02\ell-11\ell$ which increase in intensity with synthesis duration, thus evidencing a crystal growth in the (ab) plane. The 001 peak position of phyllosilicates synthesized under microwave radiation is slightly different from that of synthetic talc at 300°C : its position is moving toward lower angle region. An annealing at 550°C during 5 hours does not modify the 001 peak position (MW-10-550; Fig. A) that evidence a phyllosilicate structure without any water in the interlayer space.

Evolution of the phyllosilicate structure was studied by ^{29}Si MAS-NMR (Fig. B) and FTIR (Fig. C) spectroscopies. Figures B and C reveal the structuration of the talc precursor (PT) under microwave irradiations at 230°C and conventional heating at 230°C and 300°C . Figure B evidences that the talc precursor is mainly constituted by isolated Q^2 . After few minutes of microwave heating, characteristic bands of synthetic talc appear around -95 ppm and -97 ppm attributed respectively to edges- Q^2 and Q^3 environments [12]. In the microwave series, the only visible difference is the decrease of the signal around -85 ppm, attributed to a diminution of isolated Q^2 environments with the synthesis duration.

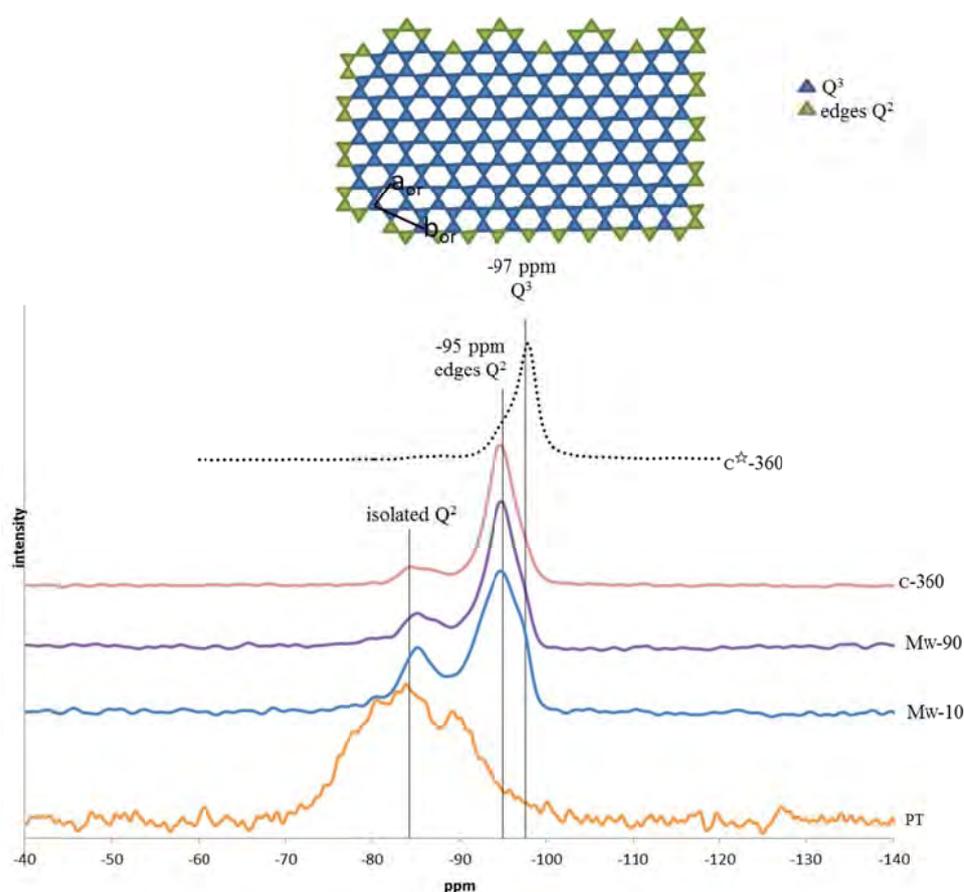


Figure B Solid-state ^{29}Si MAS-NMR spectra of of the talc precursor (PT), the samples synthesized during 10 and 90 minutes under microwave heating at 230°C (mw-10 and mw-90, respectively) and the samples prepared by the conventional heating at 230°C and 300°C (c-360 and c^*-360 , respectively)

At 230°C, whatever the heating route, the bands situated around 950 ppm are dominant and evidence the small size of talc crystals. The increase of temperature from 230°C to 300°C improves significantly the talc structuration: isolated Q² signal disappears, edges-Q² signal is reduced in favor of the development of Q³ signals. As in NMR, the sample synthesized at 230°C by conventional heating displays the same signals in FTIR than the samples obtained under microwave heating (Fig. C). The infrared spectra of samples synthesized by microwaves exhibit two bands situated at 7185 cm⁻¹ and 7200 cm⁻¹, which are attributed to the characteristic bands of vibrations of talc (2ν Mg₃OH) and to sheet-edges Si-OH vibrations, respectively [12]. While the presence of the band at 7185 cm⁻¹ indicates the formation of the octahedral sheet, the band at 7200 cm⁻¹ is an evidence of the small crystal size.

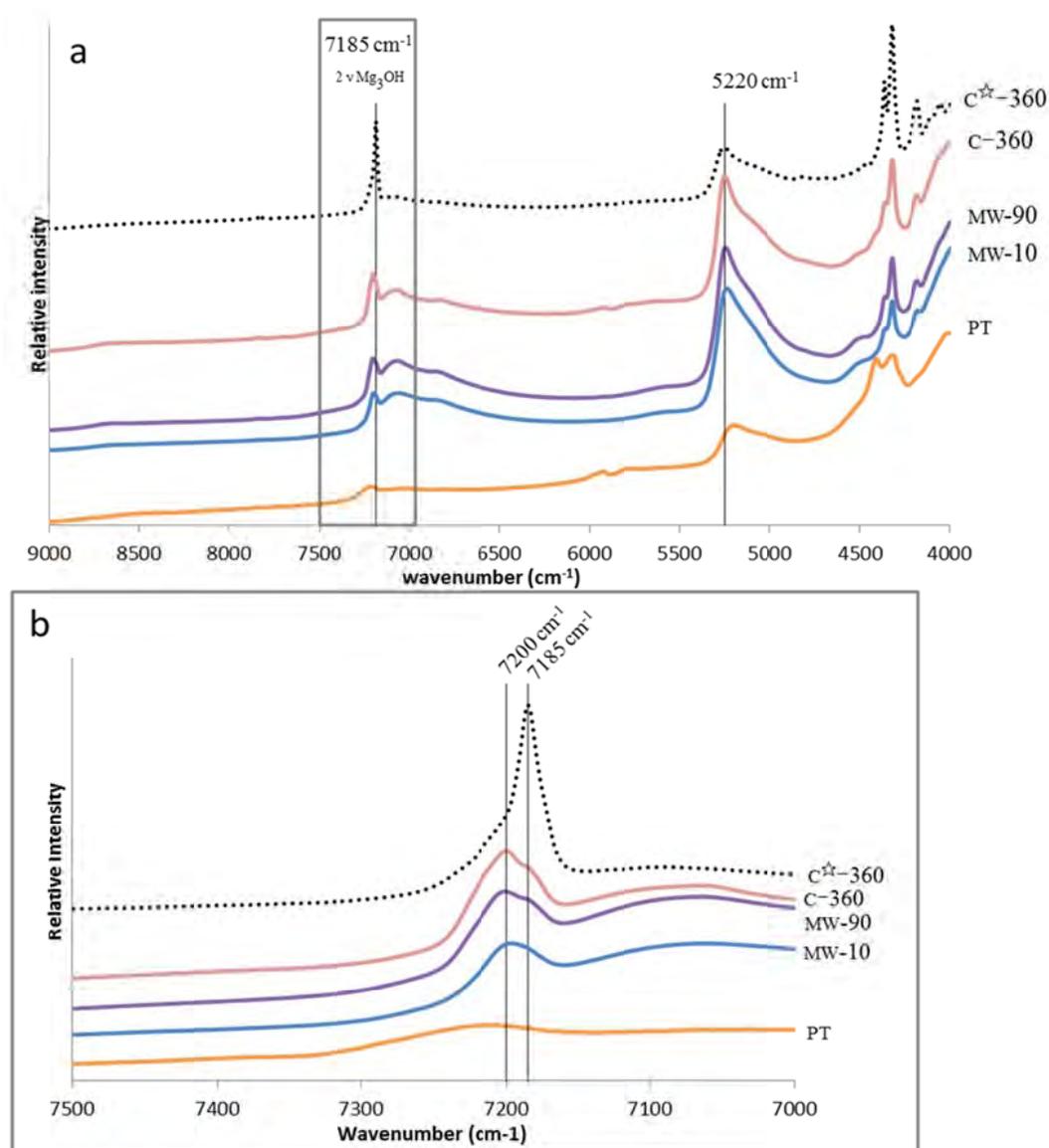


Figure C FTIR spectra in the near infrared region between (a) 4000-9000 cm⁻¹ and (b) 7000-7500 cm⁻¹ of the talc precursor (PT), the samples synthesized during 10 and 90 minutes under microwave heating at 230°C (MW-10 and MW-90, respectively) and the samples prepared by the conventional heating at 230°C and 300°C (C-360 and C[☆]-360, respectively)

Even though XRD patterns do not display the peak positions characteristic of talc, both NMR and FTIR data of microwave samples suggest a talc structure. To confirm this hypothesis, $00l$ reflections of talc were calculated by varying the number of layers stacked in the c^* direction from 2 layers up to 50 layers (Fig. Da) using the algorithms developed initially by Sakharov and co-workers [13–15]. These calculations indicate that the 001 diffraction maxima is shifted toward lower angles when the number of stacked layers decreases (Fig. Db).

This new clue is sufficient to argue for the formation of nanostructured talc under microwave irradiations. Besides, this nano contribution appears as a shoulder of the 001 diffraction maxima of talc synthesized by the conventional heating at 300°C , that indicates the presence of nanostructured talc [12]. The position of the 001 diffraction maxima of microwave talc, situated at around $8.7\text{--}8.8^\circ 2\theta$, indicates a stack composed of only 2 or 3 layers (Fig. Db).

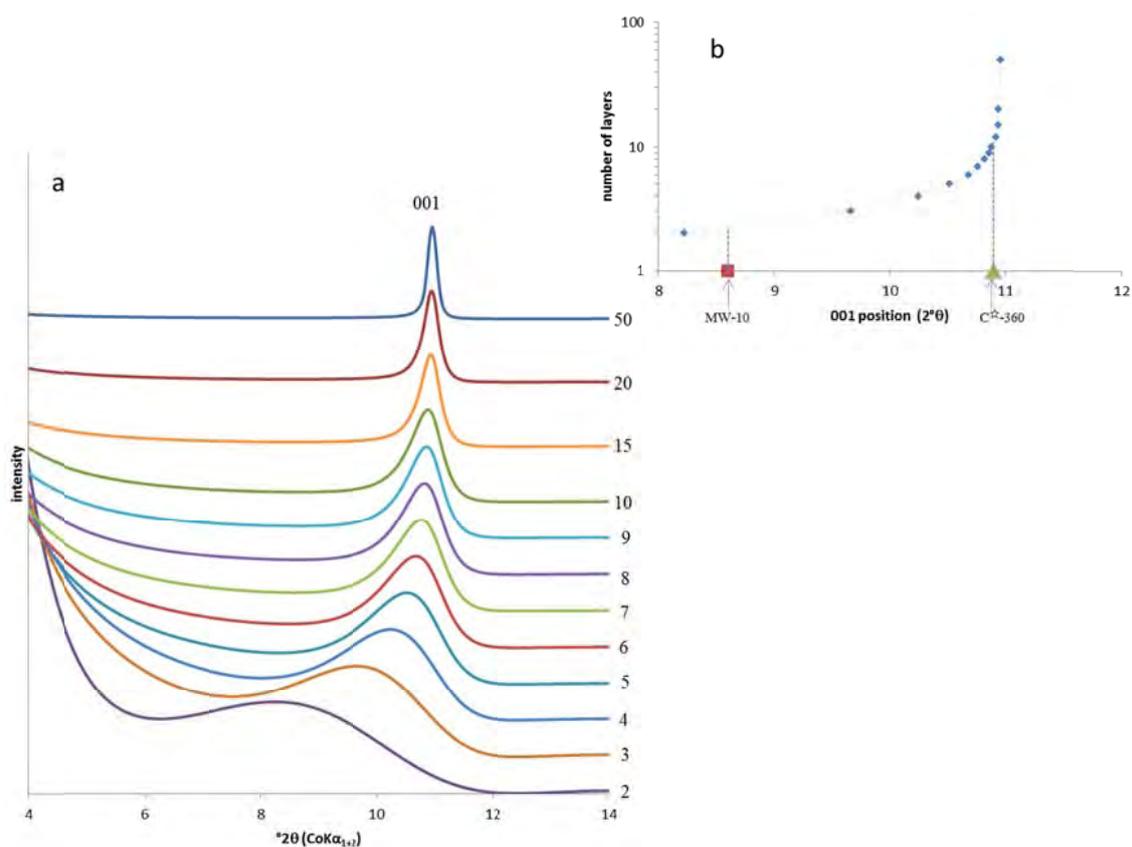


Figure D (a) Calculated XRD patterns of talc by varying the layer stack in the c^* direction from 2 to 50 layers: zoom on the 001 diffraction maxima; (b) Evolution of the position of the 001 diffraction maxima in function of the number of stacked layers

XRD, NMR and FTIR results showed that only few minutes are necessary to transform the amorphous talc precursor into crystalline talc. This experimental approach of talc synthesis by an alternative heating route indicates that talc structuration is a rapid process. Talc obtained at 230°C either by conventional heating or by microwave heating displays in DRX, ^{29}Si NMR and FTIR the same results.

One minute under microwave radiation (MW-1) is enough to obtain a talc comparable in the c^* direction to the one obtained by conventional heating during several hours (C-360; Fig. A). Moreover, these experiments demonstrate that synthesis temperature is an obstacle to the growth of talc in the c^* direction.

4. Conclusion

In the aim to optimize the process of talc synthesis, the microwave radiations route was tested. Microwave hydrothermal treatment at 230°C provides a rapid structuration of the amorphous talc precursor into nanostructured talc, and shows that longer synthesis duration does not provide any substantial improvement regards to the talc crystallinity. These results show that short hydrothermal synthesis duration (few minutes) under microwave heating is enough to produce nanotalc. These first results of talc synthesis in record time worth thinking about in the aim to develop the process at an industrial scale.

Acknowledgements

This study was financially supported by the ANR-09-MAPR-0017 project.

References

- [1] Yousfi M, Livi S, Dumas A, Le Roux C, Crépin-Leblond J, Greenhill-Hooper M, et al. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013;403:29–42.
- [2] Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR 2969594 B1 2013.
- [3] Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR 2977580 B1 2013.
- [4] Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P. Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO 2013/004979 A1 2013.
- [5] Dumas A, Le Roux C, Martin F, Micoud P. Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO 2012/085239 A1 2012.
- [6] Dumas A, Martin F, Ferrage E, Micoud P, Le Roux C, Petit S. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 2013;85:8–18
- [7] Sánchez T, Salagre P, Cesteros Y. Ultrasounds and microwave-assisted synthesis of mesoporous hectorites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013;171:24–34.
- [8] Trujillano R, Rico E, Vicente MA, Rives V, Ciuffi KJ, Cestari A, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of saponites and their use as oxidation catalysts. *Applied Clay Science* 2011;53:326–30.
- [9] Trujillano R, Rico E, Vicente MA, Herrero M, Rives V. Microwave radiation and mechanical grinding as new ways for preparation of saponite-like materials. *Applied Clay Science* 2010;48:32–8.

- [10] Vicente I, Salagre P, Cesteros Y, Medina F, Sueiras JE. Microwave-assisted synthesis of saponite. *Applied Clay Science* 2010;48:26–31.
- [11] Vicente I, Salagre P, Cesteros Y, Guirado F, Medina F, Sueiras JE. Fast microwave synthesis of hectorite. *Applied Clay Science* 2009;43:103–7.
- [12] Dumas A, Martin F, Le Roux C, Micoud P, Petit S, Ferrage E, et al. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 2013;40:361–73.
- [13] Sakharov BA, Drits VA. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: A comparison of observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals* 1973;21:15–7.
- [14] Sakharov BA, Naumov AS, Drits VA. *Doklady Akademii Nauk* 1982;265:871.
- [15] Sakharov BA, Naumov AS, Drits VA. *Doklady Akademii Nauk* 1982;265:339.

4.6 Optimisation

Au vu des résultats obtenus par chauffage micro-ondes, des solutions ont été imaginées pour augmenter la production de talc et optimiser le procédé de synthèse. La première consistait à augmenter la taille du réacteur de 100 ml à 500 ml en y ajoutant un système d'agitation afin d'éviter les gradients de température au sein du réacteur (Strauss, 2009). Cependant, une étude bibliographique a montré les difficultés du changement d'échelle du *batch* en voie micro-ondes (Glasnov et Kappe, 2007; Kremsner et al., 2006; Strauss, 2009). En effet, il est décrit qu'avec l'augmentation de la taille des réacteurs, les avantages du chauffage micro-ondes, tels que la rapidité des montées et descentes en température se perdent progressivement (Damm et al., 2009). L'une des principales limitations au développement de réacteur micro-ondes plus volumineux est la profondeur de pénétration des ondes micro-ondes dans le matériau diélectrique. A la fréquence de 2,45 GHz, l'onde ne pénètre que de quelques centimètres, limitant ainsi la taille du réacteur. De ce fait, dans le cas d'un réacteur plus large, seule la partie externe du produit est chauffée par les micro-ondes; le cœur du produit se réchauffe quant à lui progressivement par conduction. Le besoin énergétique plus important ainsi que la diminution de la sécurité avec l'augmentation du volume du réacteur de type *batch* sont d'autres inconvénients avancés au changement d'échelle.

Les experts du domaine affirment que la solution au développement à plus grande échelle du chauffage par micro-ondes est le réacteur à flux continu (Glasnov et Kappe, 2007; Kremsner et al., 2006; Strauss, 2009). Industriellement parlant, cette solution est beaucoup plus simple et moins coûteuse à mettre en place que des séries de *batches*. Ainsi, nous avons imaginé transposer le procédé P3 comme suit (Fig. 16). Des pompes péristaltiques puisent les solutions contenant les réactifs; ceux-ci se mélangent avant l'entrée dans la cavité micro-ondes: le prototalc précipite instantanément; il est ensuite poussé dans un circuit au sein du four à micro-ondes où il est chauffé pendant au moins une minute; la pression au sein des tuyaux est régulée par un *back pressure* situé en sortie de la cavité micro-ondes; le produit est refroidi et prêt à être séparé de l'acétate de sodium.

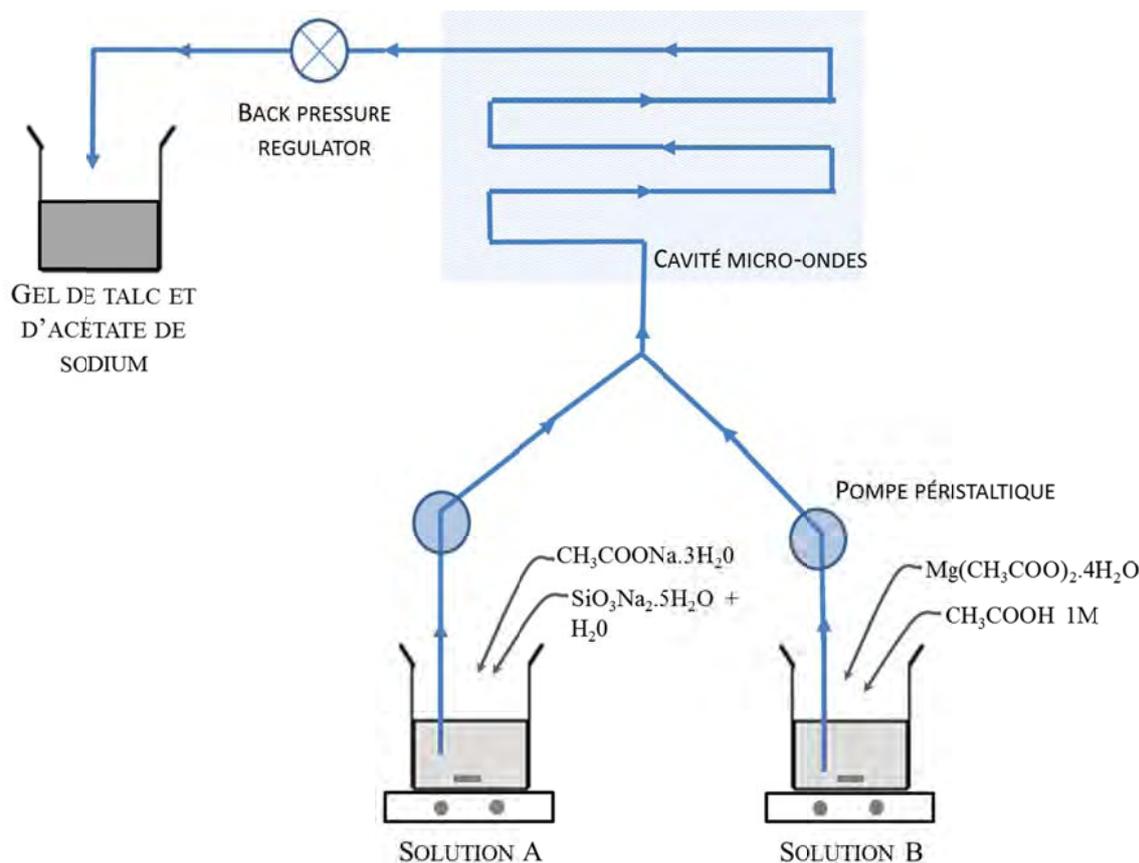


Figure 16 Procédé de synthèse micro-ondes en flux continu

Malgré sa faisabilité, ce projet n'a pas vu le jour et ce en raison de la faible cristallinité des produits obtenus au-dessous de 300°C (Dumas et al., 2013c). En effet, la cristallinité du talc synthétique, caractéristique importante pour les applications, dépend de la température de synthèse. Comme dit précédemment, 300°C est la température à laquelle s'organise à grande échelle le talc synthétique. Malheureusement, il est encore impossible de trouver des matériaux transparents aux micro-ondes capables de résister à des températures prolongées de 300°C. De plus, il a été montré que la plupart des solvants, dont l'eau, voient leurs susceptibilités de chauffer sous micro-ondes fortement diminuer avec l'élévation de la température de synthèse (Strauss, 2009).

4.7 Conclusion

Toujours dans cette démarche d'amélioration de productivité du procédé P3, le traitement hydrothermal par voie micro-ondes a été considéré. En effet, en chauffant directement le produit à traiter, les temps de synthèse sont réduits. La seule contrainte à ce chauffage alternatif est la limite de température de synthèse: 230°C maximum.

La modélisation de diffractogramme de rayons X a permis d'identifier les produits issus de la synthèse par micro-ondes à 230°C pendant une durée extrêmement courte (quelques minutes) comme étant des talcs nanostructurés. Ainsi, le talc vient s'ajouter à la liste des quelques phyllosilicates 2:1 synthétisés

par micro-ondes. Cependant, la cristallinité très faible des talcs issus de cette synthèse ne permet pas, à l'heure actuelle, d'envisager une utilisation de ces produits dans l'industrie.

Le traitement hydrothermal par chauffage par micro-ondes, en permettant, un échauffement quasi-instantané du prototalc, apporte les premières informations quant à la structuration rapide du prototalc en talc sous l'effet de la température.

Ce nouveau procédé de production de talc synthétique et la composition qui en résulte font aujourd'hui l'objet d'une demande de brevet d'invention.

Le développement du procédé de synthèse par voie micro-ondes a été mis de côté en attendant de trouver une solution technique permettant de synthétiser du talc plus cristallin à des températures plus faibles. Dans cet objectif, la synthèse en milieu fluoré a été testée.

5 Synthèse en milieu fluoré

Les ions fluor peuvent facilement substituer une partie des groupements hydroxyde au cours de synthèses hydrothermales car ces derniers ont la même taille et la même charge. C'est la raison pour laquelle tous les talcs naturels présentent des teneurs non-négligeables en fluor. Une telle substitution favorise la mise en solution des éléments constitutifs des phyllosilicates lors de l'étape de précipitation (Jaber et Miéché-Brendlé, 2008). Des phyllosilicates dioctaédriques et trioctaédriques ont été préparés en milieu fluoré tels que la beidellite, la montmorillonite (Reinholdt, 2001), la saponite (Jaber et Miéché-Brendlé, 2005) et l'hectorite (Carrado, 1992).

De meilleures cristallinités de phyllosilicates et des conditions de traitement hydrothermal plus faibles (température de synthèse et durée) sont reportées en milieu fluoré. La beidellite (Baron et al., 1996; Holmgren, 1995), la saponite (Jaber et Miéché-Brendlé, 2005) et la montmorillonite (Reinholdt, 2001; Reinholdt et al., 2005) ont été obtenues par traitement hydrothermal à 220°C sous pression autogène en seulement quelques heures. La présence de fluor en très faible quantité a été identifiée comme étant un paramètre nécessaire à la cristallisation de montmorillonite pure (Reinholdt et al., 2005). De plus, les auteurs rapportent une meilleure stabilité thermique des produits synthétisés en milieu fluoré (Jaber et Miéché-Brendlé, 2008).

La synthèse de talc en milieu fluoré a donc été envisagée dans le but de diminuer la température de synthèse et/ou d'augmenter la cristallinité du talc synthétique. Ainsi, le procédé P3 a été adapté et deux synthèses ont été réalisées en présence de fluor à 220°C et à 300°C pendant 6 heures.

5.1 Préparation des prototalcs

Le rapport molaire entre le silicium et le fluor est identique à celui décrit dans la littérature: 1 mole de silicium pour 0,05 mole de fluor. La source de fluor utilisée est de l'acide fluorhydrique. Celui-ci est ajouté après dissolution du métasilicate de sodium dans l'eau et avant l'ajout du sel dans la solution A (Fig. 17).

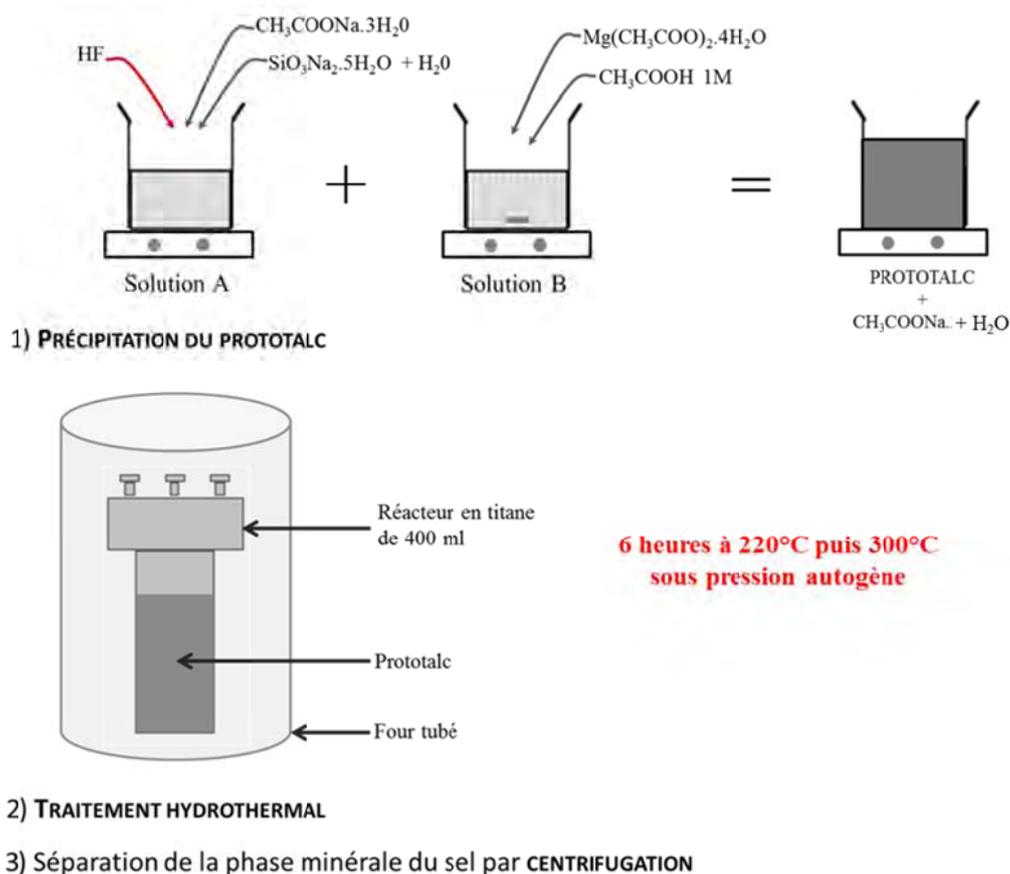


Figure 17 Etapes de la synthèse hydrothermale en milieu fluoré

5.2 Résultats

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour des synthèses de talcs en milieu fluoré en 6 heures à une température respectivement de 220°C (Fig. 18) et de 300°C (Fig. 19) sont comparés à des talcs synthétisés sans ajout de fluor mais dans les mêmes conditions (température, pression, durée). Le résultat est que quelle que soit la température de synthèse, un produit similaire est obtenu avec ou sans fluor. En effet, la position, l'intensité et la largeur des raies de diffraction sont les mêmes en l'absence ou en présence de fluor. Contrairement à la beidellite, à la montmorillonite ou encore à la saponite, aucune amélioration de la cristallinité n'est visible en DRX.

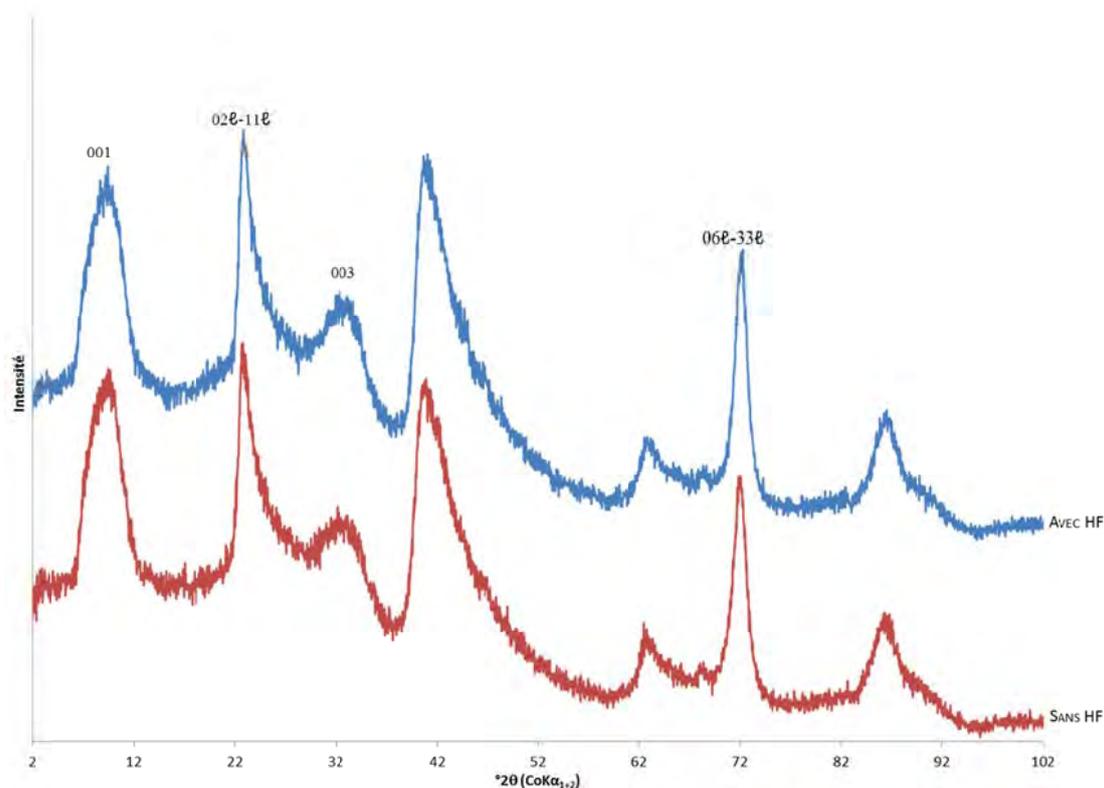


Figure 18 Diffractogrammes de rayons X de produits talqueux issus de traitements hydrothermaux à 220°C pendant 6 heures avec et sans fluor

5.3 Conclusion

La volonté de travailler à des températures plus faibles, afin par exemple de développer plus amplement la synthèse par chauffage micro-ondes, a conduit à tester la synthèse en milieu fluoré. Celle-ci s'est avérée très utile dans le cas de synthèse d'autres phyllosilicates (beidellite, montmorillonite, saponite, hectorite) en aboutissant à de meilleures cristallinités et en abaissant les conditions de synthèse (durée, température). Dans le cas du talc synthétique, les résultats DRX ne montrent aucune amélioration significative tant au niveau de la cristallinité que des conditions de synthèse. Pour confirmer ce résultat, une étude couplant la spectroscopie FTIR et RMN serait nécessaire.

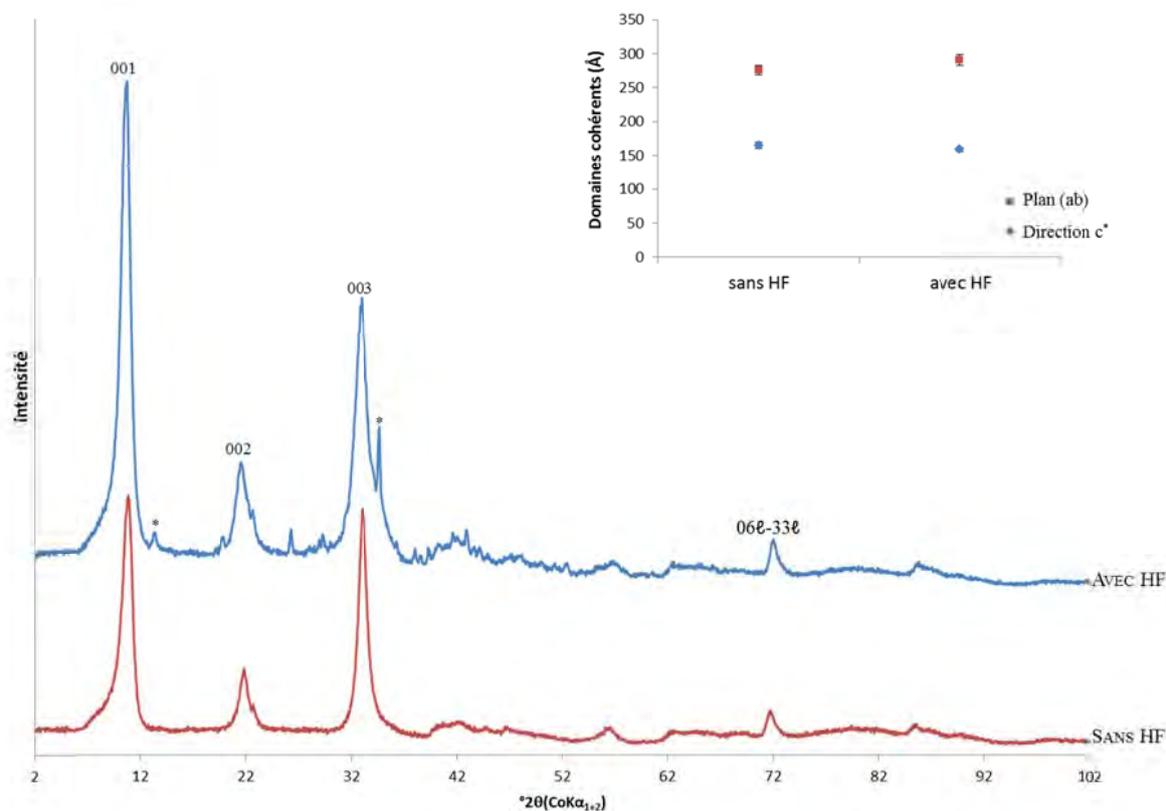


Figure 19 Diffractogrammes de rayons X de talcs issus de traitements hydrothermaux à 300°C pendant 6 heures avec ou sans fluor. Les * indiquent les raies de diffraction de l'acétate de sodium

6 Synthèse hydrothermale en flux continu et conditions supercritiques

Toujours dans l'objectif d'adapter notre protocole de synthèse de talc nanométrique aux exigences de la production industrielle, la synthèse hydrothermale en flux continu, par chauffage conventionnel, en milieu supercritique a été testée. Cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et plus exactement avec l'équipe *Fluides supercritiques*. Il s'agit d'une unité CNRS, possédant une forte expérience dans le domaine de transfert de technologie et d'optimisation de procédé (Aymonier et Cansell, 2006; Aymonier et al., 2012, 2006; Cansell et al., 2003). La finalité de ce travail était double puisque nous expérimentions pour la première fois la synthèse en flux continu et des conditions de synthèse nouvelles (conditions supercritiques).

6.1 Eau supercritique

Dans le diagramme de l'état de l'eau (Fig. 20), la coexistence entre la phase liquide et gazeuse admet une limite: c'est le point critique. Au-delà de ce point critique, l'eau est dans un état intermédiaire

entre la phase liquide et gazeuse qu'on appelle supercritique. L'eau supercritique est obtenue en portant l'eau à une température supérieure à 374°C (température critique) et à une pression supérieure à 221 bars (pression critique). En conditions supercritique, l'eau change radicalement de propriétés physico-chimique et le milieu aqueux devient alors très réactif (Adschiri et al., 2011).

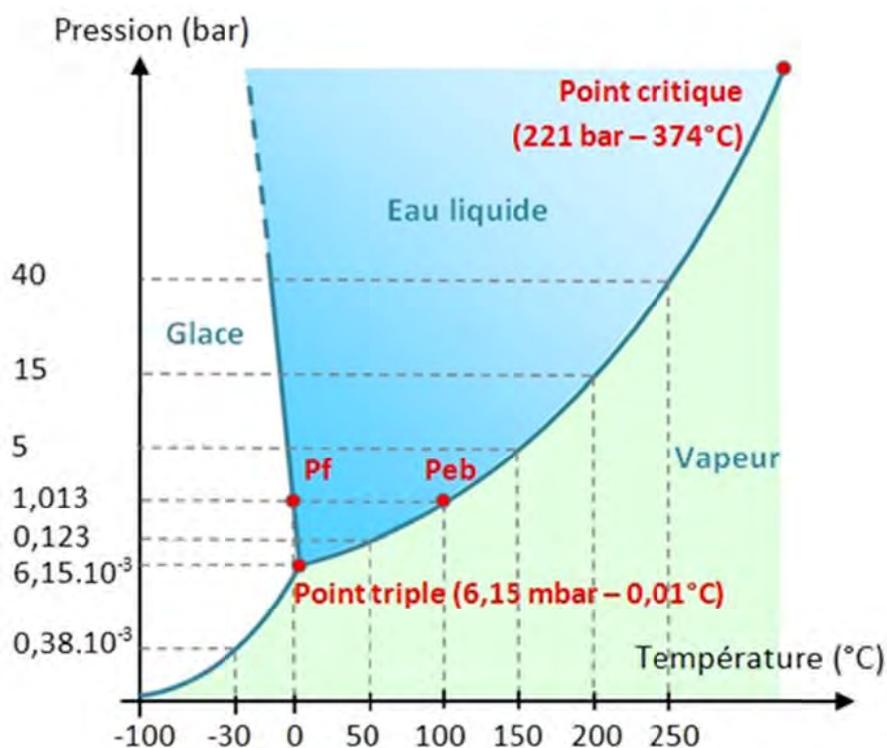


Figure 20 Diagramme d'état de l'eau en fonction de la température et la pression

6.2 Le montage

Le montage est schématisé sur la Figure 21; il s'agit d'un réacteur à flux continu où les solutions de réactifs de base (solution de métasilicate de sodium et solution d'acétate de magnésium) sont injectées de préférence par plusieurs voies. La réaction de précipitation du prototalc se déroule au niveau du mélangeur, de préférence à température ambiante en amont du réacteur hydrothermal maintenue en conditions supercritiques. L'ajustement des débits d'introduction des réactifs permet de faire varier le temps de résidence du prototalc au sein du réacteur. Le produit talqueux est obtenu à la sortie du réacteur puis séparé de la phase liquide par passage dans un fritté céramique avant la vanne de détente ou récupéré avec son liquide réactionnel. Dans ce dernier cas, une centrifugation sera ensuite nécessaire pour séparer le talc formé de la solutions contenant l'acétate de sodium généré lors de la précipitation.

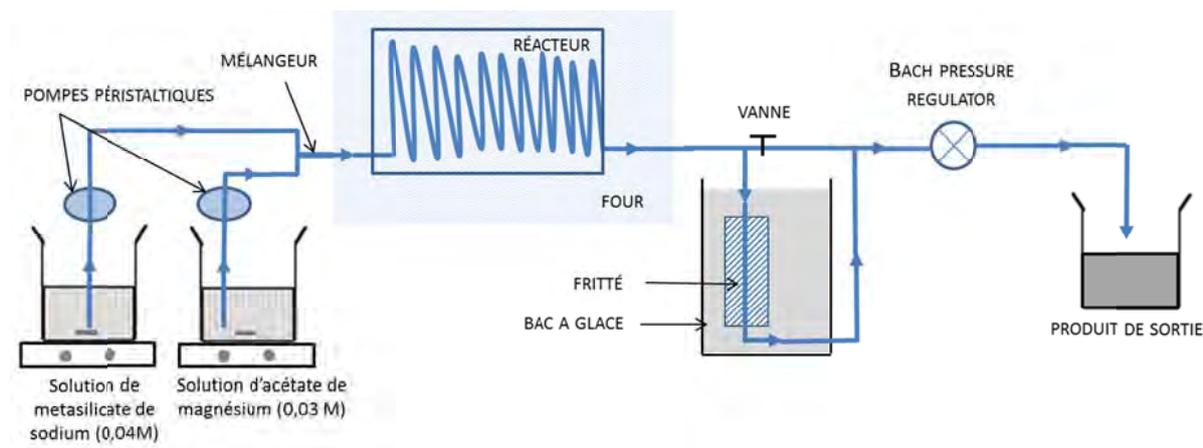


Figure 21 Montage du système de synthèse hydrothermale en flux continu et en conditions supercritiques

6.3 Les résultats

Tous les essais de synthèse de talc en flux continu et en conditions supercritiques ont été réalisés sans addition d'acétate de sodium puisqu'en condition supercritique l'eau possède la caractéristique de diminuer la solubilité des sels. Seul l'acétate de sodium généré par la réaction de précipitation était alors présent dans le système. Le tout premier essai a consisté en l'injection directe de prototalc dilué dans le système. Cet essai n'a abouti à aucun résultat car des bouchons se sont rapidement formés dans les tuyaux de 1/8 pouce (3,175 mm). C'est pourquoi, par la suite, deux voies d'injection ont été installées pour pomper avec le même débit la solution de métasilicate de sodium d'une part et la solution d'acétate de magnésium d'autre part. La Table 2 décrit les conditions de synthèse des différents essais. Les deux premiers essais ont été réalisés sans fritté. Les produits obtenus à l'issue de ces différents essais sont comparés à des talcs obtenus avec le procédé P3, en batch, à 300°C à 85 bars. Ces échantillons sont nommés REF-x, avec x la durée du traitement hydrothermal.

	Nom	[Si] (mol/L)	[Mg] (mol/L)	Débit (mL/s)	Temps de résidence (s)	Température (°C)	Pression (bar)	Fritté	Centrifugation
1 ^{er} essai	TS1			2,01	23				x
2 ^{ème} essai	TS2	0,04	0,03	4,02	11	400	> 221		x
3 ^{ème} essai	TF3			2,01	23			x	
	TD3								x

Table 2 Conditions de synthèse

La Figure 22 présente les diffractogrammes de rayons X des différents produits obtenus par ce nouveau procédé. Ceux-ci affichent des positions de raies caractéristiques du talc. L'échantillon obtenu à l'issue du premier essai (TS1) arbore une meilleure cristallinité que ceux obtenus lors du 2^{ème} ou 3^{ème} essai. Le diffractogramme de l'échantillon TF3, talc obtenu après passage dans le fritté céramique, indique la présence associée d'acétate de sodium. Afin d'évaluer la cristallinité des talcs

obtenus, les Figures 23, 24 et 25 comparent les diffractogrammes obtenus à l'issue respectivement des essais 1, 2 et 3 avec des diffractogrammes de talcs de références.

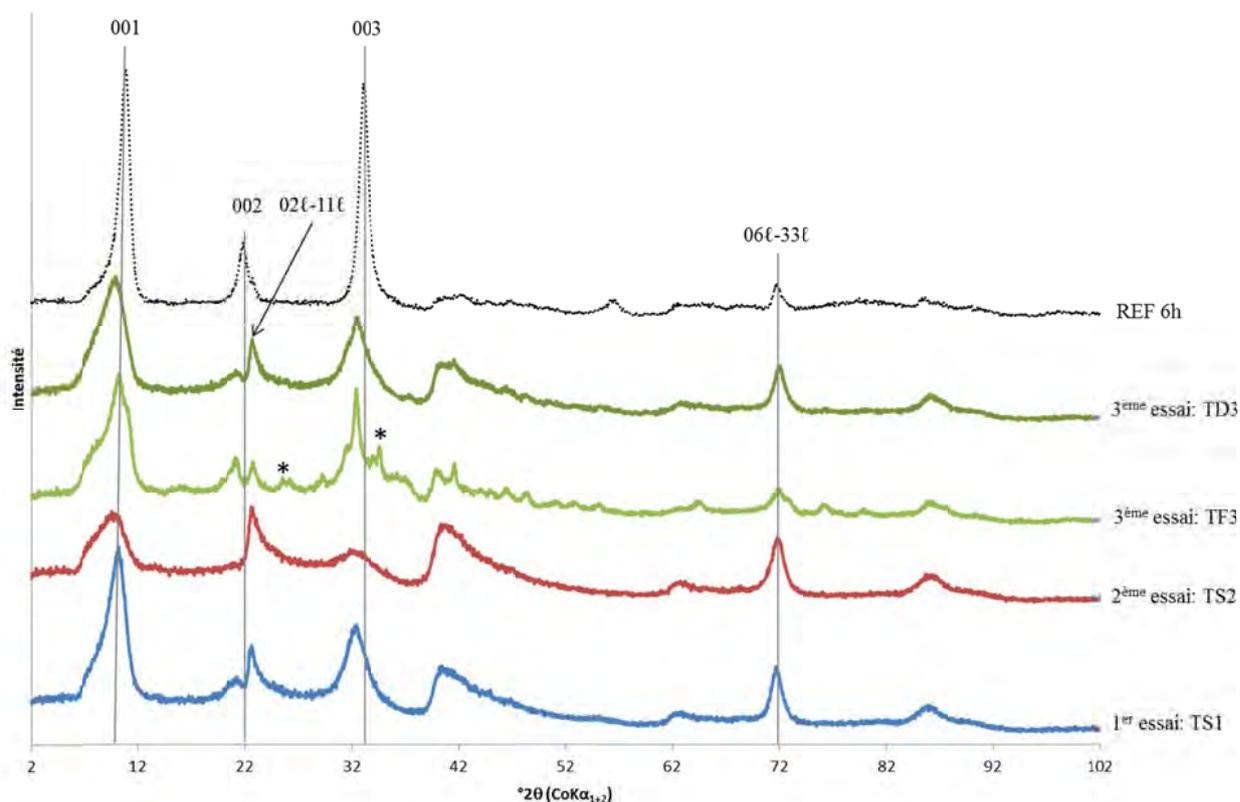


Figure 22 Diffractogrammes de rayons X des différents produits obtenus par synthèse hydrothermale en mode continu et conditions supercritiques. Ces échantillons sont comparés à un talc obtenu en batch par synthèse hydrothermale à 300°C et 85 bars pendant 6 heures

Le procédé de synthèse en mode continu et conditions supercritique a permis l'obtention d'un talc en 23 secondes dont la cristallinité est comparable à un talc de type P3 synthétisé à 300°C et 85 bars pendant 3 heures (Fig. 23). En diminuant le temps de résidence par deux, le talc obtenu par ce nouveau procédé est similaire à un talc de type P3 synthétisé à 300°C et 85 bars pendant 1 heure (Fig. 24). Le montage du troisième essai a été légèrement modifié dans le but d'installer à la sortie du réacteur un fritté permettant de séparer la phase solide talqueuse (TF3) de la phase liquide contenant de l'acétate de sodium (S3) (Fig. 21). Un système dérivatif permettait néanmoins de récupérer aussi les deux phases mélangées; le talc issu de ce système alternatif est nommé TD3. Les talcs issus du 3^{ème} essai sont comparables à un talc de type P3 obtenu en batch à 300°C et 85 bars en 2 heures (Fig. 25). Bien que la phase talqueuse soit majoritaire dans l'échantillon TF3, des traces d'acétate de sodium sont détectables. En revanche, aucune trace de talc n'a été révélée par le diffractogramme de la phase liquide (Fig. 26): seules les raies caractéristiques de l'acétate de sodium ont été détectées.

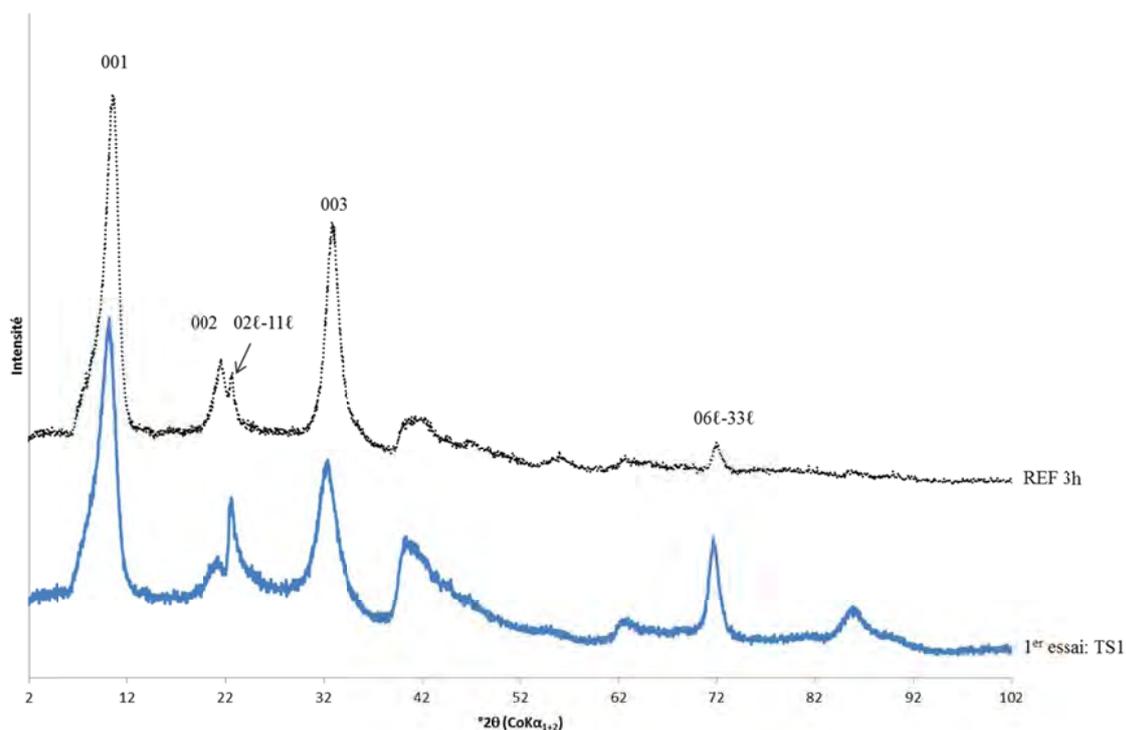


Figure 23 Diffractogrammes de rayons X du talc obtenu à l'issu du premier essai de synthèse hydrothermale en mode continu et conditions supercritiques (1^{er} essai: TS1) comparé à un talc obtenu par synthèse hydrothermale en batch à 300°C et 85 bars pendant 3 heures (REF 3h)

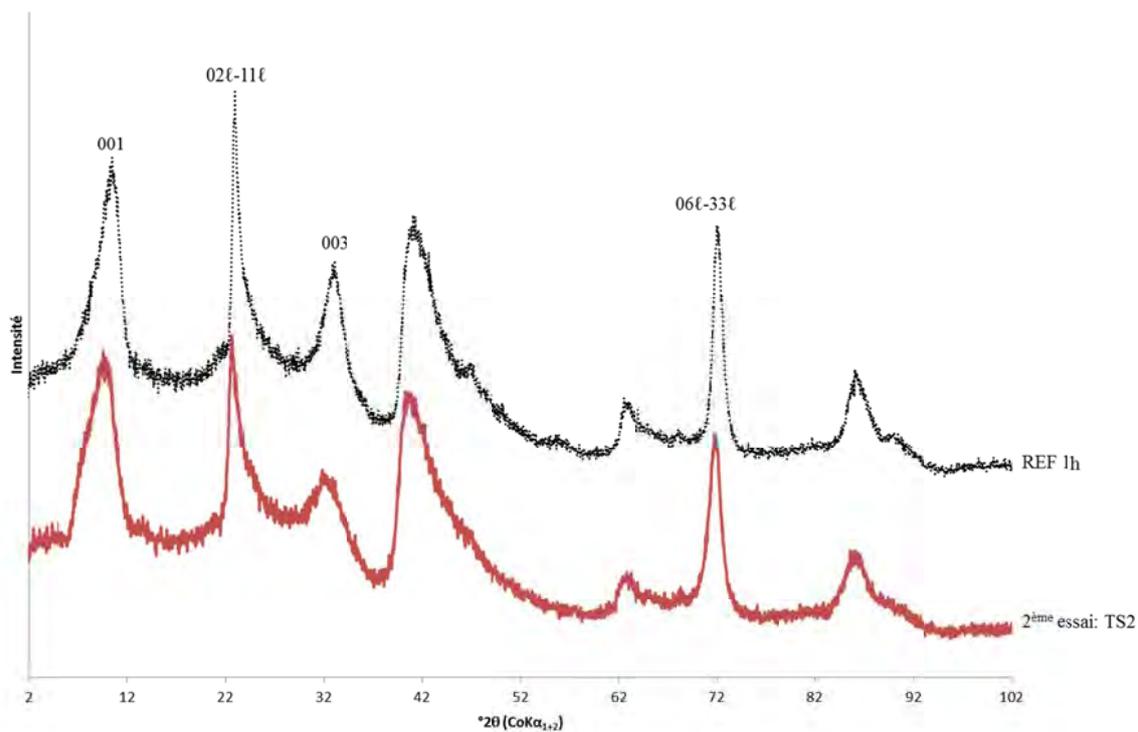


Figure 24 Diffractogrammes de rayons X du talc obtenu à l'issu du deuxième essai de synthèse hydrothermale en mode continu et conditions supercritiques (2^{ème} essai: TS2) comparé à un talc obtenu par synthèse hydrothermale en batch à 300°C et 85 bars pendant 1 heure (REF 1h)

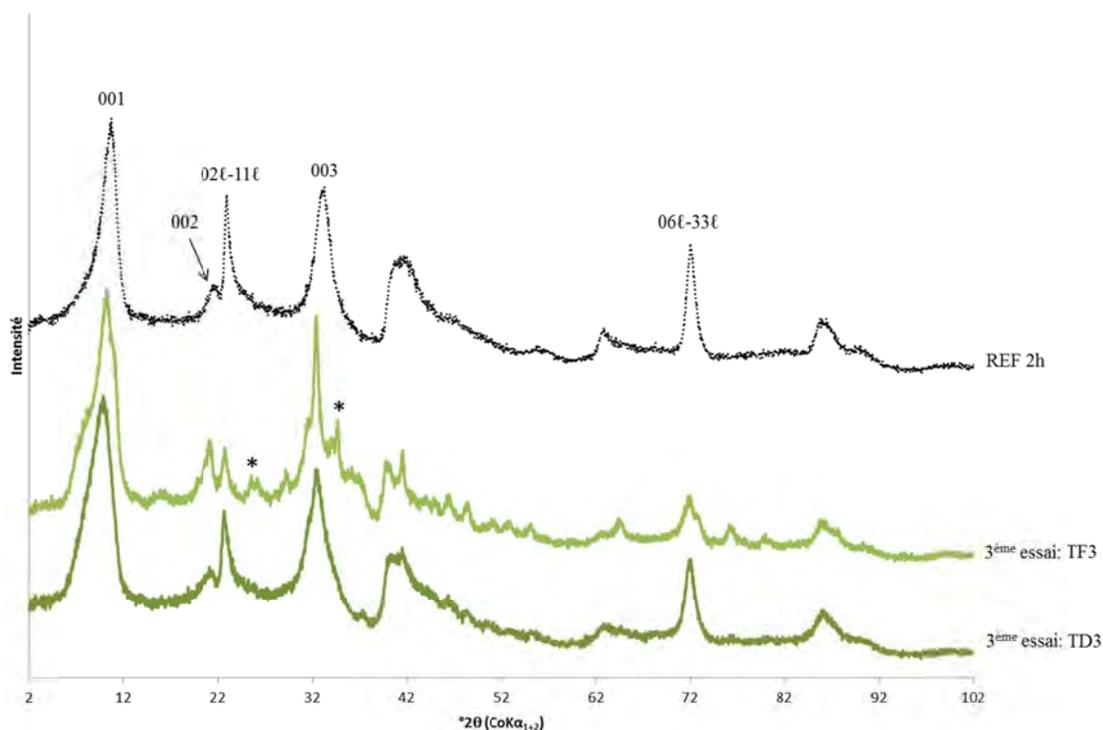


Figure 25 Diffractogrammes de rayons X de talcs obtenus à l'issu du troisième essai de synthèse hydrothermale en mode continu et conditions supercritiques; TF3 désigne l'échantillon de talc récupéré dans le fritté et TD3 désigne l'échantillon de talc récupéré après centrifugation; ces échantillons sont comparés à un talc obtenu par synthèse hydrothermale en batch à 300°C et 85 bars pendant 2 heures (REF 2h)

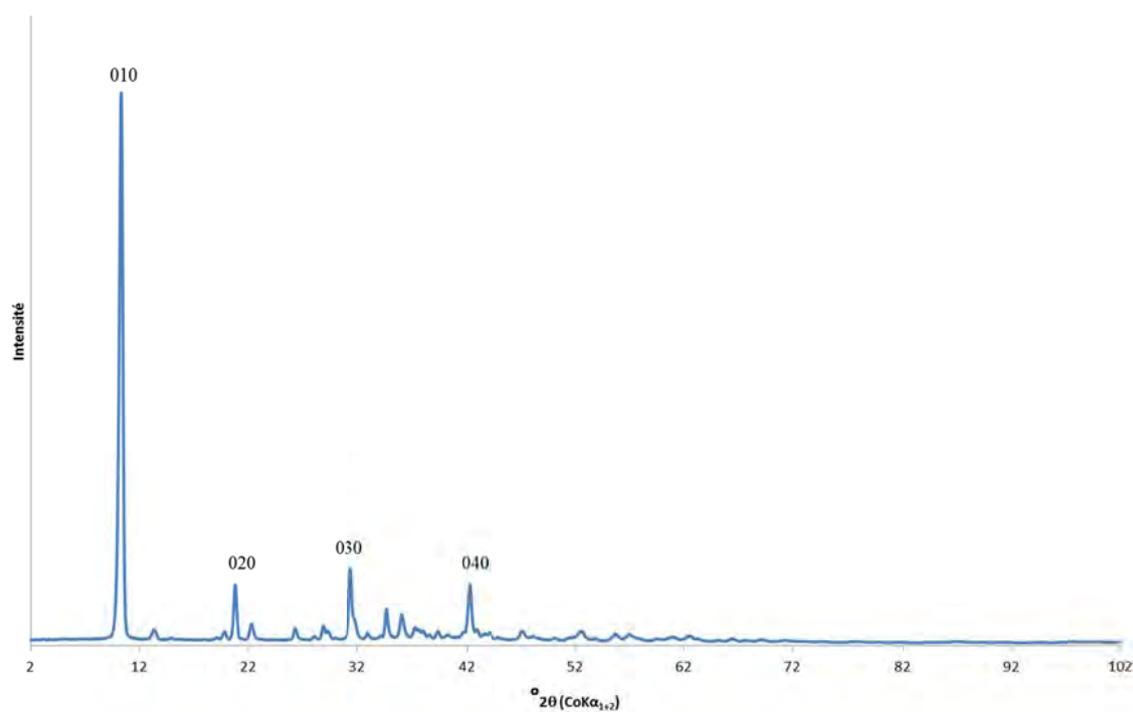


Figure 26 Diffractogramme de rayons X de la phase liquide récupérée en aval du fritté. Seules les raies de l'acétate de sodium sont visibles.

Cette caractérisation des produits obtenus a été complétée par l'analyse FTIR dans le domaine des proches infrarouges (Fig. 27). Les différents échantillons obtenus par synthèse hydrothermale en mode continu et en conditions supercritiques affichent en FTIR, la bande de vibration Mg_3-OH caractéristique des talcs. Le signal de plus grande intensité a été obtenu pour l'échantillon TS1 pour lequel le temps de résidence a été le plus long (23 s). Le talc récupéré dans le fritté (TF3) présente, quant à lui, un signal Mg_3OH de faible intensité. Ces résultats corroborent les observations de cristallinité faites précédemment par DRX. De plus, l'ensemble des spectres montre une vibration à 5220 cm^{-1} , attribuée au caractère hydrophile des petites particules de talc synthétique.

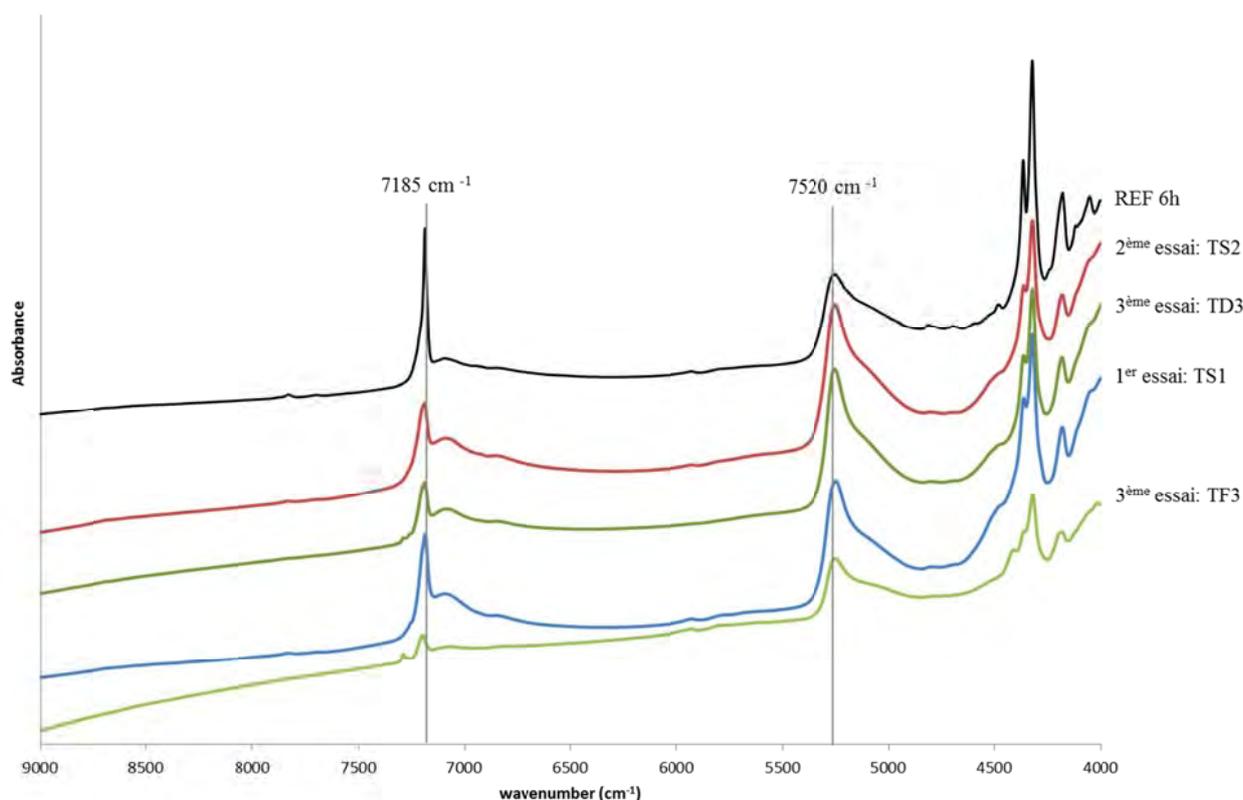


Figure 27 Spectres FTIR des produits obtenus par synthèse hydrothermale en mode continu et conditions supercritiques; ces échantillons sont comparés à un talc obtenu en batch par synthèse hydrothermale à 300°C et 85 bars pendant 6 heures

Une analyse granulométrique de l'échantillon obtenu par le deuxième essai (TS2) a révélé une courbe granulométrique étroite centrée autour de la valeur 282,5 nm. Ainsi, cette technique de synthèse permettrait l'obtention d'une population de particules monodisperse.

Pour résumer, les produits issus de la synthèse hydrothermale en flux continu et en conditions supercritiques sont identiques aux talcs obtenus en batch en condition hydrothermale classique (300°C et 85 bars) pour de faible temps de synthèse (1 heure à 3 heures).

6.4 Conclusion

Cette collaboration avec l'ICMCB nous a permis de montrer 1) la possibilité de synthétiser du talc en continu; 2) la faisabilité du talc en conditions hydrothermales supercritiques. Cette nouvelle approche de synthèse du talc permet d'écourter encore davantage les temps de synthèse. Pour la première fois, des talcs ont été obtenus en moins d'une minute. Conjointement à la réduction de temps de synthèse, le procédé de synthèse en continu simplifie le procédé en 1) supprimant l'addition de l'acétate de sodium lors de la réaction de précipitation, jusqu'alors utilisé comme catalyseur de réaction, et 2) en supprimant l'étape fastidieuse de séparation du prototalc et de l'acétate de sodium généré par la réaction de précipitation. En effet, nous venons de montrer que le passage dans un fritté céramique permet de séparer la phase solide talqueuse de la phase liquide contenant l'acétate de sodium. Cette étape reste néanmoins à améliorer mais les résultats acquis sont très encourageants. Au travers de ces premières manipulations, nous montrons que la variation des conditions expérimentales et notamment la modification du temps de résidence engendre une gamme de taille et de cristallinité des talcs.

Ce système de production pourrait être la solution au changement d'échelle nécessaire à l'industrialisation du procédé puisqu'il est relativement simple à mettre en œuvre et permettrait l'obtention d'important volume et s'avère moins coûteux que le procédé en batch.

Ce nouveau procédé de production de talc synthétique et la composition qui en résulte font aujourd'hui l'objet d'une demande de brevet d'invention.

6.5 Perspectives

Dans le but de savoir si le procédé de synthèse en continu et en condition supercritiques est la solution la plus adaptée aux exigences industrielles, des expérimentations complémentaires sont nécessaires. Dans un premier temps, il est primordial de connaître si ce système peut permettre l'obtention de talc de meilleure cristallinité (similaire au talc synthétique obtenu en batch à 300°C, 85 bars pendant 6 heures de synthèse). Ainsi, faudrait-il tester ce nouveau procédé avec des temps de résidence plus long, de l'ordre de quelques minutes. En cas de résultat positif, il serait ensuite indispensable de développer un outil pilote permettant de produire du kg/h.

7 Conclusion

Dans l'optique de rendre viable industriellement le procédé P3, l'étape d'optimisation est essentielle. Ce chapitre dresse donc le bilan des différentes techniques testées pour augmenter la productivité du procédé P3 et/ou améliorer la qualité des talcs synthétiques qui en résultent.

Pour commencer, les paramètres qui régissent la synthèse ont été identifiés grâce à la mise en place d'un plan expérimental détaillé. Une augmentation de la durée de synthèse ou de la température ou de l'acidité ou de la concentration en sels permet d'améliorer la cristallinité de nos produits. En revanche,

augmenter la pression n'a montré aucun effet bénéfique sur la cristallinité. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Applied Clay Science*.

Puis, des essais ont été réalisés en modifiant le prototalc. Tout d'abord, la modification du prototalc par substitution cationique du magnésium et/ou du silicium (Ni, Co, Ge et Ge/Ni) a été expérimentée dans le but de vérifier deux hypothèses, selon lesquelles cette technique permettrait d'augmenter la cristallinité des talcs et/ou de réduire la durée du traitement hydrothermal. Industriellement parlant, cette technique ne semble pas être adéquate car: dans le cas de la première hypothèse, une augmentation significative de la cristallinité est possible mais demande d'important taux de substitution (supérieures à 50%), ce qui n'est économiquement pas envisageable; dans le cas de la seconde hypothèse, une diminution de la durée de synthèse est possible mais seulement pour des faibles durées de synthèse (donc de faibles cristallinités), ce qui est incompatible en terme de qualité. Dans un second temps, la modification du prototalc par substitution anionique des groupements hydroxyles par du fluor a été testée dans l'objectif de réduire la température de traitement hydrothermal et/ou d'augmenter la cristallinité. La synthèse de talc en milieu fluoré est connue pour son effet "booster" dans les synthèses de smectites. Dans le cas du talc, les résultats DRX n'ont montré aucune amélioration significative.

Ensuite, un mode de chauffage alternatif a été envisagé dans l'espoir de réduire encore davantage la durée de traitement hydrothermal: le chauffage sous irradiation micro-ondes. Malgré la limite de température de 230°C et des durées de synthèse extrêmement réduites (de l'ordre de quelques minutes) du talc nanostructuré a été identifié. Au vu de sa faible cristallinité, ce talc n'est pas industriellement exploitable. Néanmoins, le chauffage par micro-ondes en permettant d'approcher la vélocité de la structuration du prototalc en talc sous l'effet de la température, nous a amené à considérer de nouvelles méthodes de synthèse.

Ainsi, un nouveau procédé a-t-il été étudié, en collaboration avec l'ICMCB: la synthèse hydrothermale en flux continu et conditions supercritiques. Les premiers essais réalisés ont montré la possibilité de synthèse de talc par ce nouveau procédé en moins d'une minute. Ce système de production pourrait être la solution au changement d'échelle nécessaire à l'industrialisation du procédé puisqu'il est relativement simple à mettre en œuvre. Il permettrait l'obtention rapide d'importants volumes et s'avèrerait moins coûteux que le procédé en batch.

8 Références

- Adschiri, T., Lee, Y.-W., Goto, M., Takami, S., 2011. Green materials synthesis with supercritical water. *Green Chemistry* 13, 1380.
- Aymonier, C., Cansell, F., 2006. Supercritical fluid techniques. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 31, 317–337.
- Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Reverón, H., Garrabos, Y., Cansell, F., 2006. Review of supercritical fluids in inorganic materials science. *The Journal of Supercritical Fluids* 38, 242–251.
- Aymonier, C., Marre, S., Loppinet-Serani, A., 2012. Supercritical fluids technology for advanced nanostructured materials. *Actualité Chimique* 369, 17–23.
- Baron, J., Huve, L., Joly, J.-F., Ledred, R., Martin, P., Saehr, D., 1996. Trioctahedral 2:1 phyllosilicates and preparation thereof. EP 0537064 B1.
- Cansell, F., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., 2003. Review on materials science and supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7, 331–340.
- Carrado, K.A., 1992. Preparation of hectorite clays utilizing organic and organometallic complexes during hydrothermal crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 1654–1659.
- Damm, M., Glasnov, T.N., Kappe, C.O., 2009. Translating high-temperature microwave chemistry to scalable continuous flow processes. *Organic Process Research & Development* 14, 215–224.
- Decarreau, A., Mondesir, H., Besson, G., 1989. Synthesis and stability of Mg and Ni stevensite, kerolite and talc between 80°C and 240°C. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II* 308, 301–306.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO 2013/004979 A1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013b. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR 2977580 B1.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013c. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85, 8–18.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013d. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 361–373.
- Glasnov, T.N., Kappe, C.O., 2007. Microwave-assisted synthesis under continuous-flow conditions. *Macromolecular Rapid Communications* 28, 395–410.
- Holmgren, J.S., 1995. Hydrocarbon conversion process using a fluorided beidellite clay. US 5393411 A1.
- Jaber, M., Miéhé-Brendlé, J., 2008. Synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet. *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 121–127.
- Jaber, M., Miéhé-Brendlé, J., 2005. Influence du milieu de synthèse sur la cristallisation de saponite: proposition de mécanisme réactionnel en milieux acide et basique. *Comptes Rendus Chimie* 8, 229–234.

Jacob, J., Chia, L.H.L., Boey, F.Y.C., 1995. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science* 30, 5321–5327.

Kremsner, J.M., Stadler, A., Kappe, C.O., 2006. The scale-up of microwave-assisted organic synthesis, *Microwave Methods in Organic Synthesis*. Springer, pp. 233–278.

Laurent, R., 1994. La technologie micro-onde en chimie. Sa spécificité, ses applications et ses innovations: la réaction chimique par confinement. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Marquié, J., 2000. Micro-ondes, support graphite et catalyse: méthodologies de synthèse en chimie organique. Réactions de Friedel-Crafts et de décarboxylation. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Martin, F., 1994. Etude cristallographique et cristalochimique de l'incorporation du germanium et du gallium dans les phyllosilicates. Approche par synthèse minérale. Thèse, Université d'Aix-Marseille.

Martin, F., Petit, S., Decarreau, A., Grauby, O., Hazemann, J.L., Noack, Y., 1992. Experimental study of Si-Ge tetrahedral solid solution in Ni-Co-Mg talcs. *Thin Solid Films* 222, 189–195.

Mingos, D.M.P., 1991. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews* 20, 1–47.

Neas, E.D., Collins, M.J., 1988. Microwave heating: theoretical concepts and equipment design. *Introduction to Microwave Sample Preparation*. HM Kingston and LB Jassie, editors. American Chemical Society, Washington, DC 7, 32.

Petit, S., Martin, F., Wiewiora, A., De Parseval, P., Decarreau, A., 2004. Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study. *American Mineralogist* 89, 319–326.

Radoslovich, E.W., Norrish, K., 1962. The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *American Mineralogist* 47, 599–616.

Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A., 1999. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials* 11, 882–895.

Reinholdt, M., 2001. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire. Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse.

Reinholdt, M., Miehé-Brendlé, J., Delmotte, L., Le Dred, R., Tuilier, M.-H., 2005. Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium. *Clay Minerals* 40, 177–190.

Sánchez, T., Salagre, P., Cesteros, Y., 2013. Ultrasounds and microwave-assisted synthesis of mesoporous hectorites. *Microporous and Mesoporous Materials* 171, 24–34.

Strauss, C.R., 2009. On scale up of organic reactions in closed vessel microwave systems. *Organic Process Research & Development* 13, 915–923.

Trujillano, R., Rico, E., Vicente, M.A., Herrero, M., Rives, V., 2010. Microwave radiation and mechanical grinding as new ways for preparation of saponite-like materials. *Applied Clay Science* 48, 32–38.

Trujillano, R., Rico, E., Vicente, M.A., Rives, V., Ciuffi, K.J., Cestari, A., Gil, A., Korili, S.A., 2011. Rapid microwave-assisted synthesis of saponites and their use as oxidation catalysts. *Applied Clay Science* 53, 326–330.

Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Guirado, F., Medina, F., Sueiras, J.E., 2009. Fast microwave synthesis of hectorite. *Applied Clay Science* 43, 103–107.

Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F., Sueiras, J.E., 2010. Microwave-assisted synthesis of saponite. *Applied Clay Science* 48, 26–31.

Zvyagin, B.B., 1957. Determination of the structure of celadonite by electron diffraction. *Soviet Physics, Crystallography* 2, 388–394.

Chapitre VI: Mûrissement

1	INTRODUCTION	190
2	ETAT DES CONNAISSANCES	192
3	LE PROTOTALC P3	198
4	ETUDE DU MÛRISSEMENT	199
4.1	EFFET DU SEL	199
4.2	MÛRISSEMENT AVEC LE TEMPS À TEMPÉRATURE AMBIANTE	200
4.3	MÛRISSEMENT PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE BASSE TEMPÉRATURE.....	203
4.4	MÛRISSEMENT ACCÉLÉRÉ PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES	206
4.5	CONCLUSION	214
5	EFFET DU MÛRISSEMENT SUR LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE À 300°C	215
5.1	APRÈS MÛRISSEMENT DU PROTOTALC PAR VIEILLISSEMENT.....	215
5.2	APRÈS MÛRISSEMENT ACCÉLÉRÉ DU PROTOTALC À 230°C.....	216
5.3	CONCLUSION	217
6	CONCLUSION	218
7	RÉFÉRENCES	219

1 Introduction

Jusqu'à présent, le prototalc a été simplement défini comme étant le précurseur du talc synthétique, résultant du mélange entre la source de silicium et la source de magnésium dans le rapport stœchiométrique du talc. Plus précisément, le prototalc résulte d'une cristallisation singulière: la précipitation. Celle-ci a lieu uniquement dans des phases sursaturées. Une manière de sursaturer la solution consiste à mélanger deux solutions contenant des espèces très solubles (par exemple une solution de métasilicate de sodium et une solution d'acétate de magnésium), ce qui conduit à l'apparition d'une espèce beaucoup moins soluble qui précipite alors. Par comparaison au talc naturel ou au talc synthétique, le prototalc est défini comme un produit amorphe, c'est-à-dire ne présentant pas de périodicité. Pour cette raison, le terme gel est couramment utilisé dans la thèse pour le décrire. Au fil de ce chapitre, nous verrons qu'une locution plus appropriée (mais plus longue) serait silicate de magnésium hydraté à faible cristallinité (Brew et Glasser, 2005). Dans cette section, le terme "mûrissement" est utilisé pour évoquer le vieillissement et/ou l'évolution structurale sous l'effet du temps et/ou d'une température inférieure à 300°C.

Dans le cadre du programme ANR NANO, la tâche 1 portait sur l'étude de la préparation du matériel amorphe dans l'objectif d'obtenir un silicate de magnésium dont les particules seraient de taille nanométrique et se disperseraient facilement et de façon homogène dans une matrice polymère. Dans ce but, l'équipe du laboratoire RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi, s'est penchée sur les conditions opératoires de la précipitation: réactifs, ordre et vitesse d'addition, procédé de mélange, température, pH, temps de réaction. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une thèse (Dietemann, 2012) et d'une publication (Dietemann et al., 2013). Bien que le procédé de synthèse ait notablement évolué au cours de l'ANR, à cause du décalage temporel de chaque tâche de l'ANR, seul le prototalc issu du P1 (interstratifié talc/stévensite) a été étudié par RAPSODEE. L'évolution du protocole de synthèse n'a donc pas été considérée et de ce fait, aucune étude relative au prototalc issu de P3, n'est actuellement disponible.

Or, pour optimiser l'étape de traitement hydrothermal, il est nécessaire de comprendre la transformation du prototalc en talc. Pour cela, le premier travail consiste en l'étude précise de la structure de l'entité de départ et de l'entité finale. La structure du talc synthétique de type P3 (Dumas et al., 2013b) a fait l'objet de nombreuses recherches alors que la structure du prototalc est encore inconnue. Ainsi, en marge des travaux de l'ANR, le prototalc issu de P3 a été étudié.

Dans le cadre des expériences réalisées pour l'article paru dans *Applied Clay Science* (Dumas et al., 2013a), les difficultés rencontrées lors des manipulations de variation de pH nous ont amené à nous interroger, dans un premier temps, sur la stabilité dans le temps du prototalc obtenu. En effet, le pH d'un prototalc frais était impossible à stabiliser alors qu'aucun problème n'a été constaté en travaillant avec des prototalcs laissés sur la paillasse, vieillis quelques semaines à température ambiante. Cette observation a conduit à une analyse pH-métrique des prototalcs dans le temps. La Figure 1

montre l'évolution du pH en fonction du temps. Une baisse brutale d'une unité de pH est observée pendant les premiers jours de vieillissement.

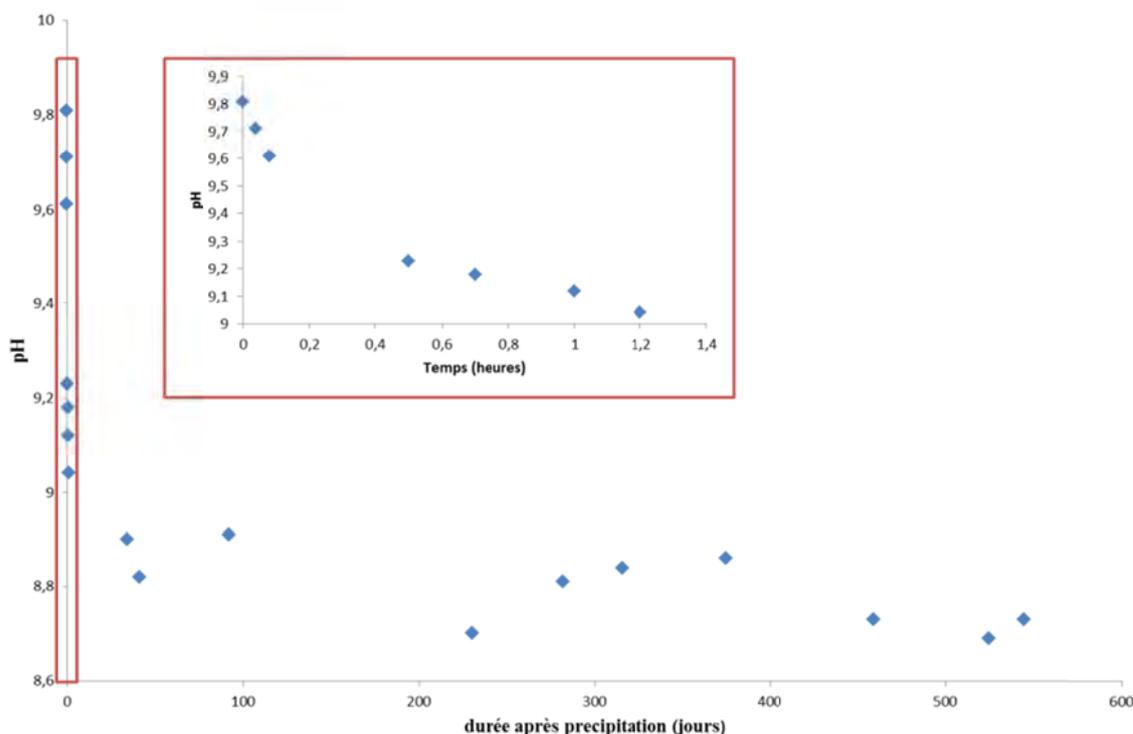


Figure 1 Evolution du pH du prototalc issu de P3 au cours du temps

Des évolutions de pH similaires ont été observées précédemment par Decarreau (1980) au cours de la cristallogénèse de smectites magnésiennes à basse température. L'auteur a constaté une diminution significative du pH au cours du temps. Celle-ci était d'autant plus marquée que la température de mûrissement augmentait. En effet, à 25°C et en l'espace d'un mois et demi, une chute lente et progressive du pH de 10 à 8,5 a été mesurée. Pour des synthèses à plus haute température, entre 75°C et 90°C, une première diminution rapide du pH de 10 à 7,5-8 a été constatée suivi d'une seconde baisse de pH atteignant des valeurs de 4,5. Après avoir observé que les différentes espèces en solution étaient stables au cours du temps, Decarreau (1980) a attribué cette variation de pH à une évolution structurale du précipité silico-magnésien.

Dans son étude du prototalc issu de P1, Dietemann (2012) a étudié l'évolution du pH de la suspension de prototalc au cours du temps (jusqu'à 210 minutes après la précipitation) en fonction du mode d'addition des réactifs. Quels que soient le mode et l'ordre d'addition des réactifs, le pH final de la suspension était de 9,3. Dans le cas d'une addition rapide (comparable à nos préparations au GET), le pH diminuait rapidement et se stabilisait autour de la valeur 9,5 en 20 minutes. Selon cet auteur, la diminution de pH après le mélange des réactifs était uniquement due à l'atteinte de l'équilibre chimique de la réaction. Quel que soit le mode de mélange des réactifs, l'équilibre chimique était

atteint au bout de 80 minutes. Pour des raisons d'homogénéisation du mélange réactionnel permettant d'aboutir à l'équilibre chimique entre les différentes espèces en solution, quelques auteurs (Reinholdt, 2001; Jaber et Miéché-Brendlé, 2005) ont préconisé une étape de mûrissement de quelques heures (2,5 h) avant le traitement hydrothermal de smectites en milieu fluoré.

Dans le cas du prototalc issu de P3, l'analyse du surnageant, récupéré par centrifugation juste après la précipitation du prototalc, n'a révélé aucune trace de silicium et de magnésium. Ce résultat est en adéquation avec les observations de Decarreau (1980), suggérant ainsi une évolution structurale au fil du temps du prototalc.

En outre, d'un point de vue industriel, dans l'objectif d'optimisation, de développement, et de production du talc synthétique, il est cohérent de se demander alors si le prototalc peut se conserver dans le temps. Comment évolue structuralement le prototalc au fil du temps et quelle(s) conséquence(s) engendre son évolution sur le produit final? Existe-t-il des conditions de conservations idéales? Par ailleurs, la connaissance du mûrissement du prototalc permettra d'apporter des éléments de réponse supplémentaires quant au type de production envisagé. En effet, dans le cas d'une production en batch, s'il n'existe pas d'effet nuisible du temps et/ou de la température sur le prototalc, la possibilité de gestion de stock de prototalc pourrait être envisagée. Plus loin même, dans l'hypothèse où le mûrissement aurait des effets bénéfiques au cours de la synthèse hydrothermale, un vieillissement organisé pourrait alors être créé. Enfin, dans le cas contraire, une utilisation systématique du prototalc précipité devrait être prévue. Dans ce cas, le développement de la synthèse en continu serait alors préférable.

Le prototalc n'a jamais fait l'objet d'une analyse structurale à proprement parler car celui-ci a toujours été considéré comme un produit amorphe ou pseudo amorphe. Or, l'analyse pH-métrique du prototalc et l'analyse de son surnageant, laissent imaginer, comme dans le cas des smectites magnésiennes (Decarreau, 1980), une lente et progressive structuration. Les motifs visant à étudier le prototalc sont donc nombreux. Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution de la structure du précurseur du talc par DRX, FTIR et RMN du silicium et du proton.

2 Etat des connaissances

Peu de publications concernent l'analyse structurale de gel de silicate de magnésium hydraté. Ci-dessous sont détaillés, par ordre chronologique, les articles les plus percutants vis-à-vis de notre étude.

Decarreau, pionnier de la synthèse contemporaine du talc a observé, dès 1980, l'effet du mûrissement de silicate de magnésium hydraté. Pour cela, il a réalisé la synthèse de smectites magnésiennes à basse température à partir d'un coprécipité silico-magnésien dont le rapport stœchiométrique était identique au talc. Les réactifs utilisés étaient alors une solution de silicate de sodium ($\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) et une solution de chlorure de magnésium (MgCl_2). Le précipité obtenu a ensuite été mûri plusieurs semaines à 25°C

et 75°C. Le mûrissement du précipité de silicate de magnésium à 75°C pendant deux semaines a permis la formation d'une stévensite.

L'évolution au fil du temps du silicate de magnésium précipité a été étudiée par DRX afin de suivre l'évolution structurale à longue échelle (100 à 1000 Å) du précipité mûri à 25°C et à 75°C (Fig. 2). L'auteur a observé que les diffractogrammes évoluaient de manière continue avec le temps. Juste après la précipitation, le précipité présentait déjà une raie 001 intense et une large bande dissymétrique située autour de 3,2 Å. Progressivement avec le temps, à 75°C, cette large bande se résolvait en des réflexions individualisées et la raie de diffraction 06 ℓ -33 ℓ apparaissait puis s'intensifiait. A 25°C, l'évolution avec le temps était moins flagrante; néanmoins, l'auteur a observé la différenciation de la large bande du précipité initial et l'apparition progressive de la réflexion 06 ℓ -33 ℓ . La formule de Scherrer a été appliquée à la réflexion 001 dans le but de calculer la taille des domaines cohérents suivant la direction c^* . L'auteur a estimé que la taille des cristallites n'évoluait pas avec le temps (voisine de 4 feuillets TOT). En revanche, l'élévation d'intensité de la réflexion 06 ℓ -33 ℓ a été interprétée comme une augmentation de la taille des domaines cohérents dans le plan (ab) et son changement de position a été expliqué comme étant la preuve d'une forte distorsion de la structure dans le plan (ab) à cause de la surhydroxylation.

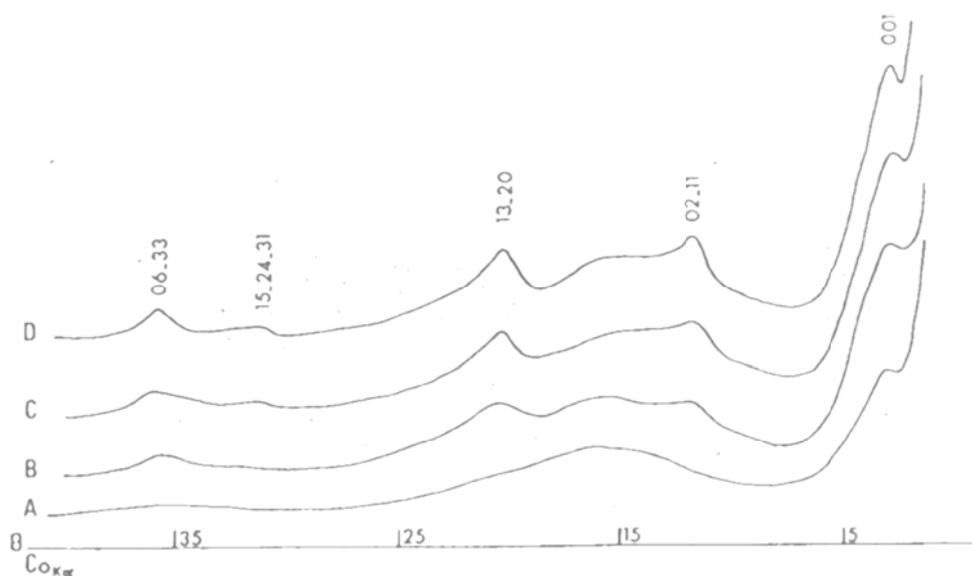


Figure 2 Diffractogrammes de rayons X (a) du précipité frais $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, du même produit ayant évolué à 75 °C pendant (b) 1 jour, (c) 7 jours et (d) 15 jours (issu de Decarreau, 1981)

Ces éléments diffractométriques ont conduit l'auteur à proposer un modèle de cristallogenèse, qui rompait fondamentalement avec les travaux antérieurs (Hénin et Caillère, 1963). Son modèle était le suivant: dès la précipitation, des germes ayant une dimension suivant l'axe c^* beaucoup plus développée que dans le plan (ab) se formeraient (l'auteur parle ainsi de germes ayant la forme de

crayons allongés). L'évolution cristallographique consisterait ensuite en une augmentation continue de la dimension des domaines cohérents dans le plan (ab) par coalescence, sans augmentation du taux d'empilement des feuillets suivant c^* .

C'est le domaine des matériaux et plus spécifiquement l'étude du ciment qui est à l'origine de la publication la plus proche de nos expérimentations. En effet, Brew et Glasser (2005) se sont interrogés sur le devenir du magnésium, introduit par défaut dans les compositions cimentueuses. Brucite ($Mg(OH)_2$), hydrotalcite ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}, 4H_2O$) et silicate de magnésium hydraté sont les principales phases pouvant se former. Comme peu d'information était disponible sur la structure et sur l'effet du temps et de la température sur la constitution du silicate de magnésium hydraté, Brew et Glasser (2005) ont synthétisé et caractérisé par différentes techniques des gels de silicates de magnésium hydratés ayant des rapports Mg/Si variant de 0,67 à 1,0. Ces gels ont subi différents mûrissements (soit un mûrissement court de 24h à 22°C, soit un mûrissement beaucoup plus long de 180 jours à 85°C) et ont ensuite été analysés par DRX, FTIR et RMN ^{29}Si . Les auteurs ont montré qu'une augmentation du temps de mûrissement et/ou de la température améliorait l'ordre local de la structure. Le silicate de magnésium hydraté a été précipité à partir de métasilicate de sodium et de nitrate de magnésium. Quel que soit le type d'analyse, la présence de brucite n'a pas été détectée. Brew et Glasser (2005) ont conclu leur étude en indiquant que pour les silicates de magnésium ayant un rapport molaire de 0,75, les données de spectroscopies convergeaient vers l'idée d'une structure talqueuse nanostructurée. Ci-après, les observations réalisées sur les gels en DRX, FTIR et ^{29}Si NMR:

- En DRX, trois larges raies de diffraction ont été détectées (Fig. 3a): entre 3,6-3,0 Å ($25-30^\circ 2\theta$ CuK α), 2,6-2,3 Å ($35-39^\circ 2\theta$ CuK α) et 1,6-1,5 Å ($58-62^\circ 2\theta$ CuK α) et ont été attribuées, sur la base de travaux antérieurs (d'Espinose de la Caillerie et al., 1995; Temuujin et al., 1998) au silicate de magnésium hydraté. Ces réflexions montraient que les silicates de magnésium hydratés présentaient une amorce d'organisation à longue distance. Des différences entre les diffractogrammes de rayons X des silicates de magnésium frais et vieilli traduisaient une augmentation du degré de cristallinité (Fig. 3).

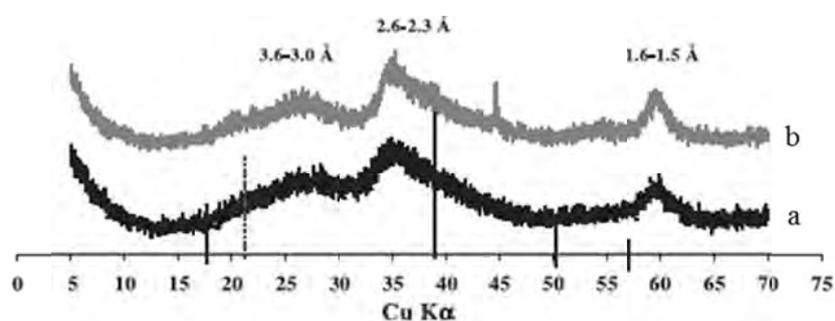


Figure 3 Diffractogrammes de rayons X (a) d'un gel de silicate de magnésium hydraté (Mg/Si = 0,96) frais, et (b) d'un gel de silicate de magnésium hydraté mûri (Mg/Si = 0,94) (issu de Brew et Glasser, 2005)

- L'analyse FTIR dans le domaine du moyen infrarouge des silicates de magnésium hydratés a révélé des évolutions locales de la structure. L'analyse spectrale FTIR des différents gels de silicate de magnésium hydraté a montré la présence d'une vibration de faible intensité $\nu_{\text{Mg}_3\text{-OH}}$ proche de 3690 cm^{-1} ; son intensité augmentait sous l'effet du mûrissement (Fig. 4a, b). Les positions des vibrations sont indiquées dans la Table 1 et sont classées en fonction de leur nature.

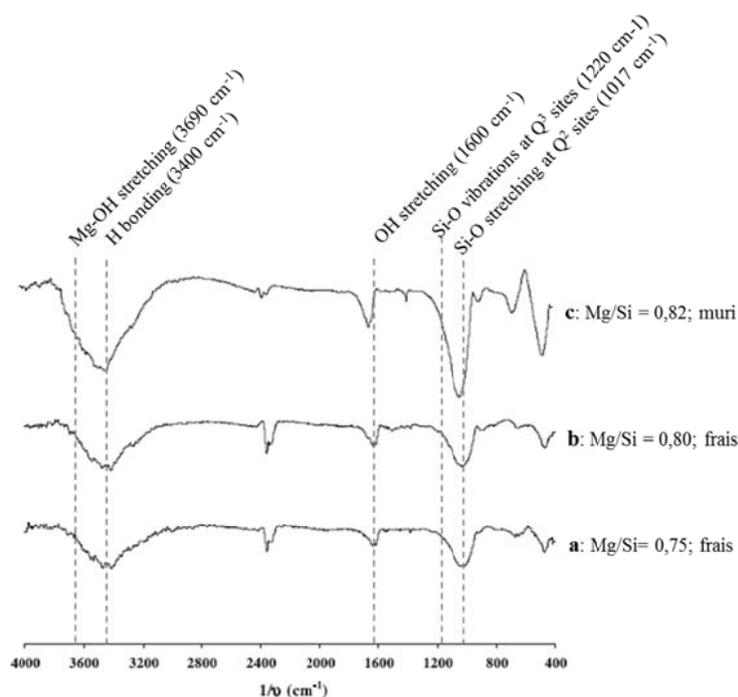


Figure 4 Spectres FTIR de gels de silicate de magnésium hydraté (a, b) frais et (c) mûri (d'après Brew et Glasser, 2005)

	M-S-H gel (Mg/Si)	OH vibrations (cm^{-1})	Si-O vibrations (cm^{-1})	Mg-O vibrations (cm^{-1})
FRAIS	(0,75)	3713 w (str)	1225 w (Q^3 str)	551 m (str)
		3414 s (H-bond, str)	1014 s (Q^2 str)	472 m (str)
		1620 m (str)	914 w (Q^2 bdg)	417 m (str)
	(0,80)	3696 w (str)	778, 670 w (Q^1 bdg)	
		3418 s (H-bond, str)	1228 w (Q^3 str)	470 m (str)
		1620 m (str)	1079, 1029 s (Q^2 str)	
MURI	(0,82)		902 w (Q^2 bdg)	
		3414 s (H-bonding)	813 w (lattice str)	
		1638 m (OH stretching)	650 w (Q^1 bdg)	
		1384 w (OH bending)		464 m (str)
			1020 s (Q^2 str)	
			897 w (Q^2 bdg)	
	817 w (lattice str)			
	690 w (Q^1 str)			
	667 m (Q^1 bdg)			

Key: s—strong; m—medium; w—weak; str—stretching vibration; bdg—bending vibration.

Table 1 Données FTIR des gels de silicate de magnésium hydraté frais et mûri (d'après Brew et Glasser, 2005)

- En RMN ^{29}Si (Fig. 5), les auteurs ont observé une réduction significative des résonances de type Q^1 sous l'effet du mûrissement et une augmentation de la proportion de Q^3 par rapport aux Q^2 , preuve d'une polymérisation structurale progressive. Les différents environnements possibles du silicium sont schématisés sur la Figure 6. Les positions des résonances sont consignées dans la Table 2.

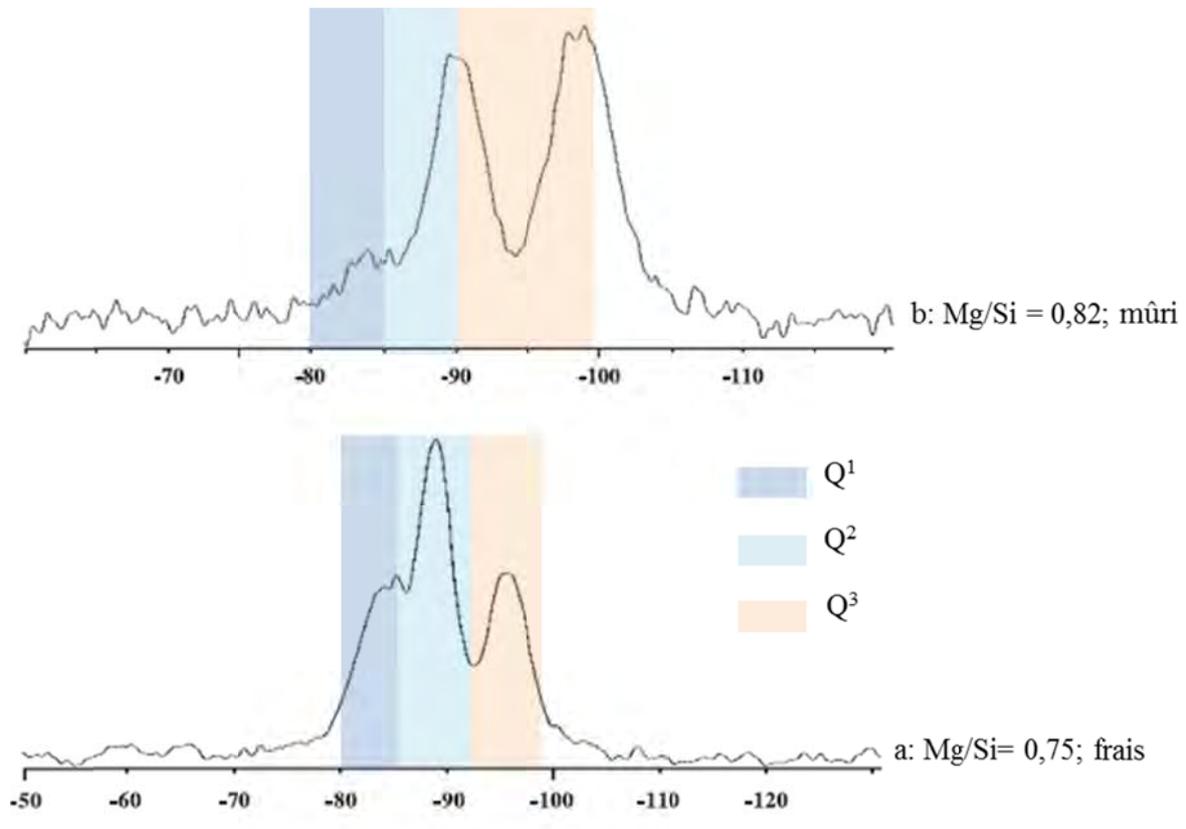


Figure 5 Spectres RMN ^{29}Si de gels de silicate de magnésium hydraté (a) frais et (b) mûris (d'après Brew et Glasser, 2005)

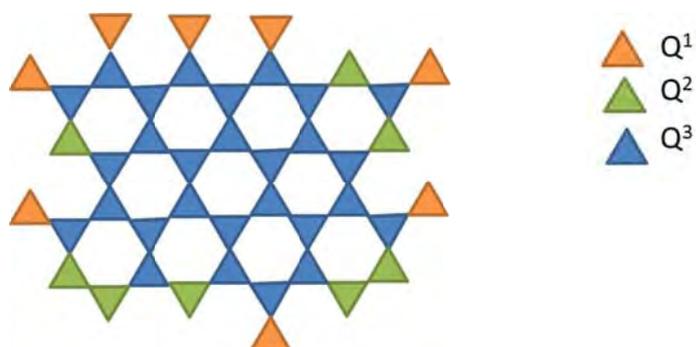


Figure 6 Schématisation des différents environnements Q^1 , Q^2 et Q^3 du silicium de la couche tétraédrique du talc

	M-S-H gel (Mg/Si)	²⁹ Si MAS δ values (ppm)		
		Q ¹	Q ²	Q ³
FRAIS	(0.75)	- 83.3 (<i>p</i>)	- 85.4 (<i>sh</i>)	- 95.4 (<i>p</i>)
			- 89.0 (<i>p</i>)	- 96.3 (<i>sh</i>)
	(0.80)	- 84.2 (<i>p</i>)	- 85.8 (<i>sh</i>)	- 95.8 (<i>p</i>)
			- 89.2 (<i>p</i>)	- 96.7 (<i>sh</i>)
			- 99.4 (<i>sh</i>)	
MURI	(0.82)	- 84.0 (<i>p</i>)	- 89.3 (<i>p</i>)	- 98.8 (<i>p</i>)

Key: *p*—peak; *sh*—shoulder.

Table 2 Données RMN ²⁹Si de gels de silicate de magnésium hydraté frais et mûris (d'après Brew et Glasser, 2005)

Le prototalc issu du protocole P1 (métasilicate de sodium et chlorure de magnésium) a fait l'objet de plusieurs études succinctes. La première a été réalisée par Lèbre (2007). En s'appuyant sur un diffractogramme de rayons X, celui-ci a décrit un produit sans ordre ni structure apparente. En effet, aucune raie nette de diffraction n'était distinguable sur le diffractogramme; seules quatre amorces très larges de raies ont permis de rapprocher le prototalc P1 des gels de silicate de magnésium hydraté décrits précédemment dans la littérature (Brew et Glasser, 2005). Des analyses complémentaires en FTIR et RMN ²⁹Si ont apporté des éléments nouveaux en distinguant un début de structuration locale. En spectroscopie infrarouge, le signal caractéristique des phyllosilicates de type talc ν Mg₃-OH, situé à 3676 cm⁻¹ en MIR (Farmer, 1974), était en partie masqué par un ample signal, situé à 3640 cm⁻¹, attribué à de l'eau physisorbée (Brew et Glasser, 2005). Cependant, un épaulement à 3678 cm⁻¹ a permis d'imaginer la présence de cet environnement caractéristique des argiles magnésiennes. D'autres signaux spectroscopiques situés à 1017 cm⁻¹, 901 cm⁻¹ et 788 cm⁻¹ ont été identifiés et attribués à des vibrations d'élongation Si-O des sites Q² et Q¹. L'analyse du produit par RMN ²⁹Si a montré deux larges résonances situées à -84,7 ppm et -91,0 ppm et respectivement attribuées à des sites Q¹ et Q². Lèbre (2007) concluait sa brève partie consacrée au prototalc en indiquant qu'au vu des résultats, le prototalc ne possédait pas une structure similaire au talc mais était plutôt constitué d'une phase contenant une couche de type brucite (Mg(OH)₂) et quelques tétraèdres de silicium polymerisés. Plus récemment, dans le cadre de l'ANR, en s'appuyant sur les travaux de Ciesielczyk et al. (2004, 2007) et Krysztafkiewicz et al. (2004), Dietemann (2012) a étudié la précipitation du prototalc de type P1 afin de déterminer les effets de différents paramètres opératoires sur ses propriétés (distribution de taille de particules, forme des particules, surface spécifique, porosité, énergie de surface, sorption). La structure cristalline des prototalcs précipités en utilisant le procédé P1 a été étudiée uniquement par DRX (Fig. 7). Malgré la présence d'une raie de diffraction aux bas angles et à 46,5 °2 θ , l'auteur a conclu à une structure amorphe.

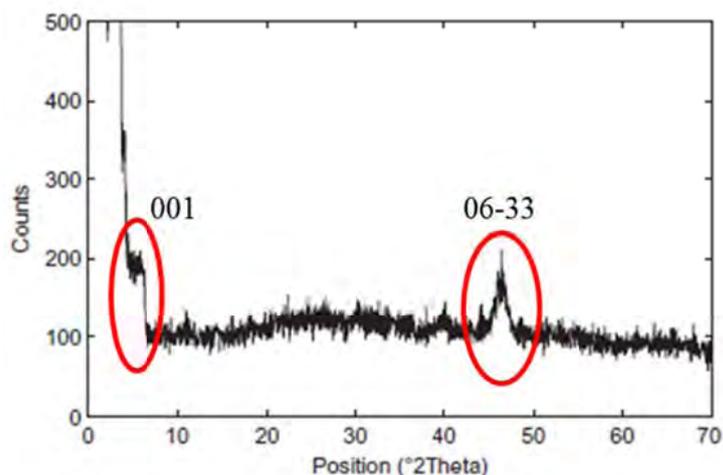


Figure 7 Diffractogramme de rayons X d'un prototalc P1 (d'après Dietemann, 2012)

Cet auteur, en observant l'absence d'évolution temporelle de la distribution de taille des particules en suspension, a conclu que les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agglomération des particules avaient lieu uniquement au cours des premiers instants de la précipitation (Dietemann, 2012). Aucun résultat concernant la structure du prototalc à courte distance et/ou du vieillissement de celui-ci n'est mentionné dans ses travaux.

3 Le prototalc P3

Sur le diffractogramme de rayons X, trois amorces de raies sont détectables et correspondent à l'emplacement des futures raies 001, 003 et 06 ℓ -33 ℓ (Fig. 8a). Bien que ces raies de diffraction soient larges et de faible intensité, elles prouvent l'ébauche d'une organisation structurale du précipité à "longue" échelle. La présence en FTIR de la bande caractéristique des environnements Mg₃-OH confirme le résultat précédent en apportant des informations sur le développement de la couche octaédrique (Fig. 8b). Le spectre RMN ²⁹Si montre peu ou prou 2 bandes: l'une située entre -70 ppm et -90 ppm liée à la présence d'environnements Q¹ et Q², et l'autre, plus étroite, située entre -90 ppm et -95 ppm que Brew et Glasser (2005) attribuaient à des environnements de type Q³. En revanche, aucune résonance à -97 ppm, caractéristique des environnements Q³ du talc (Martin et al., 2006), n'a été détectée dans cet enregistrement (Fig 8c). Le spectre RMN ¹H renseigne quant à lui sur la présence de nombreux groupements hydroxyle grâce à la résonance située à 1,8 ppm. De plus, la résonance proche de 0 ppm laisse imaginer que les hydrogènes structuraux sont présents mais dans un environnement modifié (Fig. 8d). Ces observations invitent donc à penser que le prototalc serait ainsi un silicate de magnésium hydraté de faible intensité constitué par un grand nombre d'entités uniques TOT (Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre) au sein desquelles les tétraèdres de silicium sont partiellement agencés en Q¹ et Q².

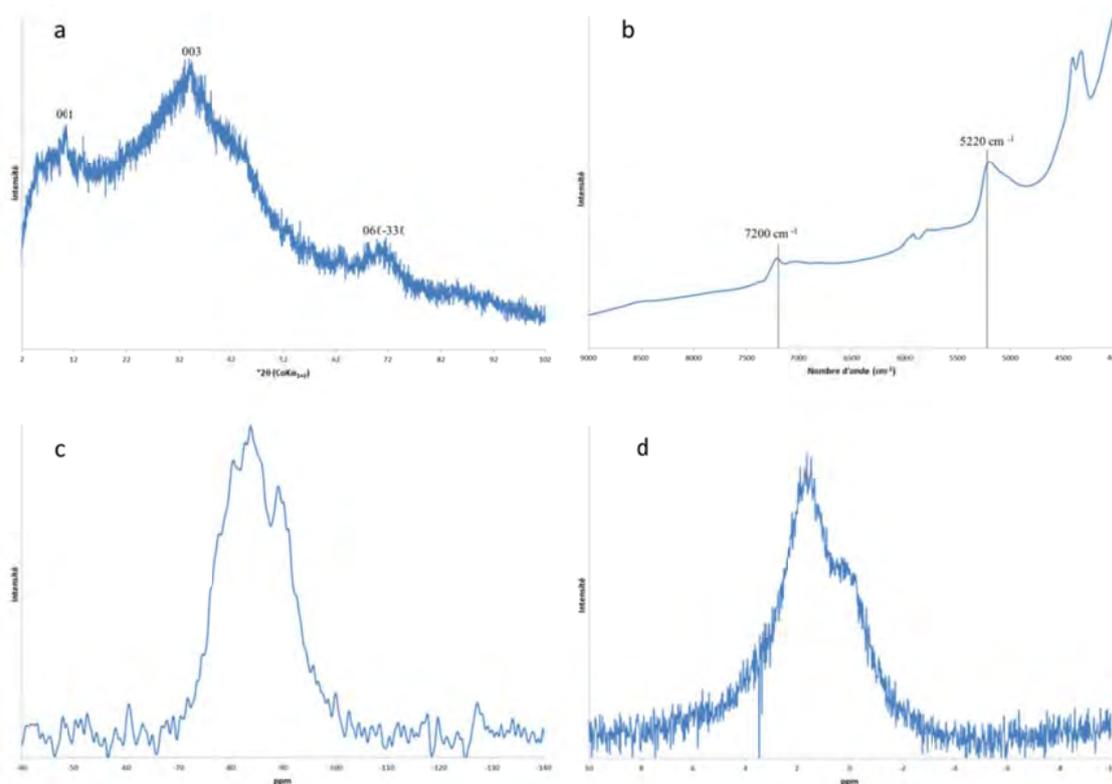


Figure 8 Caractérisation du prototalc P3: (a) diffractogramme de rayons X, (b) spectre FTIR, (c) spectre RMN ^{29}Si et (d) spectre RMN ^1H

4 Etude du mûrissement

L'étude du mûrissement du prototalc a été abordée de trois manières différentes mais complémentaires. En effet, les prototalcs ont soit subi un vieillissement de quelques jours à quelques mois, soit subi une synthèse hydrothermale pendant 3 jours à faible température (entre 100°C et 180°C), ou encore un mûrissement accéléré par chauffage quasi-instantané à 230°C grâce aux micro-ondes. Ces différents mûrissements permettent d'accéder à différents stades d'évolution du prototalc en talc et sont donc complémentaires.

4.1 Effet du sel

L'effet du sel au cours du mûrissement a été observé par DRX et RMN du silicium et du proton. Aucune différence n'a été décelée entre les prototalcs mûris avec ou sans sels (Fig. 9). Ce résultat conforte les observations de Decarreau (1980) qui indiquait le potentiel de cristallogénèse de smectite à basse température en présence ou non du sel de sodium généré par la réaction (chlorure de sodium et de sulfate de sodium).

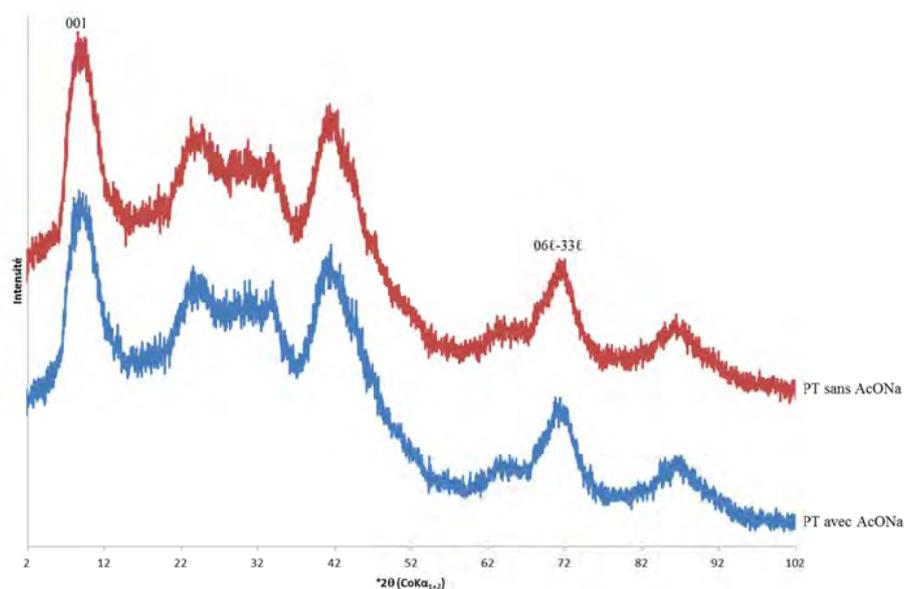


Figure 9 Diffractogrammes de rayons X de prototalcs mûris 2 ans, en présence et absence d'acétate de sodium

4.2 Mûrissement avec le temps à température ambiante

Cette section présente les résultats structuraux de prototalc vieillis. Le mûrissement du prototalc a été réalisé en milieu hydraté à température ambiante dans des pots hermétiques, en présence d'acétate de sodium en solution.

La Figure 10 présente l'observation par DRX de l'évolution structurale des échantillons mûris entre 3 jours et 24 mois. Le prototalc frais et le prototalc mûri 3 jours ont des diffractogrammes très similaires. Après plusieurs mois de mûrissement, on observe que la raie 001 se développe de manière significative mais aucune autre évolution n'est ensuite décelable entre 3 et 11 mois de mûrissement. Il faut attendre près de 24 mois pour observer l'évolution de l'intensité de la raie 001, caractéristique des phyllosilicates. Grâce à la modélisation de diffractogrammes de talc en fonction du nombre de feuillets empilés, la position de la réflexion 001, décalée vers les bas angles comparée à la réflexion caractéristique des talcs synthétiques, permet d'estimer à 2 le nombre de feuillets de talc empilé. Au bout de 24 mois, un affinement et une augmentation en intensité de la raie 06l-33l sont observées conjointement. Ces évolutions sont les témoins d'un ajustement structural à grande échelle au cours du temps tant dans la direction c^* que dans le plan (ab).

Pour mieux comprendre cette évolution structurale à longue distance, des analyses structurales locales ont été réalisées à l'aide de la RMN ^{29}Si (Figure 11) et ^1H (Figure 12). En RMN ^{29}Si , quelle que soit la durée du vieillissement, aucun signal situé à -97 ppm, caractéristique des environnements Q^3 du talc, n'a été détecté. Plus la durée de mûrissement augmente, plus les environnements de type Q^1 et Q^2 , situés entre -70 ppm et -90 ppm, s'affaiblissent. La zone située entre -90 et -100 ppm laisse apparaître deux contributions positionnées à -92 et centrées sur -95 ppm.

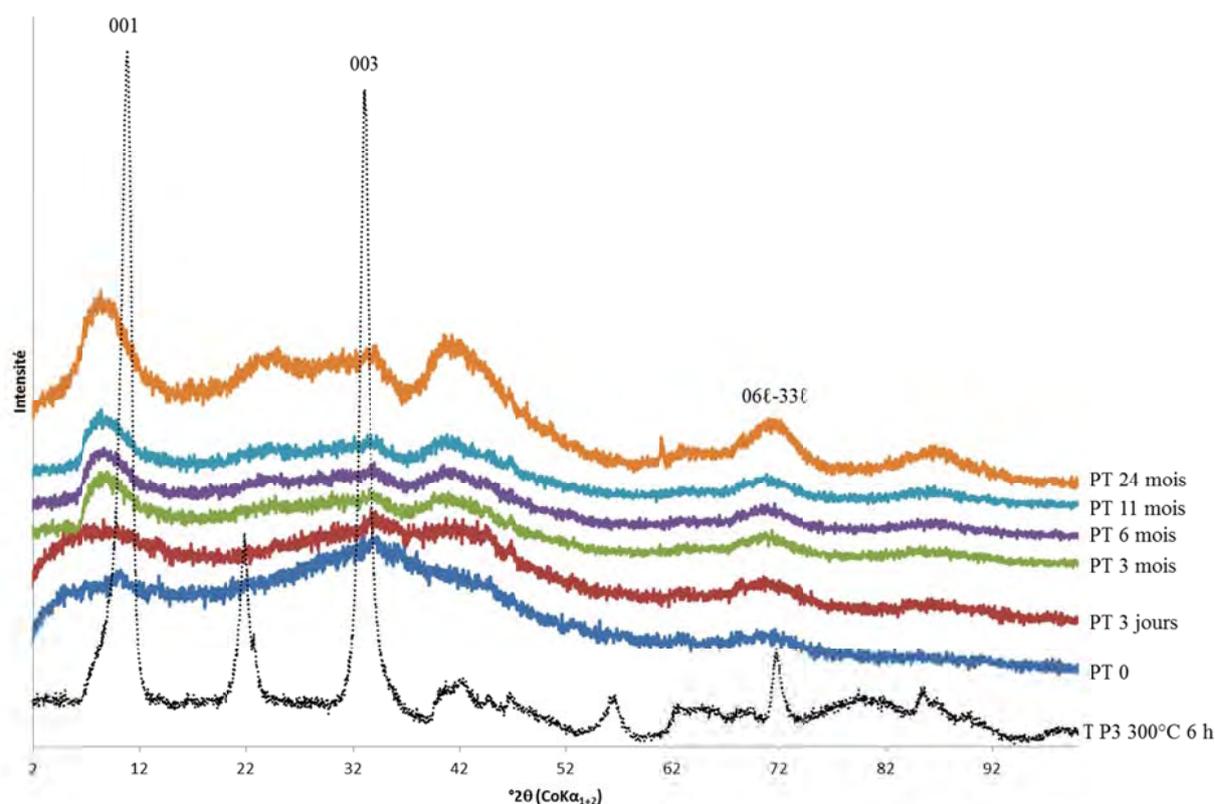


Figure 10 Diffractogrammes de rayons X de prototalcs frais (PT 0) et mûris à température ambiante entre 3 jours et 24 mois, comparés à celui d'un talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6 h)

Avec le vieillissement des prototalcs, le signal entre -90 et -100 ppm se déplace vers les plus faibles valeurs. Ainsi le signal à -95 ppm s'intensifie avec la durée de mûrissement alors que celui à -92 ppm s'atténue. Contrairement à Brew et Glasser (2005), la résonance située à -95 ppm n'est pas assignée aux environnements de type Q^3 mais plutôt aux environnements Q^2 de bordure de particule (Dumas et al., 2013b). La résonance située à -92 ppm a, quant à elle, été attribuée à des Q^1 de bordure.

En RMN ^{29}Si comme en RMN ^1H , les spectres enregistrés pour les prototalcs vieillis 3 mois et 6 mois sont très similaires et donc on peut en conclure qu'aucune évolution ne semble avoir lieu en ce laps de temps. En revanche, une évolution significative a lieu entre 3 jours et 3 mois de mûrissement. En RMN ^{29}Si , l'intensité de la composante située à -95 ppm augmente considérablement. Cette évolution est aussi visible en RMN ^1H où des signaux spectroscopiques très différents sont enregistrés. En effet, la contribution du signal à 1,8 ppm, caractéristique des silanols, diminue et un déplacement du signal des H structuraux vers de plus grandes valeurs est observé. Cette évolution vers des plus grandes valeurs marque la modification de l'environnement de l'hydrogène structural. Une seconde évolution structurale est observable entre 6 mois et 24 mois, comme le laissent supposer les diffractogrammes de rayons X (Fig. 9). Cependant, dans ce cas, le signal caractéristique

des OH structuraux est déplacé vers des valeurs plus faibles, ce qui n'est pas en adéquation avec les observations précédentes.

L'évolution de la couche octaédrique entre le prototalc fraîchement précipité et celui mûri 3 jours à 25°C a été sondée en utilisant la spectroscopie FTIR dans le domaine du proche infrarouge (Fig. 14). La vibration Mg_3-OH s'intensifie avec la durée du vieillissement, traduisant ainsi une augmentation du nombre de groupements hydroxyle présents dans cet environnement et donc le développement de la couche octaédrique avec le temps.

Les observations ci-dessus s'attachent toutes à montrer que le prototalc se structure progressivement avec le temps. Sous l'effet du temps, les germes TOT précipités s'accrocheraient dans le plan (ab) par le biais de la couche octaédrique en libérant des protons, ce qui entraînerait une diminution de pH. Puis, les germes TOT s'organiseraient dans la direction c^* en passant d'un à deux ou trois feuillets TOT. Les tétraèdres se souderaient alors progressivement par transformation des Q^1 en Q^2 . Cette évolution aurait notamment lieu entre 3 jours et 3 mois.

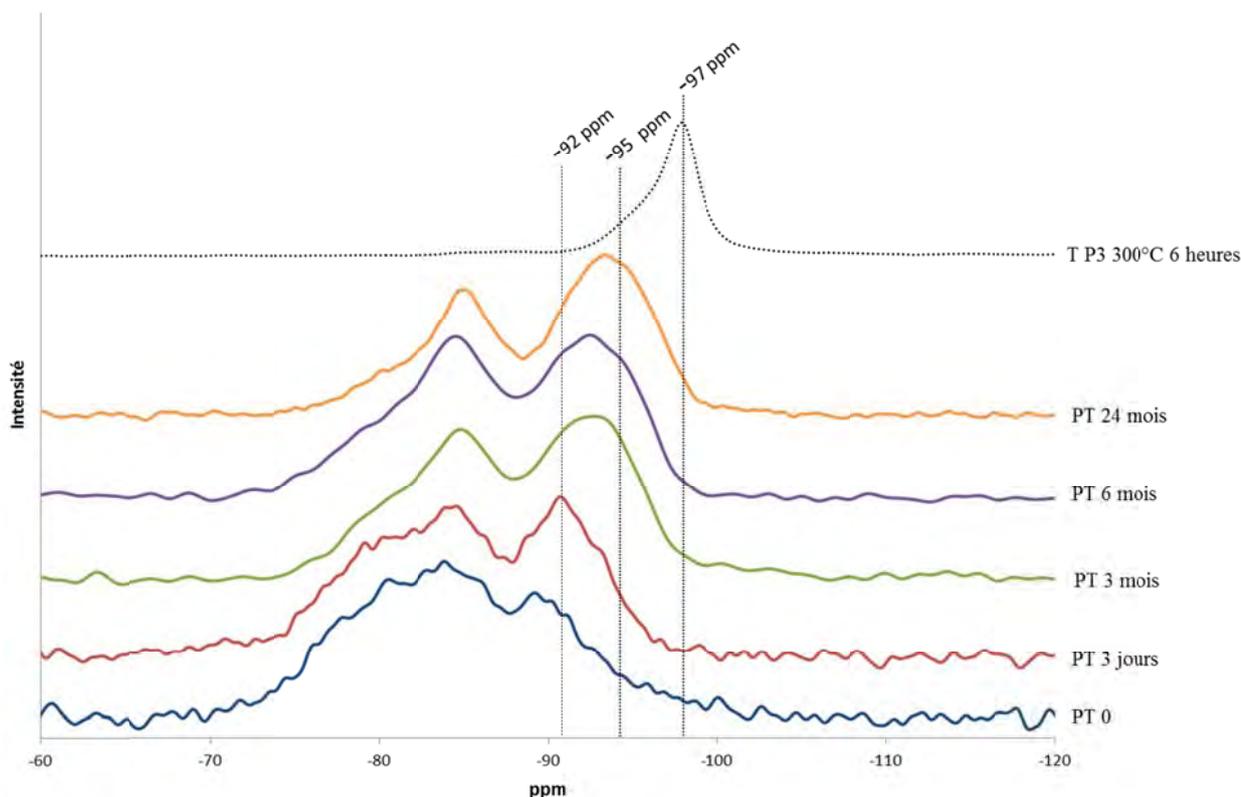


Figure 11 Spectres RMN ^{29}Si de prototalcs mûris à température ambiante entre 3 jours et 24 mois, comparés à un spectre de prototalc frais (PT 0) et à celui d'un talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6 heures)

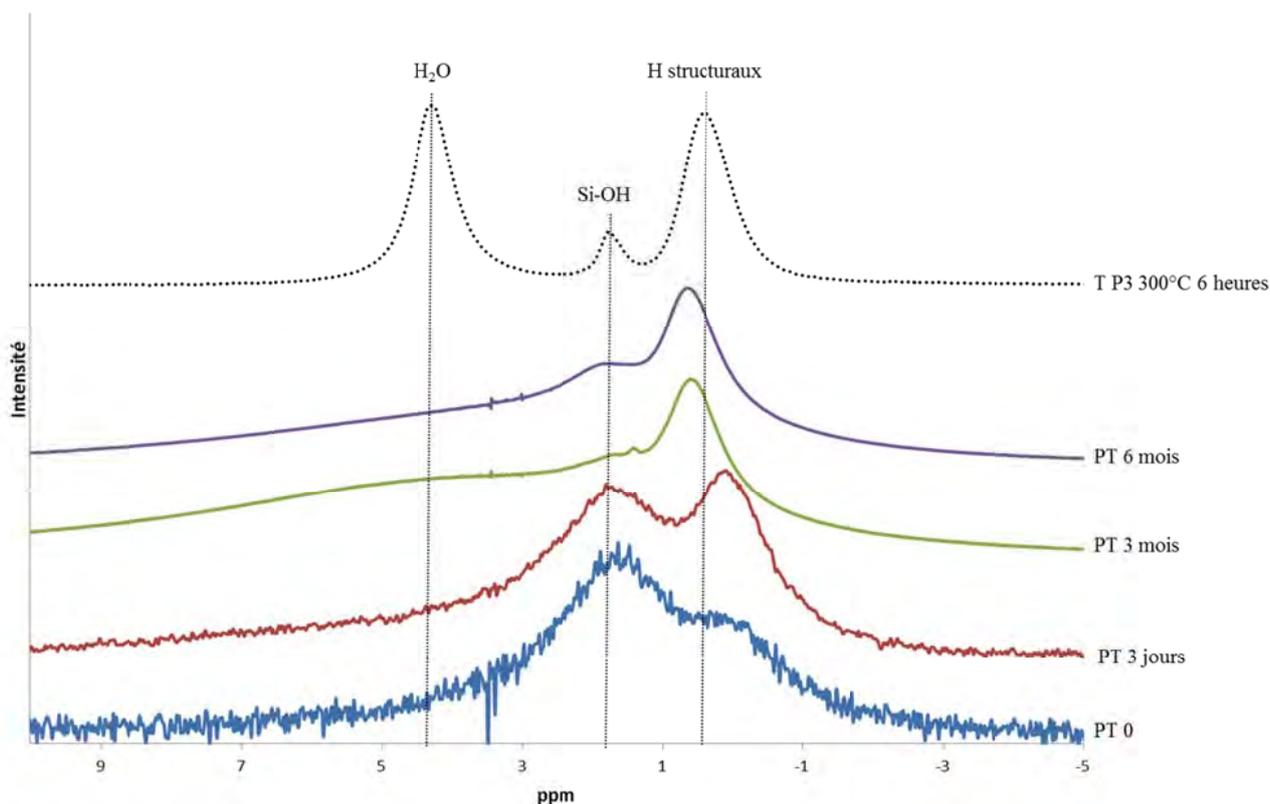


Figure 12 Spectres RMN ^1H de prototalcs mûris à température ambiante entre 3 jours et 24 mois, comparés à un spectre de prototalc frais (PT 0) et à celui d'un talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6 heures)

4.3 Mûrissement par synthèse hydrothermale basse température

Dans cette section, le prototalc a subi un traitement hydrothermal à basse température, entre 100 et 180°C. Le prototalc de départ est le même pour chaque synthèse. Ces synthèses ont été conduites dans des réacteurs en titane, pendant trois jours.

La Figure 13a présente les diffractogrammes de rayons X de produits obtenus par mûrissement thermique de prototalc. Aucune différence n'est visible par DRX entre le prototalc frais (PT 0) et le prototalc mûri 3 jours à 25°C (PT 25°C). En revanche, dès que la température s'intensifie, les raies 001, 02 ℓ -11 ℓ et 06 ℓ -33 ℓ tendent à se développer. On note aussi que les échantillons PT 140°C et PT 180°C n'ont pas été suffisamment lavés car des traces d'acétate de sodium sont détectables. Avec l'augmentation de la température de 100°C à 180°C, la raie 001 s'intensifie, s'affine et tend à se décaler vers des angles plus grands (Fig. 13b). Ces observations témoignent d'une augmentation de la structuration selon c^* du produit talqueux. Malgré cette évolution de la position de la raie de diffraction, le nombre de feuillets empilés est estimé entre 2 et 3, par comparaison aux résultats de diffractogrammes calculés. La réduction et l'affinement continu de la largeur à mi-hauteur de la raie 06 ℓ -33 ℓ traduit, quant à elle, une augmentation de la taille des domaines cohérents dans le plan (ab).

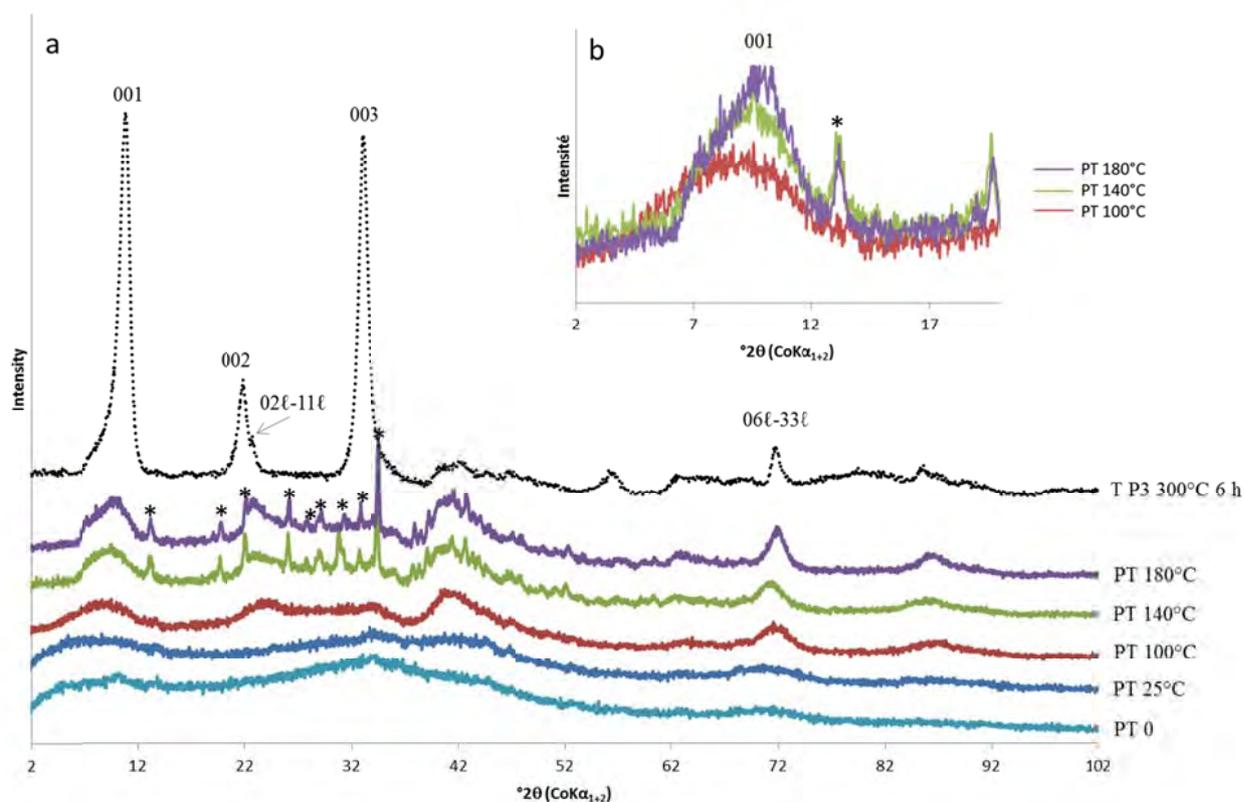


Figure 13 (a) Diffractogrammes de rayons X de la série de talcs synthétisés en faisant varier la température de synthèse entre 100°C et 180°C, comparés à celui du prototalc frais (PT 0), du prototalc mûri 3 jours à température ambiante (PT 25°C) et à celui d'un talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6h); (b) agrandissement sur la 001 entre 2 et 20 °2θ (CoKα_{1,2}). La présence d'acétate de sodium est notifiée par *

En spectroscopie FTIR, entre 0 et 100°C, une nette intensification de la bande de vibration Mg₃-OH est observée (Fig. 14). Puis, entre 100°C et 180°C, aucune évolution de cette bande n'est constatée.

La Figure 15 montre l'évolution locale de la structure sous l'effet de la température entre 25°C et 180°C étudiée par RMN ²⁹Si. Pour un prototalc frais, les résonances Q¹ (situés à -84 ppm d'après Brew et Glasser, 2005) sont prédominantes. Après un mûrissement de 3 jours à 25°C, une diminution de cette résonance Q¹ est observée et est compensée par une nette augmentation des environnements Q² (situés à -90 ppm d'après Brew et Glasser, 2005). Puis, à partir de 100°C, les environnements situés à -95 ppm, attribués au Q² de bordure (Dumas et al., 2013b), augmentent brutalement. Enfin, l'augmentation progressive de la température de 100°C à 180°C entraîne une augmentation continue de ces environnements Q² de bordure et une réduction progressive des environnements Q¹ et Q² classiques. Aucune résonance Q³ du talc située à -97 ppm n'a été retrouvée sur les échantillons de la série.

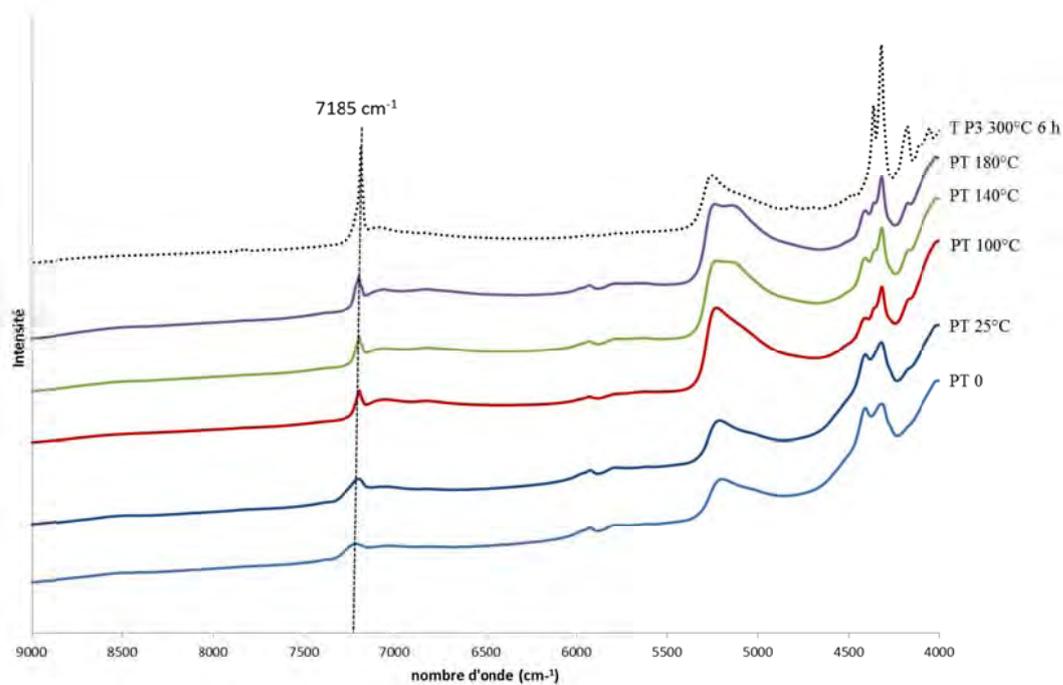


Figure 14 Spectres FTIR dans le domaine du proche infrarouge de la série de talcs synthétisés en faisant varier la température de synthèse entre 100°C et 180°C, comparés à un spectre de prototalc frais (PT 0), à celui d'un prototalc mûri 3 jours à température ambiante (PT 25°C) et à celui d'un talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6 h)

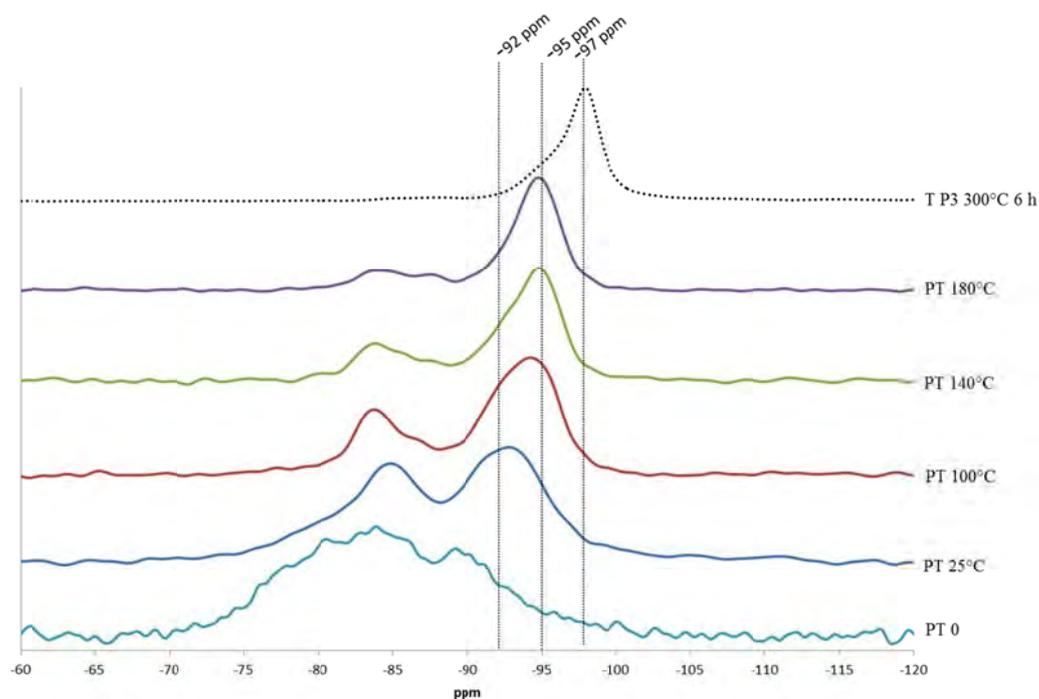


Figure 15 Spectres RMN ^{29}Si de la série de talcs synthétisés en faisant varier la température de synthèse entre 100°C et 180°C, comparés à un spectre de prototalc frais (PT 0), à un spectre de prototalc mûri 3 jours à température ambiante (PT 25°C) et à un spectre de talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6h)

La Figure 16 présente l'évolution structurale de la série suivie par RMN ^1H . Une nette transformation des signaux spectroscopiques apparaît entre le prototalc mûri à 25°C et ceux ayant subi un traitement hydrothermal à une température supérieure ou égale à 100°C. Dans ce dernier cas, le signal caractéristique du talc synthétique relatif aux hydrogènes structuraux se retrouve à 0,5 ppm. Le signal à 1,8 ppm, caractéristique des silanols est lui aussi présent sous la forme d'une bande situés à 2 ppm. Le caractère hydraté de ces échantillons traités entre 100°C et 180°C se traduit par la présence d'une résonance autour de 5 ppm.

Sous l'effet d'une température comprise entre 100°C et 180°C, une structuration similaire à celle observée lors du murissement à température ambiante au cours du temps est envisageable. Avec la température, le développement dans le plan (ab) semble néanmoins être plus important. La température joue un rôle dans la transformation des Q^1 en Q^2 car plus la température augmente, plus le nombre de Q^2 est important dans l'échantillon. Cependant, ces températures ne suffisent pas à former des environnements Q^3 .

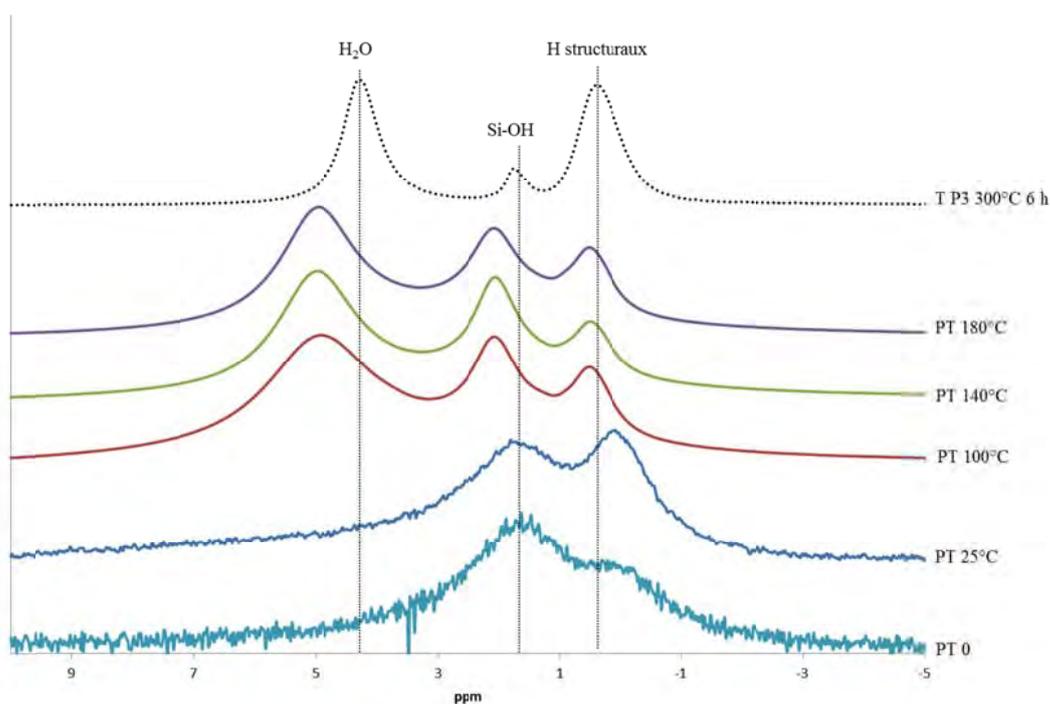


Figure 16 Spectres RMN ^1H de la série de talcs synthétisés en faisant varier la température de synthèse entre 100°C et 180°C, comparés à un spectre de prototalc frais (PT 0), à un spectre de prototalc mûri 3 jours à température ambiante (PT 25°C) et à un spectre de talc obtenu à 300°C après 6 heures de synthèse (T P3 300°C 6h)

4.4 Mûrissement accéléré par chauffage micro-ondes

Dans cette partie, les résultats relatifs à l'article "*Nanostructured talc by microwaves*" (cf. chapitre V) sont repris, et complétés dans le but d'obtenir des informations sur la structuration du prototalc en talc. Dans cette partie, l'échantillon précédemment nommé T P3 300°C 6h est ici appelé C * -360, par

analogie à l'article. L'utilisation du chauffage micro-ondes a pour principal avantage de diminuer considérablement la rampe de montée en température de quelques heures à simplement quelques minutes, ce qui permet d'observer la fenêtre de structuration du prototalc en talc au cours des premiers instants de la montée en température.

Les abréviations suivantes seront utilisées dans les figures: PT pour prototalc, MW-x pour micro-ondes et C-x pour chauffage conventionnel, avec x la durée de synthèse en minutes.

Un traitement hydrothermal de plusieurs heures en chauffage conventionnel ou micro-ondes conduisent à l'obtention d'un produit similaire (Fig. 17; MW-180 et C-360); De ce fait, l'effet du rayonnement micro-ondes n'est pas considéré. Seuls les effets de la température de synthèse et de la durée du traitement hydrothermal sont discutés ici. Ces synthèses hydrothermales ont été réalisées à 230°C en faisant varier le temps de synthèse de 1 minute à 180 minutes.

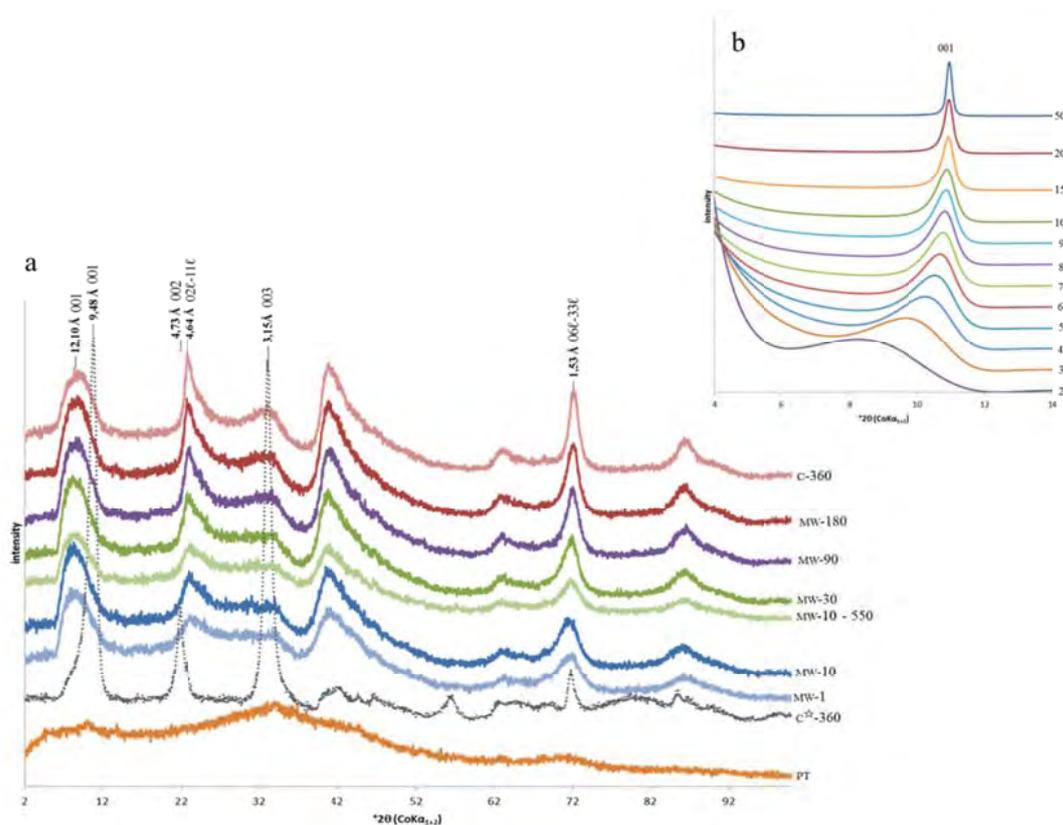


Figure 17 (a) Diffractogrammes de rayons X du prototalc frais et des phyllosilicates synthétiques préparés par chauffage conventionnel (c) ou par chauffage micro-ondes (mw). Tous les échantillons ont été synthétisés à 230°C, excepté c[☆]360, préparé à 300°C. Seul l'échantillon obtenu par chauffage micro-ondes en 10 minutes (MW-10) a subi un traitement thermique supplémentaire à 550°C (MW-10-550); (b) évolution de la raie 001 du talc en fonction du nombre de feuillets empilés

Brièvement, pour reprendre les résultats DRX de l'article *Nanostructured talc by microwaves*, la Figure 17a montre que sous l'effet de la température (230°C), le prototalc frais (PT) se structure rapidement et adopte une structure de type phyllosilicate. Quelle que soit la durée de traitement

hydrothermal à 230°C, la position et la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction 001 sont identiques. Néanmoins, la position de la raie 001 des échantillons obtenus à 230°C est très différente de celle observée pour un talc synthétique obtenu à 300°C: la raie 001 est décalée vers les bas angles. La Figure 17b, issue du calcul de diffractogrammes de talcs modélisés, montre l'évolution de la position et la largeur de la raie 001 d'un talc en fonction du nombre de feuillets empilés: plus le nombre de feuillets de talc empilés est faible, plus la raie 001 est large et décalée vers les bas angles. Ainsi, les phyllosilicates obtenus par chauffage micro-ondes à 230°C sont des talcs présentant un faible nombre de feuillets empilés (2-3 feuillets) dans la direction c^* . En revanche, le développement de la raie 06 l -33 l avec l'augmentation du temps de synthèse traduit le développement significatif des particules dans le plan (ab).

La Figure 18 montre la série complète de spectres RMN ^{29}Si de talcs synthétisés par chauffage micro-ondes entre 1 minute et 180 minutes. Les spectres obtenus sont, à première vue, très similaires. On note cependant une diminution du signal correspondant aux Q^2 (-85 ppm) avec l'augmentation de la durée de synthèse.

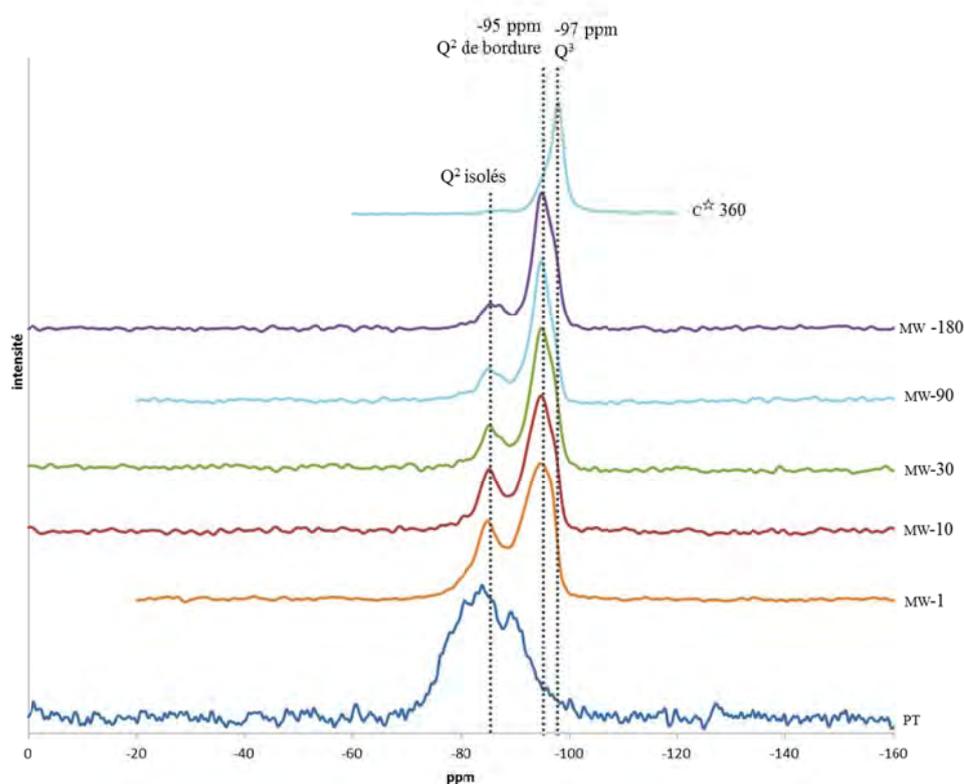


Figure 18 Spectres RMN ^{29}Si de la série de talcs synthétisés à 230°C par chauffage micro-ondes et dont la durée de traitement hydrothermal a varié entre 1 minute et 180 minutes. c* 360: synthèse par chauffage conventionnel à 300°C pendant 360 minutes

La décomposition de ces spectres RMN à l'aide du logiciel Fityk a révélé quelques contrastes dans la zone située entre -90 et -100 ppm. Pour décomposer cette région, trois bandes, situées à -97 ppm, -95 ppm et -92 ppm, ont été nécessaires. La Figure 19 dresse le bilan de ces décompositions. Ainsi, avec l'augmentation de la durée de synthèse, la quantité d'environnements de type Q^3 correspondant à un signal à -97 ppm n'évolue pas ou très peu (15-20%). En revanche, les environnements Q^2 de bordure se traduisant par un signal à -95 ppm augmentent significativement avec la durée de synthèse (de 44 à 80%). Conjointement, les environnements correspondant à un signal autour de -92 ppm, assignés à des Q^1 de bordure, diminuent considérablement (de 27 à 0%). Il semblerait donc que le traitement micro-ondes à 230°C permette dans le temps de transformer les environnements de type Q^1 en environnement de type Q^2 .

En DRX, aucun changement de position de raie ou de diminution de largeur de raie n'est visible après le traitement thermique à 550°C pendant 5 heures (Fig. 17a; MW-10-550), ce qui indique une structure sans eau dans l'espace interfoliaire et l'absence d'évolution structurale à longue distance.

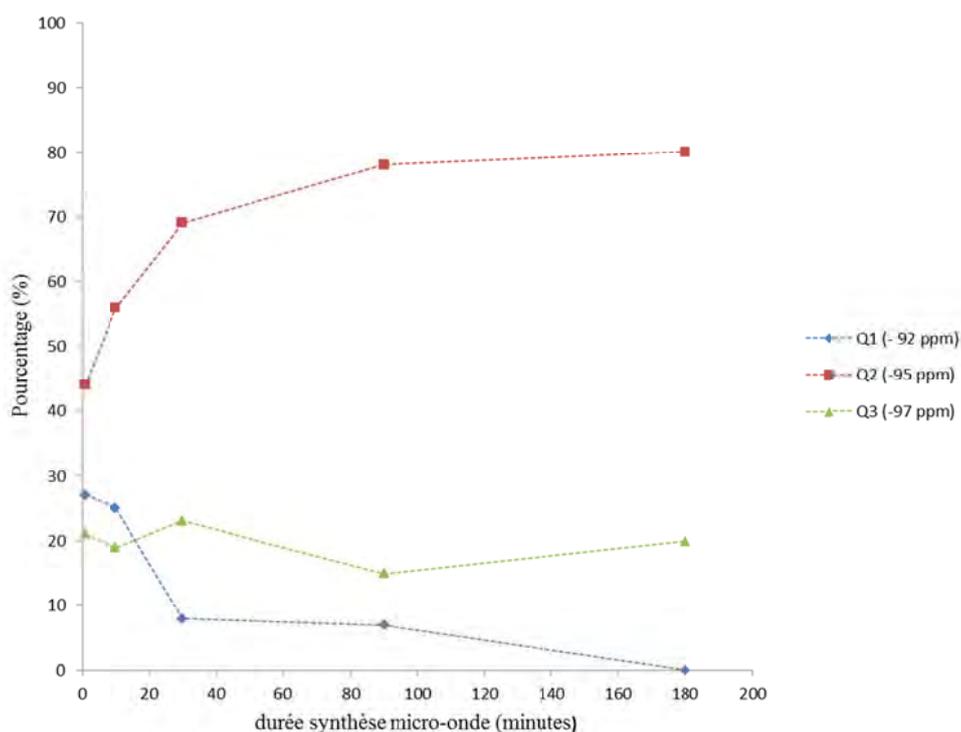


Figure 19 Evolution de l'aire des raies caractéristiques du talc synthétique en fonction de la durée de synthèse

La Figure 20 présente les spectres RMN ^{29}Si de talcs synthétisés à 230°C par micro-ondes puis recuits par traitement thermique à 550°C pendant 5 heures. Concernant les échantillons MW-1 et MW-1-550, aucune grosse différence n'est notable (Fig. 20a). Ceci est confirmé en partie par la décomposition des

spectres dans la région entre -90 et -100 ppm (Fig. 21a) qui révèle une même estimation des différents environnements Q^2 (-95 ppm) et Q^1 (-92 ppm) de bordure. En revanche, une progression du nombre d'environnements Q^3 (-97 ppm) est observée. Les spectres des talcs synthétisés sous micro-ondes en 10 minutes (MW-10, Fig. 20b) et 30 minutes (MW-30, Fig. 20c) avant et après recuit présentent, quant à eux, des différences plus marquées: la bande à -97 ppm est plus importante après traitement thermique, et on observe une réduction considérable de la région située autour de -85 ppm, représentative des Q^2 isolés. La décomposition des spectres de ces deux échantillons entre -90 ppm et -100 ppm montre une augmentation remarquable des environnements de type Q^3 et une réduction des environnements Q^2 de bordure après recuit (Fig. 21b et Fig. 21c). Les environnements de type Q^3 passent ainsi de 19% à 41% après recuit pour MW-10 et de 23% à 52% pour MW-30 alors que les environnements Q^2 de bordure ont diminué respectivement de 56% à 44% et de 69% à 34%. Aussi, en montrant une réduction significative du nombre de Q^2 isolés et de Q^2 de bordure au profit du développement des environnements de type Q^3 , la RMN apporte la preuve que le traitement thermique influence la structuration du talc synthétique en favorisant la condensation des tétraèdres.

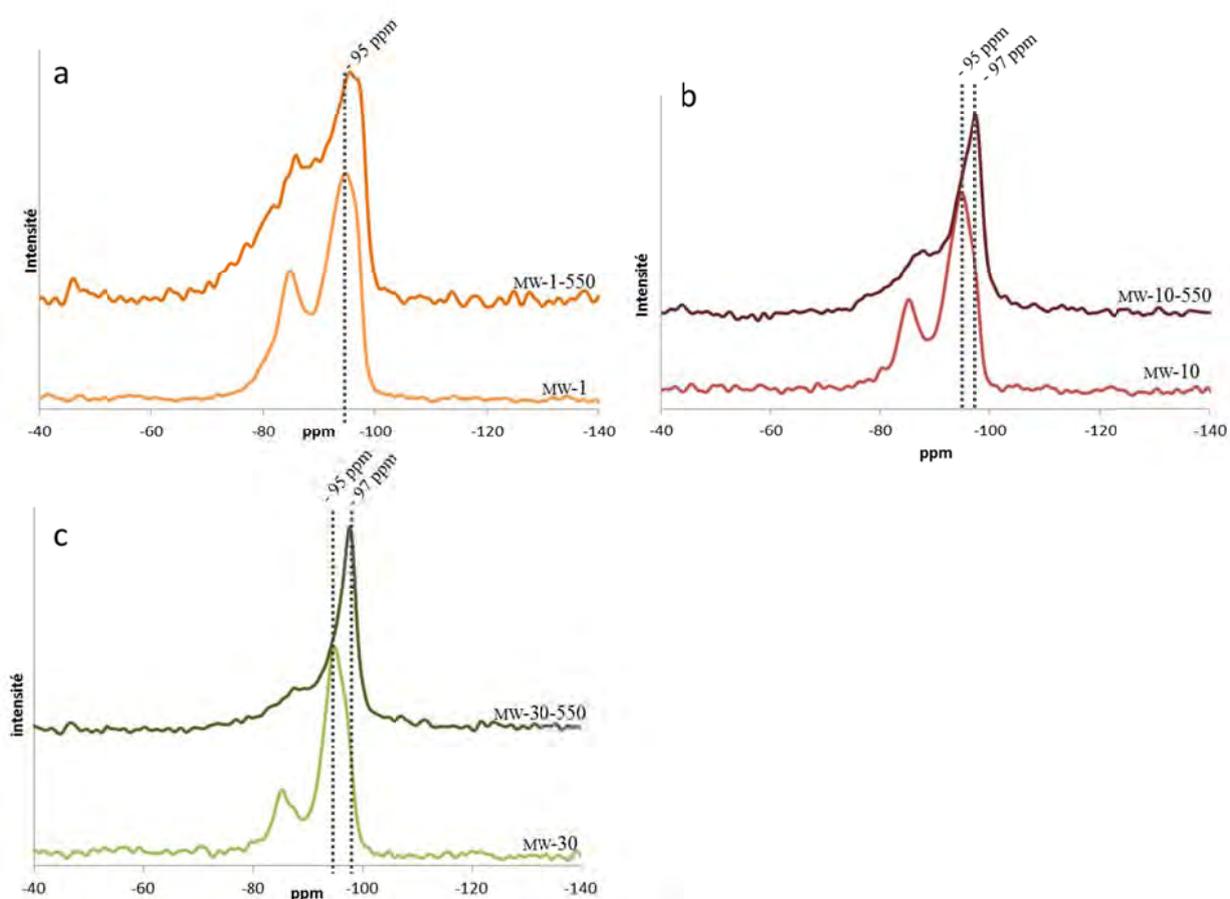


Figure 20 Spectres RMN ^{29}Si d'échantillons synthétisés sous chauffage micro-ondes pendant (a) 1, (b) 10 et (c) 30 minutes et leur recuit chauffé à 550°C pendant 5 heures

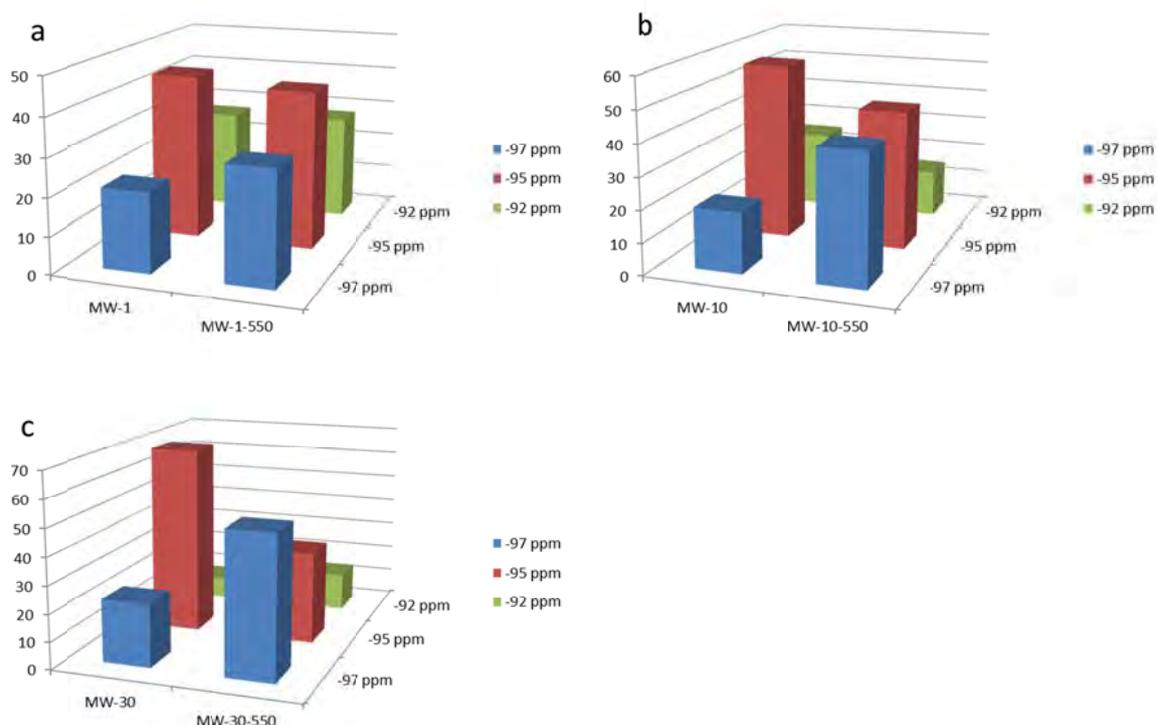


Figure 21 Evolution en pourcentage des bandes caractéristiques en RMN ^{29}Si de talcs synthétisés sous chauffage micro-ondes pendant (a) 1, (b) 10 et (c) 30 minutes et leur recuit chauffé à 550°C pendant 5 heures

La Figure 22 présente les spectres RMN ^1H de la même série d'échantillons synthétisés sous micro-ondes. Ces spectres affichent deux signaux principaux: le premier situé autour de 4 ppm et un second situé entre 0,2 et 0,27 ppm. Bien visible pour l'échantillon MW-90, le signal situé à 1,8 ppm, attribué aux silanols de bordure (Dumas et al., 2013c) est vraisemblablement présent aussi dans les autres spectres mais est masqué par la prédominance des deux autres signaux. Dans la région des hydrogènes structuraux (Fig. 22), une différence de déplacement chimique est observable entre les échantillons issus du chauffage par micro-ondes (0,2-0,27 ppm) et l'échantillon classique synthétisé 6 heures à 300°C par chauffage conventionnel (0,5 ppm).

Les résultats en RMN ^1H de deux échantillons traités thermiquement sont présentés en Figure 23. Dans la région autour de 4 ppm, le traitement thermique a comme conséquence une diminution de l'intensité des signaux et/ou un déplacement vers des valeurs plus faibles. Cela permet de distinguer l'eau adsorbée (supérieur à 4 ppm) de l'eau liée (inférieur à 4 ppm) (Cadars et al., 2012). Dans la région des hydrogènes structuraux, dans le cas des recuits, un déplacement chimique vers des plus grandes valeurs est observé. Ce déplacement du signal des hydrogènes structuraux concorde avec l'augmentation du nombre d'environnements Q^3 , observée en RMN ^{29}Si après recuit thermique des échantillons. Plus il y a d'environnements de type Q^3 , plus le signal des hydrogènes structuraux se rapproche de la valeur 0,5 ppm des phyllosilicates trioctaédriques où la liaison hydroxyle est perpendiculaire à la couche tétraédrique. Ainsi, la résonance de ce signal autour de 0,2-0,3 ppm

pourrait être liée à la modification de l'environnement hexagonal des tétraédres (Q^1 et Q^2 au lieu de Q^3), qui engendre une inclinaison de la liaison hydroxyle. Des déplacements significatifs ont par ailleurs été observés dans des micas substitués en tétraédres (Si par Al) et s'expliquent par un équilibre des charges (Alba et al., 2000). Le déplacement chimique observé en RMN ^1H traduirait donc le redressement de la liaison hydroxyle lorsque les hexagones formés par les tétraédres se referment, c'est-à-dire lors du passage d'environnements de type Q^2 à Q^3 .

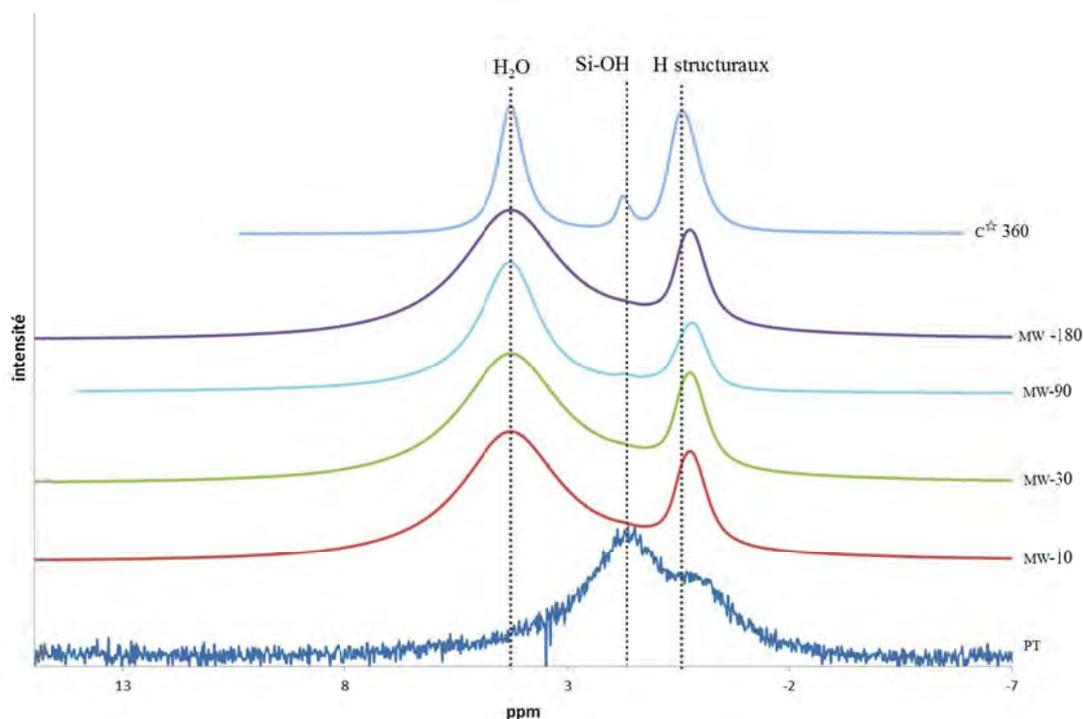


Figure 22 Spectres RMN ^1H de la série de talcs synthétisés à 230°C par chauffage micro-ondes et dont la durée de traitement hydrothermal a varié entre 10 minutes et 180 minutes. PT: prototalc; c^* -360: synthèse par chauffage conventionnel à 300°C pendant 360 minutes

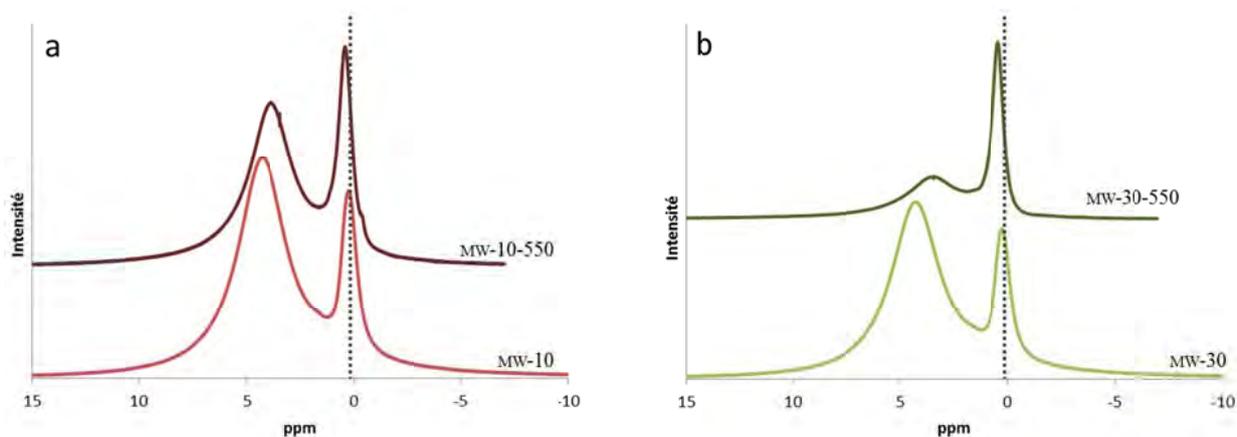


Figure 23 Spectres RMN ^1H d'échantillons de talc synthétisés à 230°C par chauffage micro-ondes pendant (a) 10 et (b) 30 minutes et leur recuit chauffé à 550°C pendant 5 heures

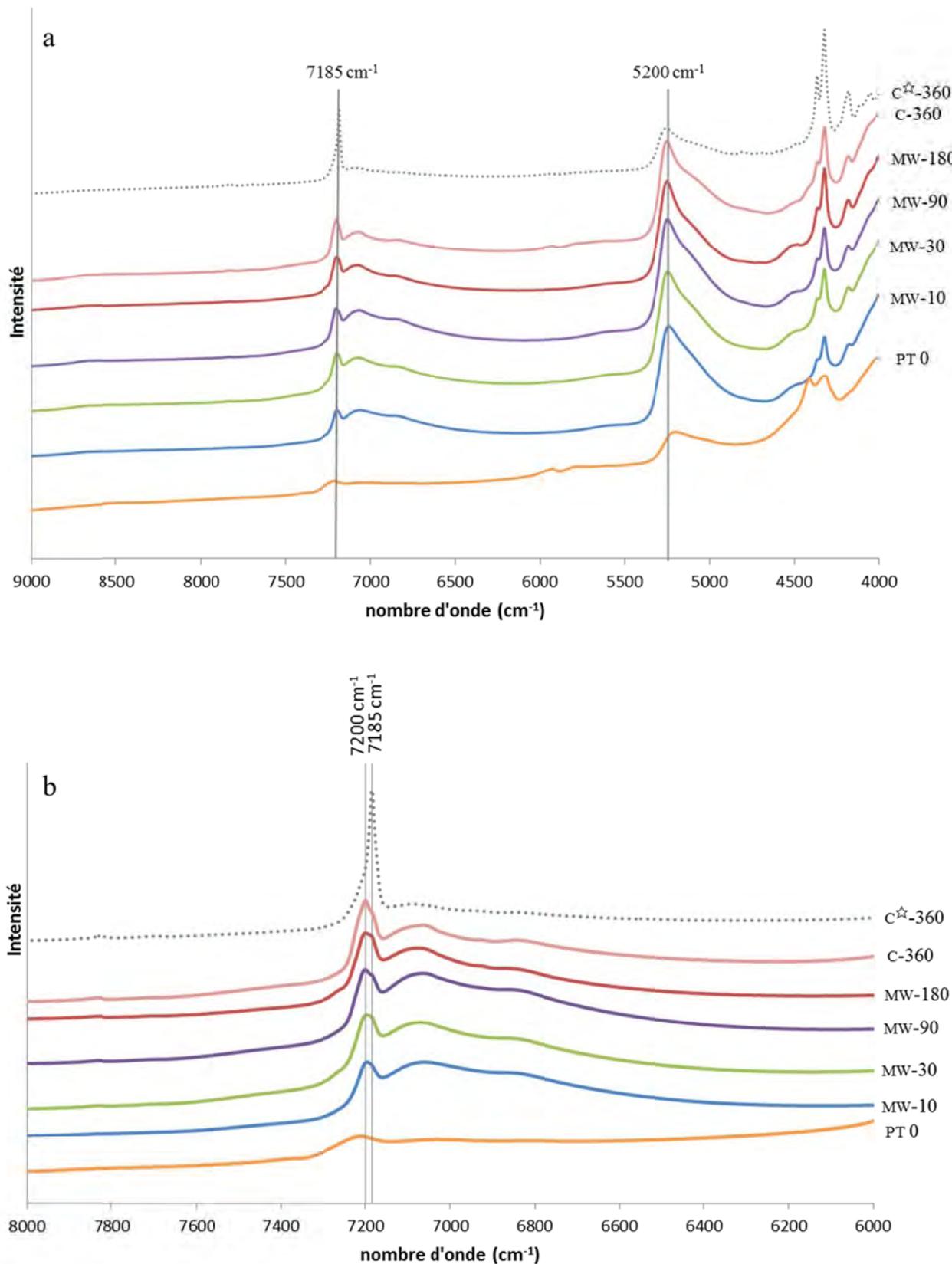


Figure 24 Spectres FTIR (a) entre 4000 et 9000 cm^{-1} et (b) entre 6000 et 8000 cm^{-1} de la série de talcs synthétisés à 230°C par chauffage micro-ondes et dont la durée de traitement hydrothermal a varié entre 10 minutes et 180 minutes; PT: prototalc, c*-360: synthèse par chauffage conventionnel à 300°C pendant 360 minutes

La Figure 24 présente la série complète en spectroscopie FTIR proche infrarouge des échantillons obtenus par chauffage micro-ondes à 230°C pendant 1 à 180 minutes. Ceux-ci sont comparés au prototalc et aux échantillons obtenus par chauffage conventionnel à 230°C et 300°C. Quelle que soit la durée du traitement à 230°C (chauffage micro-ondes ou conventionnel), les spectres présentent tous des signaux de même intensité. La région caractéristique des talcs (7185 cm^{-1}) est ici composée de deux signaux: l'un situé à 7185 cm^{-1} et l'autre, prédominant, situé à 7200 cm^{-1} . Au vu des précédents résultats par RMN, le signal situé à 7200 cm^{-1} peut être attribué à la vibration $\text{Mg}_3\text{-OH}$ où les environnements tétraédriques sont du type Q^1 et/ou Q^2 . Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'analyser par la même méthode un des échantillons recuits à 550°C pendant 5 heures.

Cette étude de talcs obtenus par synthèse sous chauffage micro-ondes apporte les premiers éléments de réponses vis-à-vis de la structuration du prototalc en talc lors de la synthèse hydrothermale. A 230°C, l'augmentation de la durée de synthèse permet d'augmenter progressivement la quantité de Q^2 et de diminuer simultanément la quantité de Q^1 vraisemblablement par condensation des tétraèdres. Ces éléments font pressentir une couche tétraédrique partiellement structurée (Q^2 principalement) au sein de laquelle les tétraèdres sont soulevés et ne sont pas tous reliés ensemble, les hexagones n'étant alors pas complètement fermés. En revanche, cette température n'est pas suffisante pour stabiliser les environnements de type Q^2 en Q^3 .

Un recuit à 550°C pendant 5 heures a pour conséquence d'augmenter le rapport Q^3/Q^2 . Le traitement thermique doit en effet permettre de "fermer les hexagones" de silicium, ce qui a pour conséquence directe d'augmenter le nombre d'environnements Q^3 et de "redresser" la liaison hydroxyle.

4.5 Conclusion

Ces différentes études sur le mûrissement montrent toutes que le prototalc se structure progressivement dans le plan (ab) alors que l'empilement dans la direction c^* reste très limité (2 ou 3 feuillets). Les entités TOT, au sein desquels les tétraèdres de silicium sont positionnés mais non condensés entre eux, se soudent progressivement par la couche octaédrique, engendrant ainsi une diminution du pH. Le mûrissement favorise la formation de la couche tétraédrique en transformant principalement les environnements Q^1 en Q^2 . Ce mûrissement est accéléré par la température, qui permet en plus la transformation des Q^2 en Q^3 (au moins à partir de 230°C). Ainsi, avec le mûrissement, la couche tétraédrique s'organise petit à petit mais reste inachevée puisque les hexagones de tétraèdres ne sont pas formés. Ceci entraîne par conséquence une inclinaison des H structuraux.

5 Effet du mûrissement sur la synthèse hydrothermale à 300°C

Les effets du mûrissement sur la synthèse hydrothermale ont été testés soit après vieillissement du prototalc, soit après mûrissement du prototalc par un pré-traitement hydrothermal à 230°C. Les talcs synthétiques résultants ont été analysés par DRX.

5.1 Après mûrissement du prototalc par vieillissement

Les échantillons de prototalc ont été mûris à température ambiante de quelques heures (24h) à quelques mois (8 mois et 10 mois) puis ont subi une synthèse à 300°C pendant 6 heures. La Figure 25 montre les talcs issus de ces différents prototalcs mûris. Ils sont appelés Mur-x avec x la durée du vieillissement. Ces échantillons sont comparés à un talc dont le précurseur n'a subi aucun mûrissement et a été introduit directement après la précipitation dans l'autoclave. Quelle que soit la durée de mûrissement, les diffractogrammes sont similaires avec des intensités et des largeurs de raies quasiment identiques.

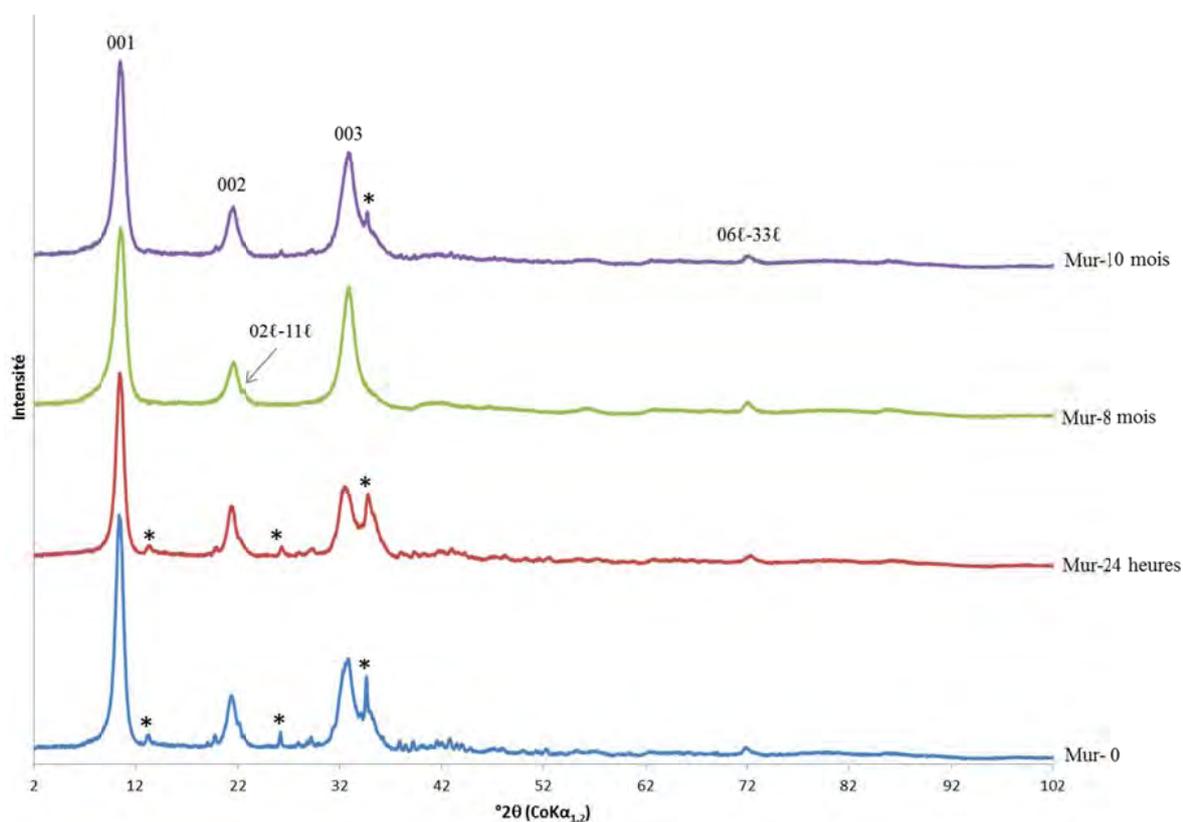


Figure 25 Diffractogrammes de rayons X de talcs dont les prototalcs ont subi un mûrissement variant de 24 heures à 10 mois. Les traces d'acétate de sodium sont notifiées par *

5.2 Après mûrissement accéléré du prototalc à 230°C

Les échantillons de prototalc ont subi un rapide pré-traitement hydrothermal à 230°C sous chauffage micro-onde (1 ou 10 minutes) et ont ensuite été synthétisés à 300°C pendant 2 ou 6 heures. La Figure 26 montre les diffractogrammes de rayons X de talc obtenus par synthèse hydrothermale à 300°C pendant 6 heures en utilisant soit un prototalc non-mûri, soit un prototalc mûri 10 minutes à 230°C. Au vu de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 001, le talc issu du prototalc mûri par micro-ondes semble avoir une meilleure cristallinité que celui obtenu sans aucun mûrissement préalable.

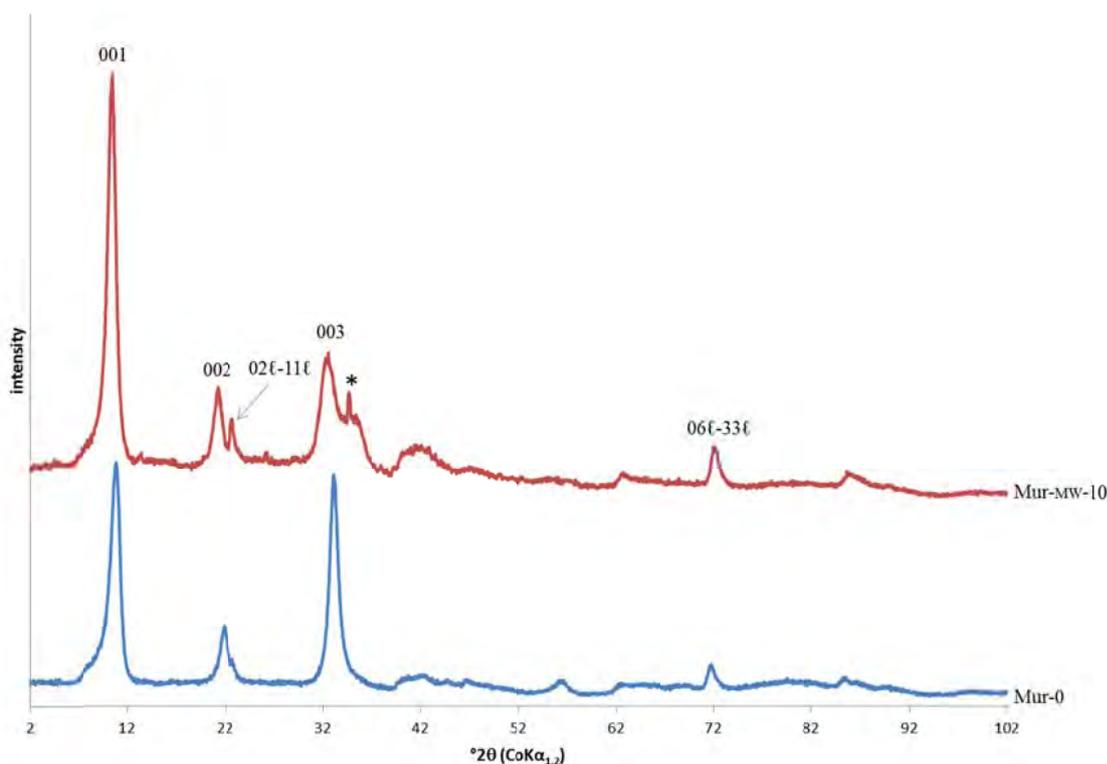


Figure 26 Diffractogramme de rayons X d'un talc synthétisé à 300°C pendant 6 heures, dont le précurseur a subi un mûrissement à 230°C par chauffage micro-ondes durant 10 minutes (Mur-MW-10). Celui-ci est comparé à celui d'un talc obtenu dans des conditions de synthèse similaires mais dont le prototalc n'a subi aucun mûrissement (Mur-0). Les traces d'acétate de sodium sont notifiées par *

La Figure 27 montre les diffractogrammes de rayons X de talcs obtenus par synthèse hydrothermale à 300°C pendant 2 heures et dont les précurseurs ont subi soit un mûrissement accéléré par micro-ondes à 230°C de 1 minute (Mur-MW-1) ou 10 minutes (Mur-MW-10), soit aucun traitement (Mur-0). Les diffractogrammes Mur-0 et Mur-MW-1 sont très similaires. En revanche, une franche augmentation de la cristallinité est visible après un pré-traitement hydrothermal à 230°C pendant 10 minutes. Une étude par RMN ^{29}Si serait nécessaire pour confirmer ce résultat.

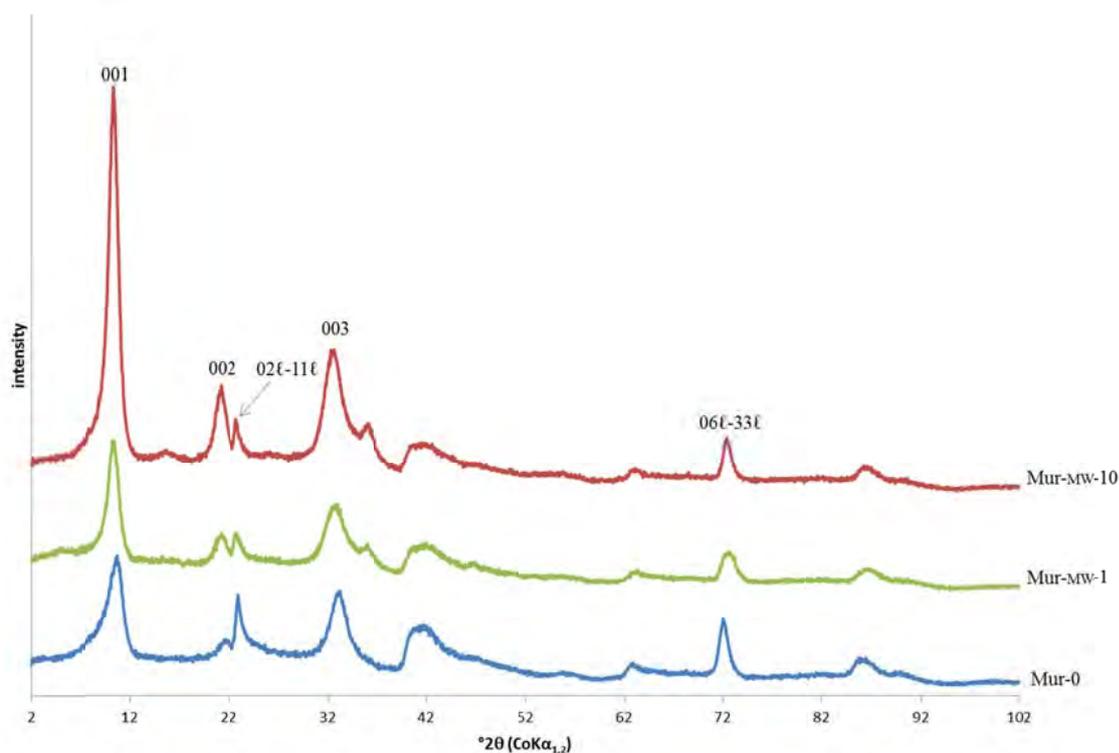


Figure 27 Diffractogrammes de rayons X de talcs synthétisés à 300°C pendant 2 heures dont les précurseurs ont subi un mûrissement à 230°C par chauffage micro-ondes durant 1 (Mur-mw-1) ou 10 minutes (Mur-mw-10). Ceux-ci sont comparés à celui d'un talc obtenu dans des conditions de synthèse similaires mais dont le prototalc n'a subi aucun mûrissement (Mur-0)

5.3 Conclusion

Le vieillissement des prototalcs n'a aucun effet sur la cristallinité des talcs après un traitement hydrothermal à 300°C pendant 6 heures. Cela représente un réel avantage puisqu'il est alors possible de conserver le prototalc pendant plusieurs mois, sans prendre le risque d'entacher la qualité du produit final.

En revanche, un mûrissement accéléré à 230°C du prototalc par chauffage micro-ondes permettrait de pré-structurer le prototalc et de ce fait d'augmenter la cristallinité du talc résultant, tout en réduisant de plusieurs heures le traitement hydrothermal. Ce résultat reste néanmoins à vérifier par RMN et FTIR.

6 Conclusion

Dans l'objectif de mieux comprendre la transformation du prototalc en talc, une étude structurale du prototalc a été entreprise. Alors que celui-ci était considéré jusqu'alors comme un produit amorphe, cette étude démontre l'existence d'un ordre structural. Le prototalc, à l'issue de la précipitation, est constitué de multiples entités TOT au sein desquelles les couches tétraédriques ne sont que partiellement agencées.

Le prototalc est un produit instable dans le sens qu'il se structure spontanément et progressivement avec le temps à température ambiante, principalement dans le plan (ab). Les entités TOT s'accroissent progressivement par le biais de la couche octaédrique, entraînant ainsi une diminution du pH. Puis, progressivement, les tétraèdres se condensent par transformation des Q^1 en Q^2 . Le mûrissement du prototalc à des températures comprises entre 100°C et 230°C augmentent la cinétique de réaction. Néanmoins, ce développement est limité puisque aucune transformation de Q^2 en Q^3 n'a été observée entre 100°C et 180°C. Seuls les échantillons traités par micro-ondes à 230°C ont montré une évolution vers des environnements de type Q^3 .

L'effet du mûrissement a aussi été étudié vis-à-vis du produit final. Le vieillissement du prototalc n'a aucune conséquence sur la cristallinité du talc. Ainsi, dans le cas d'une production en *batch*, des stocks de prototalc pourraient être envisagés en fonction de la demande du marché. En revanche, un mûrissement accéléré du prototalc à 230°C sous micro-ondes, en pré-structurant le prototalc, permettrait d'augmenter la cristallinité du talc et/ou de réduire la durée du traitement hydrothermal.

7 Références

- Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A., Perdigón, A.C., 2000. High-resolution ^1H MAS-NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chemical Communications* 0, 37–38.
- Brew, D.R.M., Glasser, F.P., 2005. Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and Concrete Research* 35, 85–98.
- Cadars, S., Guégan, R., Garaga, M.N., Bourrat, X., Le Forestier, L., Fayon, F., Huynh, T.V., Allier, T., Nour, Z., Massiot, D., 2012. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chemistry of Materials* 24, 4376–4389.
- Ciesielczyk, F., Krysztalkiewicz, A., Jesionowski, T., 2004. Influence of precipitation parameters on physicochemical properties of magnésium silicates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 38, 197.
- Ciesielczyk, F., Krysztalkiewicz, A., Jesionowski, T., 2007. Physicochemical studies on precipitated magnésium silicates. *Journal of Materials Science* 42, 3831–3840.
- D'Espinoise de la Caillerie, J.-B., Kermarec, M., Clause, O., 1995. ^{29}Si NMR Observation of an Amorphous Magnésium Silicate Formed during Impregnation of Silica with Mg (II) in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry* 99, 17273–17281.
- Decarreau, A., 1980. Cristallogenese expérimentale des smectites magnésiennes: hectorite, stevensite. *Bulletin de Minéralogie* 103, 579–590.
- Dietemann, M., 2012. Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons: synthèse, caractérisation et modélisation. Thèse, Université de Toulouse-INP, Toulouse.
- Dietemann, M., Baillon, F., Espitalier, F., Calvet, R., Accart, P., Del Confetto, S., Greenhill-Hooper, M., 2013. Evaluation of the physico-chemical properties of an amorphous magnésium silicate synthesized by an ultrasound-assisted precipitation. *Chemical Engineering Journal*.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013a. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85, 8-18.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendle, J., Grauby, O., 2013b. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 361–373.
- Farmer, V.C., 1974. *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society.
- Hénin, S., Caillère, S., 1963. Synthèse des minéraux à basse température: essai de mise au point. *Clay Miner. Bull* 5, 264–271.
- Jaber, M., Miéché-Brendlé, J., 2005. Influence du milieu de synthèse sur la cristallisation de saponite: proposition de mécanisme réactionnel en milieux acide et basique. *Comptes Rendus Chimie* 8, 229–234.
- Krysztalkiewicz, A., Lipska, L.K., Ciesielczyk, F., Jesionowski, T., 2004. Amorphous magnésium silicate-synthesis, physicochemical properties and surface morphology. *Advanced Powder Technology* 15, 549–566.
- Lèbre, C., 2007. Elaboration et caractérisation de talcs synthétiques pour l'amélioration des propriétés physiques des matériaux composites industriels (revêtement de surface, plastiques, peintures...). Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Martin, F., Ferrage, E., Petit, S., de Parseval, P., Delmotte, L., Ferret, J., Arseguel, D., Salvi, S., 2006. Fine-probing the crystal-chemistry of talc by MAS-NMR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy* 18, 641–651.

Reinholdt, M., 2001. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'absorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire. Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse.

Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K.J., 1998. Formation of layered magnesium silicate during the aging of magnesium hydroxide–silica mixtures. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 754–756.

Conclusion

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre du projet ANR NANOTALC (ANR-09-MAPR-0017) qui visait à développer des nanocomposites à base de talc synthétique. Mon rôle dans ce projet a été i) d'optimiser le procédé de synthèse existant pour le rendre viable industriellement et ii) de proposer aux industriels du consortium du projet, un matériau comparable structurellement au talc naturel mais plus finement divisé.

Le talc synthétique: un produit (bientôt) innovant

Le talc synthétique s'inscrit dans un processus d'innovation, dans le sens où nous cherchons à mettre sur le marché une charge minérale inédite. Celle-ci est le fruit d'une réflexion conjointe entre chercheurs académiques et industriels, datant maintenant d'une dizaine d'années. Il a en effet été montré que synthétiser du talc est l'unique solution technique pour obtenir du talc submicronique et monodisperse. Le projet ANR s'inscrit dans la phase de développement de ce projet d'innovation en proposant des solutions de synthèse faciles à mettre en œuvre, moins énergivores, plus vertes et moins coûteuses d'une part, mais aussi en testant en application ces nouvelles charges minérales.

Le nouveau procédé P3

Depuis 2010, le procédé d'obtention de talc synthétique a été revisité dans le but de le rendre compatible avec des exigences industrielles en termes de rendement, d'efficacité et de rentabilité. Ce nouveau procédé P3 de préparation d'une composition de talc synthétique est caractérisé par une réaction de précipitation en présence d'acétate de sodium généré et/ou ajouté en excès. La récente évolution du protocole de synthèse s'est matérialisée par deux demandes de brevet d'invention en France et à l'étranger (Dumas et al., 2012, 2013a, 2013b, 2013c). Les avantages de ce nouveau procédé de synthèse par rapport aux procédés antérieurs sont les suivants (Dumas et al., 2013d):

- Gain de temps: le gain de temps est lié d'une part à la simplification du procédé et d'autre part à l'effet accélérateur du sel au cours du traitement hydrothermal, réduisant ainsi la synthèse à quelques heures contre quelques jours pour l'utilisation des procédés antérieurs;
- Un produit monominéral: le procédé P3 permet l'obtention d'un produit 100% talc, sans trace de stévensite;
- Gain de cristallinité: pour une même durée de traitement hydrothermal, les talcs issus du procédé P3 présentent une meilleure cristallinité;
- Un protocole respectueux de l'environnement: ce nouveau procédé de synthèse de talc met en œuvre une chimie verte, respectant plusieurs des principes fondateurs.

La signature cristallochimique du talc synthétique

La caractérisation cristallochimique du talc synthétique a révélé des signatures particulières tant en spectroscopie qu'en analyse thermique en raison du caractère nanométrique des particules (Dumas et al., 2013e). En RMN ^{29}Si , alors que le talc naturel était jusqu'alors défini par une unique et large résonance située à -97 ppm caractéristique des environnements Q^3 , l'analyse du talc synthétique a permis d'identifier une résonance supplémentaire située à -95 ppm (Fig. 1a). Celle-ci a été attribuée à un signal Q^2 de bordure et témoigne de la petitesse des particules synthétisées qui engendre une amplification du nombre de bordures latérales, comparativement au talc naturel. De même, le spectre RMN ^1H du talc synthétique expose de nouveaux signaux spectroscopiques (Fig. 1b) qui se positionnent à 1,8 ppm et à 4,5 ppm. Le premier est attribué aux groupements silanols de bordure de particule et le second à l'eau physisorbée. Ce dernier est la preuve du caractère hydrophile de ces nouvelles particules. Le signal à 0,5 ppm, assigné aux hydrogènes structuraux, est présent mais celui-ci est beaucoup plus étroit que celui du talc naturel.

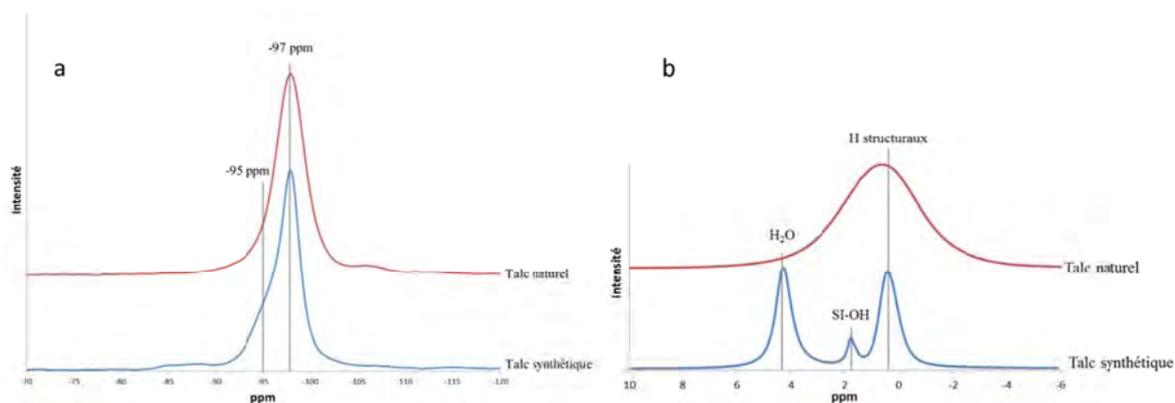


Figure 1 Spectres (a) RMN ^{29}Si et (b) RMN ^1H d'un talc naturel et d'un talc synthétique (300°C, 85 bars, 6 heures)

La spectroscopie FTIR contribue elle aussi à identifier le talc synthétique nanométrique par des signaux bien distincts tels que celui observé à 5220 cm^{-1} lié à l'eau adsorbée qui différencie le talc hydrophile nanométrique, du talc naturel micronique hydrophobe (Fig. 2a). Les bordures de particules sont, quant à elles, décelables par la présence de vibrations à 7200 cm^{-1} et 7220 cm^{-1} , respectivement attribuées à des modifications de l'environnement en site tétraédrique (Si-OH) et octaédrique (Mg-OH) (Fig. 2b).

La taille submicronique des particules de talc synthétique influe aussi considérablement sur sa stabilité thermique. Le talc de synthèse présente une dégradation thermique graduelle due à une déshydroxylation progressive des particules et par conséquent une stabilité thermique plus basse que son homologue naturel (800°C contre 950°C pour le talc naturel).

Les signatures cristallochimiques du talc synthétique submicronique ont permis l'identification d'une fraction fine hydrophile dans des échantillons de talc naturel. Ainsi, les échantillons de talcs naturels pourraient-ils être plus amplement caractérisés dans l'industrie des géomatériaux par des méthodes cristallochimiques simples à mettre en place.

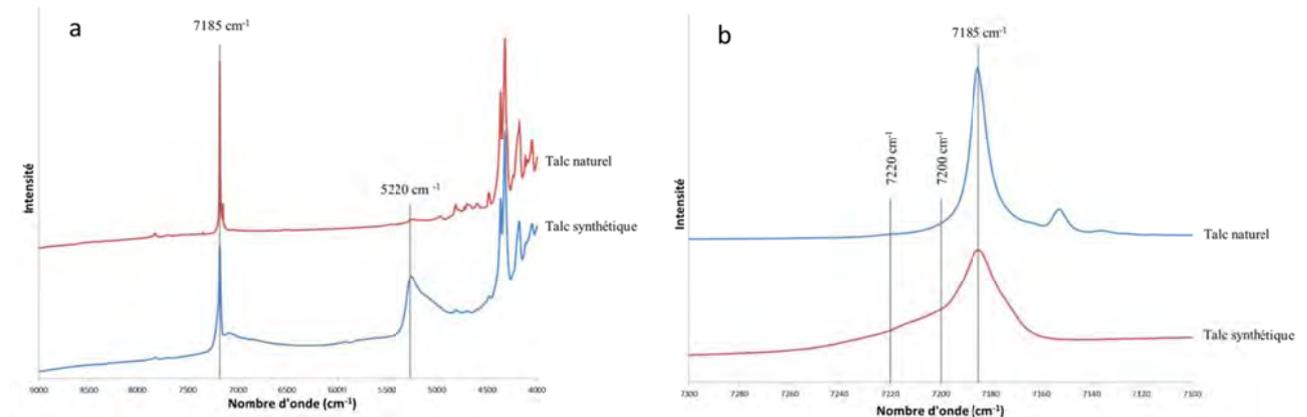


Figure 2 Spectres FTIR dans le domaine du proche infrarouge d'un talc naturel et d'un talc synthétique (300°C, 85 bars, 6 heures) (a) entre 4000 et 9000 cm^{-1} et (b) entre 7100 et 7300 cm^{-1}

Les particules issues de P3

Au cours de cette thèse, la croissance du talc synthétique en fonction de la durée de traitement hydrothermal a été appréhendée à l'échelle de la particule (facteur de forme) et du cristal (cristallinité lamellaire). Pour de faibles durées de synthèse, nous avons montré que le facteur de forme et la cristallinité lamellaire se confondent et ainsi que l'épaisseur de la particule est égale à la taille du domaine cohérent selon c^* . Plus la durée de synthèse augmente, plus la cristallinité du talc synthétique augmente. Néanmoins cette croissance est limitée à quelques feuilletts suivant c^* . Dans le plan (ab), les particules de talc croissent avec la durée de synthèse, de manière homogène durant les premières heures de synthèse (distribution granulométrique monodisperse) puis de façon hétérogène au-delà de 6 heures (distribution granulométrique polydisperse). Ainsi, pour répondre aux besoins du projet ANR NANOTALC, nous avons été en mesure de proposer une gamme de talcs synthétiques, sous forme de gel ou de poudre, dont la distribution de taille de particule est étroite et dont la cristallinité et la taille des particules varient. Le produit phare de cette gamme est celui synthétisé en 6 heures: il représente un bon compromis entre les caractéristiques recherchées par les industriels (cristallinité, taille et distribution de particules) et des conditions de synthèse modérées.

Continuer à suivre les essais en application est essentiel dans le but d'offrir aux industriels le produit le plus adéquat et de mettre en place des boucles de rétroaction pour améliorer la synthèse et les particules de talc.

Un procédé en plein essor

Au vu de la demande toujours plus grande des industriels partenaires et de nos délais de production, le procédé P3 a vu ses contours modifiés dans l'objectif d'accroître la productivité du procédé. Ainsi, de nouvelles techniques ont-elles été expérimentées. Tout d'abord, le chauffage par irradiation micro-ondes a été testé pour chercher à réduire encore davantage la durée de traitement hydrothermal. Malgré la limite actuelle de température de 230°C et des durées de synthèse extrêmement réduites (de l'ordre de quelques minutes), du talc nanostructuré a été obtenu. Par ailleurs, la synthèse hydrothermale en flux continu, par chauffage conventionnel, en milieu supercritique a été employée. Cette étude préliminaire, en collaboration étroite avec l'ICMCB a montré 1) la possibilité de synthétiser du talc en continu; 2) l'influence des conditions supercritiques sur la synthèse du talc. Le procédé en continu devrait permettre l'industrialisation du talc synthétique puisqu'il réduit considérablement les temps de synthèse : 1) en réduisant la durée de traitement hydrothermal (des talcs ont ainsi été obtenus en moins d'une minute en conditions supercritiques); 2) en permettant une gestion différente de la température des équipements : on s'affranchit des montées et descentes de température nécessaires à chaque lot produit en *batch*; 3) en permettant de préparer le prototalc et de faire la synthèse en une seule étape dans un même système (il n'y a qu'à préparer séparément les deux solutions de départ). Ce procédé relativement simple à mettre en œuvre, permettrait l'obtention d'importants volumes et s'avèrerait moins coûteux que le procédé en batch.

Pour aller plus loin dans le développement du projet, il est maintenant nécessaire d'optimiser cette nouvelle technique de production afin d'une part de synthétiser des particules de talc synthétique similaires (cristallinité et taille) à celles obtenues avec le procédé P3, et d'autre part d'améliorer l'étape de séparation talc/acétate à la fin de la réaction. Après cette étape d'optimisation, il sera intéressant de développer un outil pilote permettant de transposer le procédé à une échelle semi-industrielle.

Le prototalc: un produit instable

Pour mieux comprendre la formation du talc synthétique, le prototalc P3 a lui aussi été étudié. Il en résulte que le prototalc est un produit instable c'est-à-dire qu'il évolue structuralement à température ambiante, sous l'effet du temps, principalement dans le plan (ab). La cinétique de réaction de cette structuration primaire est significativement augmentée à des températures comprises entre 100 et 230°C.

Nous envisageons de caractériser par absorption des rayons X (EXAFS au seuil K du nickel et du germanium) des prototalcs et talcs synthétiques substitués partiellement par du germanium en couche tétraédrique et/ou du nickel en couche octaédrique dans le but de mieux comprendre 1) la distribution cationique, et 2) l'agencement des couches tétraédriques et octaédriques que ce soit au cours de la réaction de précipitation à température ambiante d'une part, mais aussi au cours de la transformation du prototalc en talc lors de la synthèse hydrothermale d'autre part. Ces nouvelles

données permettront de conforter les résultats obtenus quant aux mécanismes de structuration du prototalc et de sa transformation en talc.

A grands pas vers l'industrialisation...

Aujourd'hui, plusieurs facteurs laissent présager un aboutissement prochain de ce projet et par là même la commercialisation de ce nouveau matériau. En effet, une solution technique au changement d'échelle nécessaire à l'industrialisation du procédé a été identifiée et la demande industrielle est grandissante. Les tests en application dans le domaine des polymères se sont avérés prometteurs avec l'obtention de nanocomposites très performants (Yousfi et al., 2013). Au-delà des applications testées dans l'ANR NANOTALC, l'ERT 1074 s'est entourée d'industriels de divers secteurs (cosmétique, papier, encres, peintures..) potentiellement intéressés par cette nouvelle charge minérale et de nombreux tests sont actuellement en cours de réalisation. Néanmoins, le développement industriel ne pourra se faire qu'avec l'appui d'un producteur et les consentements du CNRS et de l'Université, organismes propriétaires des brevets.

En vue de cette industrialisation, conformément au règlement REACH, des études cliniques sont à envisager pour garantir l'innocuité de cette nouvelle charge minérale vis-à-vis de l'homme et de l'environnement.

Références

- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2012. Method for preparing a composition including synthetic inorganic particles. WO 2012/085239 A1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013a. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques. FR 2969594 B1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013b. Procédé de préparation d'une composition comprenant des particules minérales synthétiques et composition. FR 2977580 B1.
- Dumas, A., Le Roux, C., Martin, F., Micoud, P., 2013c. Process for preparing a composition comprising synthetic mineral particles and composition. WO 2013/004979 A1.
- Dumas, A., Martin, F., Ferrage, E., Micoud, P., Le Roux, C., Petit, S., 2013d. Synthetic talc advances: coming closer to nature, added value and industrial requirements. *Applied Clay Science* 85, 8–18.
- Dumas, A., Martin, F., Le Roux, C., Micoud, P., Petit, S., Ferrage, E., Brendlé, J., Grauby, O., 2013e. Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 361–373.
- Yousfi, M., Livi, S., Dumas, A., Le Roux, C., Crépin-Leblond, J., Greenhill-Hooper, M., Duchet-Rumeau, J., 2013. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 403, 29–42.