

N° d'ordre : 2305

# THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : Science des Procédés

Spécialité : Génie des procédés

Par

**Carol Goalard**

Titre de la thèse

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU PROCEDE DE  
DISPERSION DES POUDRES LIBRES ET AGGLOMEREES  
EN MILIEU LIQUIDE**

Soutenue le 13 Décembre 2005 devant le jury composé de :

M.	Martin Shanahan	Président
MM.	John A. Dodds	Directeur de thèse
	Guy Couarraze	Rapporteur
	Gérard Thomas	Rapporteur
	Philippe Troplin	Membre
	Laurence Galet	Membre

---

## Sommaire

---

INTRODUCTION GENERALE .....	7
CHAPITRE I DISPERSION DE SOLIDES DIVISES EN MILIEU LIQUIDE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
1. DISPERSION D'UNE POUDRE EN MILIEU LIQUIDE.....	16
1.1. LA DISPERSION DES POUDRES APPROCHE STATIQUE .....	16
1.1.1. Description macroscopique .....	17
1.1.2. Description microscopique.....	17
1.1.2.1. Cas d'un grain unique .....	17
1.1.2.2. Cas d'un agglomérat ou d'un agrégat.....	20
1.1.3. Passage d'une interface par un lit de poudre - Angle de contact minimum.....	26
1.1.4. Conclusion.....	27
1.2. STABILITE DES DISPERSIONS - APPROCHE DYNAMIQUE.....	28
1.2.1. Vitesse de mise en dispersion .....	28
1.2.1.1. Vitesse de décollage d'une particule du fond .....	28
1.2.1.2. Vitesse minimale de mise en suspension complète .....	29
1.2.1.3. Vitesse de suspension homogène.....	30
1.2.2. Instabilité des dispersions.....	30
1.2.2.1. Attraction entre les particules.....	30
1.2.2.2. Dissolution.....	31
1.3. MESURE DE DISPERSION.....	31
1.3.1. Les dosages .....	32
1.3.2. La turbidimétrie.....	32
1.3.3. Les méthodes de microscopie et de colorimétrie .....	32
1.3.4. La rhéologie.....	33
1.3.5. La sédimentation .....	33
1.3.6. La spectrophotométrie infrarouge .....	33
1.3.7. Mesure de la lumière rétrodiffusée.....	33
1.4. CONCLUSION.....	35
2. PHYSICOCHIMIE DE L'INTERFACE SOLIDE / LIQUIDE .....	36
2.1. TENSION DE SURFACE DES LIQUIDES .....	37
2.1.1. Ascension capillaire .....	38
2.1.2. Lamme de wilhelmy .....	39
2.2. ENERGIE DE SURFACE D'UN SOLIDE .....	39
2.2.1. Travail d'adhésion et de cohésion .....	40
2.2.1.1. Travail d'adhésion .....	40
2.2.1.2. Travail de cohésion, Energie de surface d'un solide .....	40
2.2.1.3. Les forces intermoléculaires.....	41
2.2.2. Relation entre le travail d'adhésion et les énergies de surface .....	43
2.2.2.1. Modèle de Fowkes.....	43
2.2.2.2. Modèle de Owens et Wendt (Owens D.K. & Wendt R.C., 1969).....	44
2.2.2.3. Modèle de Van Oss .....	44
2.2.2.4. Modèle de Wu .....	45
2.2.2.5. Modèle de Neumann.....	46
2.2.2.6. Modèle de Good et Garifalco .....	46
2.3. LA MOUILLABILITE / ANGLE DE CONTACT.....	47
2.3.1. Définition.....	47
2.3.2. Pression d'équilibre d'étalement.....	48
2.3.3. Coefficients d'étalement.....	50
2.3.4. Hétérogénéité de surface Hystérésis d'angle de contact.....	51

2.4. MESURE D'ANGLE DE CONTACT SUR DES SOLIDES POREUX.....	52
2.4.1. Mesures sur des compacts.....	52
2.4.1.1. Méthode de la goutte posée .....	52
2.4.1.2. Méthode (he) .....	53
2.4.1.3. Méthode « Axisymmetric drop shape analysis » .....	54
2.4.2. Mesures sur des poudres non compactées.....	54
2.4.2.1. Méthode de Stevens.....	54
2.4.2.2. Méthode de montée capillaire .....	55
2.4.2.3. Volume de sédimentation.....	56
2.4.2.4. Méthode de la lame de Wilhelmy.....	57
2.4.2.5. Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) à Dilution Infinie.....	57
2.4.2.6. Gravimétrie de sorption de vapeur.....	59
2.5. CONCLUSION.....	59
<b>3. CONCLUSION .....</b>	<b>60</b>
<b>4. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>61</b>
<b>CHAPITRE II DISPERSION DE SOLIDES DIVISES EN MILIEU LIQUIDE : ETUDE EXPERIMENTALE .....</b>	
<b>1. LE TALC .....</b>	<b>70</b>
1.1. GENERALITES MINERALOGIE DU TALC .....	70
1.2. PROPRIETES CHIMIQUES DU TALC .....	71
1.2.1. Le talc : acide ou basique ?.....	71
1.2.2. Le talc : hydrophile ou hydrophobe ?.....	72
1.3. ENERGIE DE SURFACE .....	72
1.3.1. Composante dispersive.....	72
1.3.2. Composante non dispersive.....	73
1.4. PROPRIETES PHYSIQUES DU TALC .....	73
1.5. LE TALC, INTERET INDUSTRIEL.....	73
1.5.1. Industrie papetière.....	74
1.5.2. Les polymères.....	74
1.5.3. Les peintures.....	74
1.5.4. Agroalimentaire : Alimentation animale et humaine .....	75
1.5.5. Industrie céramique.....	75
1.5.6. Les engrais .....	75
1.5.7. Pharmacie et Cosmétique .....	75
1.6. CONCLUSION.....	75
<b>2. CARACTERISATION DES PARTICULES DE TALC.....</b>	<b>76</b>
2.1. OBTENTION DES ECHANTILLONS ET PROPRIETES PHYSIQUES.....	76
2.1.1. Obtention des échantillons.....	76
2.1.2. Granulométrie des échantillons.....	77
2.1.3. Masse volumique.....	78
2.1.4. Propriété d'écoulement.....	78
2.1.5. Surface spécifique.....	79
2.1.6. Diffraction rayons X.....	82
2.1.7. Observation morphologique .....	83
2.2. ENERGIE DE SURFACE DU TALC.....	84
2.2.1. Méthode de Stevens .....	84
2.2.2. Méthode de la goutte posée - angle de contact statique.....	86
2.2.3. Méthode (he).....	89
2.2.4. Méthode de montée capillaire .....	90

2.2.4.1.	Modèle de Wu .....	93
2.2.4.2.	Modèle de Owens Wendt et Kaoble.....	93
2.2.4.3.	Modèle de Van Oss .....	93
2.2.5.	Gravimétrie par sorption de vapeur.....	95
2.3.	CONCLUSION.....	97
<b>3.</b>	<b>DISPERSION DE PARTICULES LIBRES .....</b>	<b>99</b>
3.1.	MONTAGE EXPERIMENTAL .....	99
3.1.1.	Description .....	99
3.1.2.	Calibration .....	101
3.1.3.	Etablissement d'une cinétique de dispersion .....	102
3.1.4.	Puissance d'agitation.....	103
3.2.	CINETIQUES DE DISPERSION .....	104
3.2.1.	Résultats Puissance d'agitation et Concentration .....	104
3.2.2.	Influence de la concentration.....	109
3.2.3.	Influence de la puissance d'agitation .....	112
3.2.3.1.	Absence d'agitation .....	112
3.2.3.2.	Evolution de A et k en fonction de la puissance d'agitation .....	113
3.2.3.3.	Discussion.....	121
3.2.3.4.	Temps de dispersion .....	123
3.2.3.5.	Conclusion.....	126
3.2.4.	Influence de la tension de surface du liquide sur les cinétiques de dispersion.....	127
3.2.4.1.	Préparation des solutions aqueuses .....	127
3.2.4.2.	Cinétiques de dispersion.....	127
3.2.4.3.	Vitesse d'initiation à la dispersion .....	129
3.2.4.4.	Investigation de paramètres caractéristiques.....	130
3.2.4.5.	Energie de mouillage - Vitesse de dispersion .....	131
3.2.4.6.	Conclusion.....	134
3.3.	CONCLUSION.....	134
<b>4.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE III INFLUENCE DE LA MISE EN FORME PAR AGGLOMERATION SUR LA DISPERSION .....</b>		<b>137</b>
<b>1.</b>	<b>AGGLOMERATION ET DISPERSION : LES INTERETS .....</b>	<b>142</b>
1.1.	FORMULATION .....	142
1.1.1.	Utilisation de tensioactifs.....	142
1.1.2.	Le polyéthylène glycol.....	142
1.2.	LES PROCÉDES INDUSTRIELS .....	143
1.2.1.	Agglomération par jet de vapeur steam jet agglomeration .....	144
1.2.2.	Séchage spray drying.....	145
1.3.	THEORIE DE L'AGGLOMERATION PAR VOIE HUMIDE.....	146
1.3.1.	Nature des Forces interparticulaires dans les agglomérats.....	146
1.3.1.1.	Les ponts solides.....	146
1.3.1.2.	Forces d'enchevêtrement .....	147
1.3.1.3.	Forces d'attraction entre deux particules.....	147
1.3.1.4.	Forces d'adhésion d'un liant et forces de cohésion d'un pont liquide .....	147
1.3.2.	Etat de saturation liquide des grains .....	148
1.3.3.	Formation des liaisons interparticulaires, Mécanisme d'agglomération.....	149
1.3.3.1.	Approche traditionnelle .....	149
1.3.3.2.	Approche Moderne .....	151
1.3.4.	Puissance consommée par le moteur .....	155
1.4.	CONCLUSION.....	156

<b>2. GRANULATION EN MELANGEUR A HAUT CISAILLEMENT .....</b>	<b>157</b>
2.1. ETUDE PRELIMINAIRE.....	157
2.1.1. Choix des solutions.....	157
2.1.2. Etude au rhéomètre à mesure de couple .....	158
2.2. GRANULATION .....	159
2.2.1. Mode opératoire.....	159
2.2.2. Caractéristiques des agglomérats.....	161
2.2.2.1. Propriétés de surface.....	161
2.2.2.2. Morphologie .....	163
2.2.2.3. Teneur en SDS.....	164
2.3. DISPERSION .....	165
2.3.1. Analyse des diamètres.....	166
2.3.2. Temps et vitesse de dispersion .....	169
2.3.2.1. Insitec .....	169
2.3.2.2. Capteur à fibre optique .....	171
2.4. CONCLUSION.....	174
<b>3. AGGLOMERATION DE PARTICULES DE TALC PAR «ATOMISATION LYOPHILISATION ».....</b>	<b>175</b>
3.1. PREPARATION DES SUSPENSIONS DE TALC ET CARACTERISTIQUES .....	175
3.1.1. Préparation des suspensions .....	175
3.1.2. Caractéristiques des suspensions.....	176
3.2. ATOMISATION DES SOLUTIONS ET CONGELATION.....	177
3.3. EFFETS DES PARAMETRES PHYSIQUES DU LIQUIDE ET DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LA FORMATION DES GOUTTES. ....	178
3.3.1. Conductivité électrique.....	179
3.3.2. Viscosité .....	179
3.3.3. Tension de surface .....	179
3.3.4. Débit.....	179
3.3.5. Potentiel électrique appliqué.....	179
3.4. MONTAGE EXPERIMENTAL .....	180
3.5. SECHAGE .....	183
3.6. CARACTERISATION DES AGGLOMERATS .....	186
3.6.1. Taux effectif de Polyéthylène glycol 20000.....	186
3.6.2. Densité et surface spécifique.....	187
3.6.3. Porosité .....	188
3.6.4. Microscopie Electronique à Balayage Environnemental.....	190
3.6.5. Composante dispersive de l'énergie de surface.....	192
3.7. COMPORTEMENT EN DISPERSION.....	198
3.8. CONCLUSION.....	198
<b>4. COMPARAISON DES DEUX TYPES D'AGGLOMERATS AUX PARTICULES PRIMAIRES .....</b>	<b>199</b>
<b>5. CONCLUSION .....</b>	<b>201</b>
<b>6. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>203</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	 <b>205</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	 <b>209</b>

---

# Introduction générale

---



La dispersion de poudres fines en milieu liquide est un procédé mis en œuvre quotidiennement. Pour les industriels, elle est souvent une étape de la fabrication d'un produit. Dans l'industrie pharmaceutique, avant d'intégrer leur forme galénique définitive, nombres de préparations subissent une étape de dispersion en milieu liquide (majorité des antibiotiques), En industrie cosmétique les poudres doivent être réparties uniformément dans les crèmes qu'elles soient nettoyantes, solaires ou autres. Il en est de même pour l'industrie des pigments, peinture... Cette étape doit être optimisée afin d'obtenir une qualité maximale tout en minimisant les coûts de fabrication.

Pour le particulier, la possibilité de **re-disperser rapidement** et de façon **homogène** un produit pulvérulent dans un liquide est un critère important de **qualité**. Pourquoi ne peut on pas encore préparer une boisson chocolatée à température ambiante et sans avoir à la mélanger ? Cette propriété de produits à haute valeur ajoutée est une demande des consommateurs pour les produits issus de l'industrie agroalimentaire (en général lyophilisés), de l'industrie pharmaceutique (dispersion de médicament avant prise orale), et de l'industrie des fertilisants et pesticides qui eux aussi sont, dans la plupart des cas, sous forme de poudre à disperser dans un liquide.

Des préparations liquides pourraient être utilisées pour ces applications. Cependant, il reste avantageux d'avoir un produit fini sous forme de poudre car les coûts de transport et d'emballage sont largement réduits, et qui plus est, la conservation en est meilleure.

La maîtrise et le contrôle de ce procédé, l'amélioration de la qualité des produits instantanés ainsi que l'obtention la plus rapide possible d'une dispersion de qualité optimale est donc une requête tant pour les industriels que pour les consommateurs. Une aptitude à la dispersion sera gage de la qualité finale du produit.

Bien que cette opération soit utilisée de façon courante, elle n'en reste pas moins empirique. Elle réside davantage dans un **savoir faire industriel** que dans une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu dans les procédés de dispersion. Des brevets proposant des procédés d'instantanéisation (accélération de la vitesse de dispersion de la poudre) existent depuis une cinquantaine d'années (Peebles D.D., 1958). Peu d'évolutions ont été apportées par rapport à ces premiers travaux. De la même façon, les rares études fondamentales étudient des paramètres bien précis relatifs à la dispersion d'une poudre particulière, par exemple la poudre de lait par les auteurs allemands Schubert et Hogekamp (Schubert H, 1993).

Or, la compréhension des paramètres influençant la dispersion des poudres est importante et intéressante à plusieurs niveaux :

- D'un point de vue scientifique :

Elle fait appel à des notions diverses de *physico-chimie* (mouillabilité des solides divisés, capillarité au sein de structure poreuse), de *formulation* (modification de la structure et des propriétés des solides par intégration d'additifs via la mise en forme de poudres par agglomération) et de génie des procédés (vitesse d'agitation, conception et dimensionnement de réacteur).

- D'un point de vue industriel :

Elle pourra induire une diminution des *coûts* de fabrication si la dispersion est une étape de la formulation, et une amélioration de la qualité finale du produit répondant ainsi à une demande du consommateur.

L'objectif de cette étude est donc de **quantifier et qualifier avec précision l'influence de différents paramètres sur les cinétiques de dispersion**. Les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la dispersion de matériaux pulvérulents dans les liquides seront développés. Grâce à des **techniques expérimentales innovantes** nous essayerons de relier la dispersion, l'agitation et les propriétés de surface des poudres.

La poudre choisie pour cette étude est le **talc**. Ce minéral, hydrophobe est utilisé pour des applications très diverses en tant que charge, sa grande inertie permettant de la mélanger à la plupart des composés. Cependant, étant un solide hétérogène, il est difficile à caractériser en termes de propriétés de surface.

Le **premier chapitre** concerne l'étude bibliographique relative à la dispersion de poudres en milieu liquide. Elle nous permettra de mettre en évidence l'importance des phénomènes interfaciaux qui demeurent très difficiles à quantifier en ce qui concerne les solides divisés. Une connaissance des propriétés de surface est primordiale pour quantifier l'énergie à mettre en œuvre pour disperser une poudre dans un liquide.

Le **second chapitre** considère l'étude expérimentale de la dispersion des poudres libres dans des liquides aqueux. Après la description de la poudre utilisée pour mener cette étude et la description des techniques de caractérisation, le travail expérimental de la dispersion de poudre libre prendra place. Nous étudierons des paramètres liés à la poudre tels que la taille

des particules, leur surface spécifique, liés au liquide, comme sa tension de surface, et enfin liés au procédé lui-même comme la puissance d'agitation de l'agitateur.

La **troisième** et dernière partie sera l'objet de l'étude de la mise en forme des poudres préalablement à leur dispersion. Bien qu'il puisse sembler paradoxal d'agglomérer une poudre pour mieux la disperser, nous verrons pourquoi cette technique est utilisée dans les industries. Il sera nécessaire de décrire les mécanismes intervenant dans la granulation humide afin de pouvoir quantifier les forces de cohésion intrinsèques aux granules. Ensuite nous étudierons deux techniques de granulation. La première bien connue est mise en œuvre avec un mélangeur granulateur à haut cisaillement et la seconde novatrice utilise une technique d'atomisation sous potentiel électrique couplée à une lyophilisation.



---

## **Chapitre I**

# **Dispersion de solides divisés en milieu liquide**

## **Etude bibliographique**

---



## CHAPITRE I

### DISPERSION DE SOLIDES DIVISES EN MILIEU LIQUIDE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La dispersion peut être résumée en la répartition uniforme de particules de poudres (phase dispersée) à l'intérieur d'un milieu liquide (phase continue). Cette opération, mise en œuvre tous les jours depuis les temps les plus reculés, n'est toujours pas maîtrisée, que ce soit par les fabricants de produits devant être dispersés avant utilisation ou par les consommateurs. Cette étape demeure coûteuse en énergie car mal contrôlée et donc lente et fréquemment incomplète.

Idéalement, il faut améliorer en augmentant la vitesse de dispersion de manière à instantanéiser la poudre. La notion d'instantanéisation a été définie par Due Jensen (Due Jensen J, 1973) avec une notion de temps. Il considère une poudre comme instantanée si elle se délite en moins de 15 secondes. Mais souvent, il est admis qu'une poudre a été instantanéisée si elle se disperse ou se dissout plus rapidement que la poudre dans son état initial.

Avant d'essayer d'améliorer la dispersion des poudres, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes intervenant dans ce procédé. Ils seront donc décrits ici. Dans la ***première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons exclusivement à la dispersion.*** L'approche statique de la dispersion précèdera l'étude dynamique de ce phénomène. Ensuite une brève revue des techniques expérimentales utilisables pour quantifier la dispersion sera conduite.

Comme nous l'aurons vu dans la première partie de ce chapitre, les interactions entre le solide et le liquide sont déterminantes dans la dispersion des poudres. Pour cette raison, dans ***la seconde partie seront décrites les propriétés de surfaces des solides et des liquides, les aspects de mouillabilité seront étudiés,*** et, pour finir, les moyens expérimentaux pour qualifier et quantifier ces notions seront exposés.

## 1. DISPERSION D'UNE POUDRE EN MILIEU LIQUIDE

Les études relatives à la dispersion des poudres en milieu liquide traitent pour la plupart des procédés de mise en forme. Les premiers travaux industriels datent des années 50, (Peebles D.D., 1958). Ils ont été commandés par Nestlé pour améliorer la re-dispersion du lait en poudre dans l'eau. Dans les années 70, un savoir faire important existe déjà et de nombreux procédés utilisés pour mettre en forme des poudres rapidement re-dispersibles se trouvent être résumés dans une publication de Due Jensen (Due Jensen J., 1975). Il établit, de plus, des généralités sur divers paramètres intrinsèques à la poudre, comme par exemple la teneur en matière grasse du lait en poudre. Ces aspects d'instantanéisation des poudres par mise en forme seront étudiés dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Dans ce premier chapitre, l'approche choisie diffère des précédentes par le fait qu'elle se veut plus générale, ceci dans le but d'établir des considérations applicables à un nombre important de systèmes.

### 1.1. LA DISPERSION DES POUDRES - APPROCHE STATIQUE

La dispersion des poudres est communément décrite (Tadros Th.F., 1993) (Schubert H, 1993) et (Buckton G, 1995) comme regroupant 4 étapes exposées sur la Figure I. 1.

- Le mouillage
- La pénétration
- La dispersion
- La dissolution

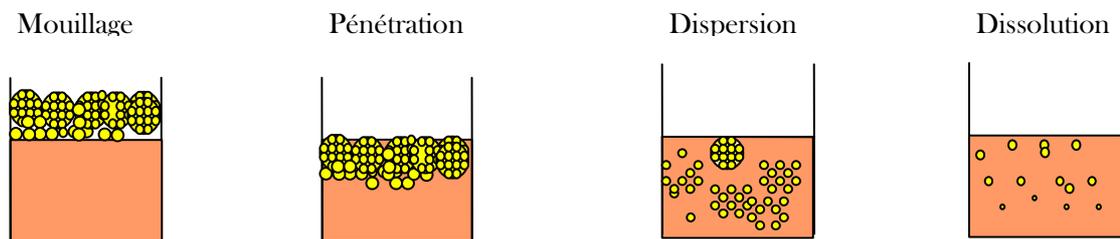


Figure I. 1 : Etapes de dispersion d'une poudre

Ces différentes étapes peuvent se produire successivement mais dans la majorité des cas, elles sont simultanées. Il est donc difficile de déterminer quelle est l'étape prédominante du processus (Heertjes P.M. & Witvoet W.C., 1969) pour une matière première donnée.

### 1.1.1. Description macroscopique

- **Le mouillage :**

Le liquide pénètre dans le lit de poudre par capillarité. La **porosité interparticulaire** est donc un paramètre déterminant de cette étape. Il existe une différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur du lit de poudre qui induira une ascension capillaire. Cette étape pourra être spontanée si les interactions poudre / liquide sont supérieures aux interactions solide / solide. Cette étape est en général assez lente.

- **La pénétration :**

Le passage de cette interface peut être spontané si la masse volumique du grain est supérieure à celle du liquide. Cela est fréquemment le cas pour les solides. Mais dans le cas de la poudre, la masse volumique apparente doit être considérée. Elle est fonction de la taille et de la forme des grains. Dans le cas d'une poudre cohésive, de diamètre particulaire faible, la masse volumique apparente du solide peut être très inférieure à celle du liquide.

- **La dispersion :**

Deux cas sont à distinguer.

**Les agrégats :** ils sont présents dans une poudre cohésive et résultent de liaisons mécaniques entre les particules primaires, ils sont créés par les rugosités de surface.

**Les agglomérats :** ce sont des ponts solides entre les particules, ils peuvent être de nature très différente (cf chapitre III).

Le liquide doit donc casser (agrégats) ou dissoudre (agglomérats) les ponts existants entre les particules pour aboutir à la répartition uniforme des grains au sein du liquide.

- **La dissolution :**

Elle intervient dans le cas de particules solubles dans le liquide de dispersion. Ce sont des phénomènes chimiques qui interviennent comme par exemple la solubilité ionique.

Cette quatrième et dernière étape ne sera pas étudiée. Le choix a été fait de n'étudier que des poudres non solubles dans le liquide dispersant.

### 1.1.2. Description microscopique

Deux cas vont être à distinguer, celui d'un grain seul arrivant à la surface du liquide et celui des agrégats et agglomérats.

#### 1.1.2.1. Cas d'un grain unique

La désagglomération ou désagrégation ne sont pas à étudier ici, puisqu'une particule unique est considérée. Si on s'intéresse à la dispersion d'un grain unique, seules les deux premières

étapes de la dispersion, le mouillage et la pénétration, sont à prendre en compte. Ces deux étapes correspondent au mouillage. Selon Parfitt, (Parfitt G.D., 1981), le mouillage est une étape essentielle dans la dispersion des poudres. Dans le cadre d'une approche microscopique, nous allons les subdiviser en trois comme cela est présenté sur la Figure I. 2.

- L'adhésion,
- L'immersion,
- L'étalement

Pour quantifier le mouillage d'un grain, on modélise ce dernier par un cube (Buckton G, 1995).

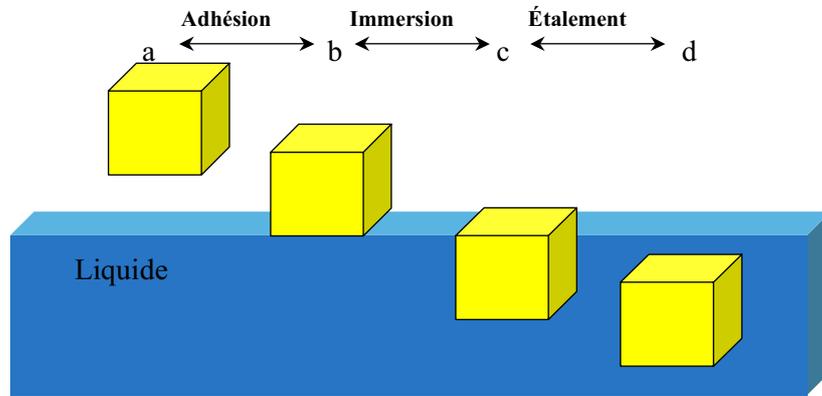


Figure I. 2 : les différentes étapes du mouillage d'un grain de poudre

#### 1.1.2.1.1. L'adhésion

Dans cette première étape, le cube se déplace de la phase vapeur vers la phase liquide. L'adhésion peut être définie comme *la formation d'une interface solide/liquide, conjointement à la disparition des interfaces solide/vapeur et liquide/vapeur.*

Ce phénomène induit un changement énergétique qui se traduit par l'équation suivante :

$$W_{adh} = \gamma_{SL} - (\gamma_{SV} + \gamma_{LV}) \quad (I.1)$$

En substituant  $\gamma_{sv}$  par  $\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$  (Equation de Young), on obtient :

$$W_{adh} = -\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (I.2)$$

On sait que pour être spontané, le travail d'adhésion doit être négatif. Cela signifie que l'angle de contact  $\theta$  doit être inférieur ou égal à  $180^\circ$ , ce qui est toujours le cas. Le travail d'adhésion n'est pas un facteur limitant de la dispersion.

#### 1.1.2.1.2. L'immersion

L'immersion peut être décrite comme la pénétration des 4 faces latérales du cube dans le liquide. Cela se traduit donc par *la substitution de 4 interfaces solide/vapeur à 4 interfaces solide/liquide*. Le travail d'immersion est alors :

$$W_{imm} = 4\gamma_{SL} - 4\gamma_{SV} \quad \text{ou} \quad W_{imm} = -4\gamma_{LV} \cos\theta \quad (\text{I.3})$$

Pour que l'immersion soit spontanée, il faut que  $\theta$  soit inférieur à  $90^\circ$ , ce qui signifie que le liquide doit être mouillant.

#### 1.1.2.1.3. L'étalement

Dans cette étape finale du mouillage, le cube se détache de la surface du liquide. *Une nouvelle interface liquide/solide est formée, ainsi qu'une nouvelle interface liquide/vapeur alors qu'une interface solide/vapeur est perdue.*

$$W_{spr} = (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) - \gamma_{SV} \quad \text{ou} \quad W_{spr} = -\gamma_{LV} (\cos\theta - 1) \quad (\text{I.4})$$

Quel que soit l'angle de contact  $\theta$ , le travail d'étalement n'est jamais spontané.

#### 1.1.2.1.4. Discussion

Pour un grain unique, le changement d'énergie libre total nécessaire au passage de l'interface est la somme des 3 travaux définis ci-dessus et peut donc s'écrire :

$$W_T = W_{adh} + W_{imm} + W_{spr} \propto \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (\text{I.5})$$

On en déduit que pour un grain seul, le passage d'une phase gaz à une phase liquide est fonction de son énergie de surface ( $\gamma_{sv}$ ) et de la tension interfaciale solide / liquide ( $\gamma_{sl}$ ).

Ces changements énergétiques sont bien sûr à prendre en compte quelles que soient les caractéristiques des particules (taille, densité, porosité...). Cependant, pour des particules de taille et de densité importantes, le passage de l'interface pourra être spontané. Le poids du grain pouvant être suffisant pour effectuer le travail d'immersion.

L'amélioration des propriétés de mouillage sera donc un paramètre essentiel de la dispersion. Les travaux de Lee (Lee Y.-J. *et al.*, 1993) sur le dioxyde de titane mettent en évidence que la vitesse de dispersion est proportionnelle au travail d'adhésion.

### 1.1.2.2. Cas d'un agglomérat ou d'un agrégat

Les particules de poudres n'arrivent en général pas à la surface du liquide en tant que grain mais en tant qu'agglomérats (Knight P.C., 2001; Schubert H, 1993; Carman P.C., 1956). Pour cela, nous allons définir un temps de mouillage des agglomérats ou agrégats.

Les trois étapes du mouillage sont les mêmes, mais il intervient en plus une étape de pénétration. Le liquide doit en effet pénétrer dans les passages interparticulaires, déplacer l'air interstitiel et pénétrer à l'intérieur des agglomérats pour que les particules se retrouvent à l'état unitaire.

Si on assimile les pores à des capillaires de diamètre  $d$ , la pression capillaire  $p_c$  requise pour infiltrer ces capillaires est définie par l'équation de Laplace :

$$p_c = -\frac{4\gamma_{LV}}{d} \cos \theta \quad (\text{I.6})$$

L'ascension capillaire sera spontanée si la pression capillaire est négative, c'est à dire, lorsque l'angle de contact sera inférieur à  $90^\circ$ . Cependant c'est ici le couple  $\gamma_{LV} \cos \theta$  qui intervient. Ces deux paramètres sont liés mais évoluent en sens inverse. La diminution de la tension de contact du solide n'interviendra favorablement sur la pression capillaire que lorsque l'angle de contact sera nul.

Si  $\theta$  est différent de 0, on peut écrire :

$$p_c = \frac{4(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{d} \quad (\text{I.7})$$

Donc, il faut maximiser,  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$  et minimiser  $\gamma_{LV}$  pour que la pression capillaire soit minimale.

Un autre facteur important dans le processus de mouillage est le taux de pénétration du liquide dans les capillaires. Il doit être le plus important possible. Dans un lit de poudre, le liquide pénètre la porosité inter et intra-granulaire. L'équation de Washburn, rappelant le taux de pénétration capillaire au cours du temps, sera démontrée dans le paragraphe 2.4.2.2.

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r\gamma_L \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{I.8})$$

Dans cette dernière équation, on remarque que pour que le taux de pénétration soit le plus important possible, il faut que la viscosité soit faible, que la tension de surface du liquide soit haute et que l'angle de contact soit le plus petit possible. Mais, une haute tension de surface et un faible angle de contact sont généralement incompatibles. Toutefois, lorsque l'angle de

contact est nul, la diminution de la tension de surface du liquide permettra l'augmentation du taux de pénétration.

Cette pression capillaire, équation (I.6) est à opposer à la pression de goutte  $p_d$  qui, pour un écoulement laminaire, est :

$$p_d = \frac{32\eta y v}{d^2} \quad (\text{I.9})$$

Avec

$\eta$  : viscosité du liquide  
 $y$  : la hauteur d'ascension capillaire  
 $v$  : vitesse d'ascension capillaire

La vitesse de pénétration capillaire dans un lit de poudre est obtenue en égalant la pression capillaire et la pression de goutte. Elle est définie par l'équation suivante :

$$v = \frac{\gamma_{LV} d}{4\eta_L y} \cos \theta \quad (\text{I.10})$$

La loi de Darcy met en évidence une relation linéaire entre la vitesse et la pression appliquée de part et d'autre d'un matériau poreux homogène et isotrope.

$$v = \frac{B}{\eta} \frac{p_c}{y} \quad (\text{I.11})$$

Avec

$v$  : vitesse de pénétration  
 $\Delta p$  : différence de pression capillaire  
 $B$  : perméabilité

Si on écrit l'équivalent de la loi de poiseuille pour un fluide à travers un capillaire, on obtient l'équation de perméabilité :

$$v = \frac{d^2}{K(\epsilon)\eta} \frac{\Delta p}{y} \quad (\text{I.12})$$

$K(\epsilon)$  est une fonction de la porosité.

Stanton a montré qu'il existait une relation entre deux groupes adimensionnels :  $R/\rho v_e^2$  et  $\rho v_e d/\eta$  (nombre de Reynolds),  $v_e$  étant la vitesse d'écoulement dans une canalisation de diamètre  $d$  et  $R$  représentant les forces de friction par unité d'air de surface mouillée. Sachant que la vitesse apparente  $v$  doit être inférieure à la vitesse réelle  $v_e$  dans les pores :  $v_e = v/\epsilon$  (Dupuit A.J., 1863) . On a une relation entre  $Re^2/\rho v^2$  et  $\rho v/\eta S$ ,  $S$  représentant la surface des particules par unité de volume.

En substituant  $R = \Delta p \varepsilon / y S$  dans le premier groupe, on obtient  $\Delta p \varepsilon^3 / y \rho v^2 S$  et donc selon Blake,

$$v = \frac{\varepsilon^3}{k \eta S^2} \frac{\Delta p}{y} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta p \varepsilon^3}{y \rho v^2 S} = k \frac{\eta S}{\rho v} \quad (\text{I.13})$$

Or si la surface spécifique des particules est  $S = S_0 (1 - \varepsilon)$ , en remplaçant dans l'équation de Darcy, on obtient l'équation de perméabilité suivante (Schubert H, 1993):

$$B = \frac{v y \eta}{\Delta p} = \frac{\varepsilon m^2}{k} = \frac{\varepsilon^3}{k S^2} = \frac{1}{k S_0} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{I.14})$$

De plus, sachant que  $d_m = 6/S_0$ ;  $d_m$  étant le diamètre de la sphère ayant la même surface spécifique que les particules, on parvient à  $B = \frac{d_m^2}{36k} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$

En utilisant les mêmes expressions, on trouve que :

$$p_c = \frac{k_2 (1 - \varepsilon) \gamma_L \cos \theta}{\varepsilon d} \quad \text{et} \quad v = \frac{k_1 k_2 \varepsilon^2 d \gamma_L \cos \theta}{\eta (1 - \varepsilon) y} \quad (\text{I.15})$$

Sachant que selon l'équation de Darcy on a :  $v = \varepsilon \frac{dy}{dt}$

On obtient le temps de mouillage en intégrant l'équation précédente entre  $y = 0$  pour  $t = 0$  et  $y = h$  pour  $t$  :

$$t = \frac{15(1 - \varepsilon) \eta h^2}{\varepsilon d \gamma_L \cos \theta} \quad (\text{I.16})$$

La diminution de la viscosité et l'augmentation du diamètre des particules diminuent le temps de mouillage. De même, à la vue de cette équation, la porosité doit être la plus importante possible pour que cette opération soit la plus rapide. Freudig (Freudig B *et al.*, 1999) étudie les temps d'immersion et de désagglomération de lait écrémé en poudre. Ils constatent que la masse de poudre n'est pas entièrement retrouvée dans le liquide. Ceci pouvant être dû soit à la formation de grumeaux, soit à la formation d'une couche de poudre à la surface du liquide. L'utilisation de réacteurs agités, chicanés ou non, peut pallier cet obstacle. De la même façon, Kyaw Hla (Kyaw Hla P. & Hoge Kamp S., 1999) mettent en évidence, avec des préparations chocolatées, que l'augmentation du diamètre entraîne la diminution du temps de mouillage. La diminution de 130  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  augment le temps de

mouillage d'un facteur 20, et la suppression des fines permet l'augmentation du temps de mouillage.

Cependant des expérimentations ont montré que le temps de pénétration ré-augmentait à partir d'une certaine porosité.

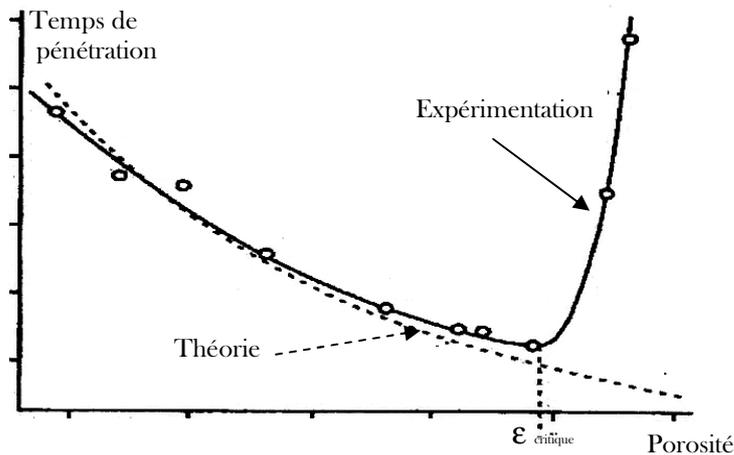


Figure I. 3 : Temps de pénétration d'un liquide en fonction de la porosité du lit de poudre

En effet, au-delà d'une porosité critique le poids des grains et leur densité apparente seront trop faibles et constitueront un frein à l'immersion comme on le voit sur la Figure I. 3.

De plus, plus l'angle de contact sera faible et plus la tension de surface du liquide sera importante, plus l'étape de pénétration sera rapide. L'addition de surfactif diminuera l'angle de contact mais aussi la tension de surface du liquide. Cependant cette dernière sera compensée au-delà de la concentration micellaire critique (cmc) de l'additif.

En conclusion, il est admis que l'augmentation de la porosité, de la taille des particules ainsi que la diminution de l'angle de contact améliorent l'étape de mouillage des agrégats ou agglomérats.

Les expériences de Schubert (Schubert H, 1993), montrent que si la taille des particules est supérieure à  $100 \mu\text{m}$  et leur densité supérieure à  $1,5 \text{ g/cm}^3$ , la pénétration des grains est spontanée. Le problème reste alors entier pour les fines particules.

### 1.1.3. Passage d'une interface par un lit de poudre - Angle de contact minimum.

En fonction des valeurs des tensions et énergies de surface du liquide et du solide, il pourra être favorable pour un système de développer deux interfaces (solide/liquide et liquide/vapeur),

plutôt que de laisser le solide sec : le liquide s'étale alors complètement sur le solide. Cette propriété se rencontre moins couramment que le mouillage partiel (il est en général défavorable d'un point de vue énergétique de remplacer une interface par deux) et concerne, pour un solide donné, des liquides d'assez faible tension de surface (c'est-à-dire qui développent de l'interface liquide/vapeur à moindre coût). Il existe donc des conditions limites aux passages spontanés d'une interface par un grain de poudre. Nous avons donc étudié le passage d'une interface par un grain de poudre, en mettant en évidence un angle de contact minimal.

Il existe un critère empirique, établi par Zisman (Zisman W.A., 1964), qui stipule qu'un matériau solide donné est caractérisé par une tension  $\gamma$ , dite **tension critique**, telle que tout liquide de tension superficielle inférieure à  $\gamma$  s'étalera complètement sur ce solide.

Sur la Figure I. 4 est représentée la pénétration d'une particule dans un liquide. Ces étapes sont similaires à celles citées pour la dispersion d'un grain unique.

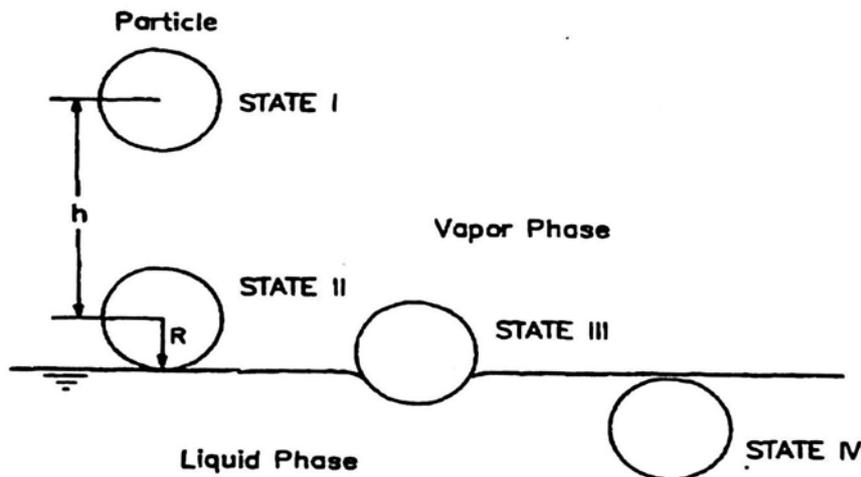


Figure I. 4 : Représentation schématique des 4 étapes de flottation d'une particule sphérique (Diao J. & Fuerstenau D.W., 1991)

- Etat 1 : La particule est larguée de la phase vapeur jusqu'au liquide d'une distance  $h$
- Etat 2 : La particule a atteint sa vitesse maximale et arrive à la surface du liquide avant le mouillage
- Etat 3 : Le liquide mouille la particule et dissipe son énergie cinétique, formation d'une ligne de mouillage à 3 phases
- Etat 4 : La particule est complètement mouillée et pénètre dans le liquide

On décrit les changements énergétiques suivants.

- $\Delta G_K$  est le changement en énergie cinétique de la particule qui tombe dans le liquide entre les états 1 et 2. Cette énergie est associée à la vitesse de chute de la particule.
- $\Delta G_P$  est le changement de l'énergie potentielle entre les états 2 et 3. Cette énergie est associée aux forces de gravité et de flottabilité.
- $\Delta G_I$  est le changement dans l'énergie interfaciale due à l'adhésion à l'immersion et à l'étalement. Elle est associée aux changements d'interface.

$$\begin{aligned}\Delta G_K &= -\frac{\pi}{6} D^3 (\rho_s - \rho_v) gh \\ \Delta G_P &= -\frac{\pi}{6} D^4 \left[ \rho_s - \frac{1}{2} (\rho_v + \rho_L) \right] g \\ \Delta G_I &= -\pi D^2 \gamma_{LV} \cos \theta\end{aligned}\quad (\text{I.17})$$

La différence d'enthalpie libre de ce changement énergétique total est  $\Delta G_T = \Delta G_K + \Delta G_P + \Delta G_I$  avec  $\Delta G_I = \Delta G_{adh} + \Delta G_{imm} + \Delta G_{spr} \propto \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ . Comme cela a précédemment été mis en évidence, le seul passage de l'interface peut être résumé à la transformation d'une interface solide/liquide en une interface solide / vapeur.

La Figure I. 5 représente un schéma d'une particule sphérique résidant à l'interface liquide vapeur. (Etat 3 de la flottation)

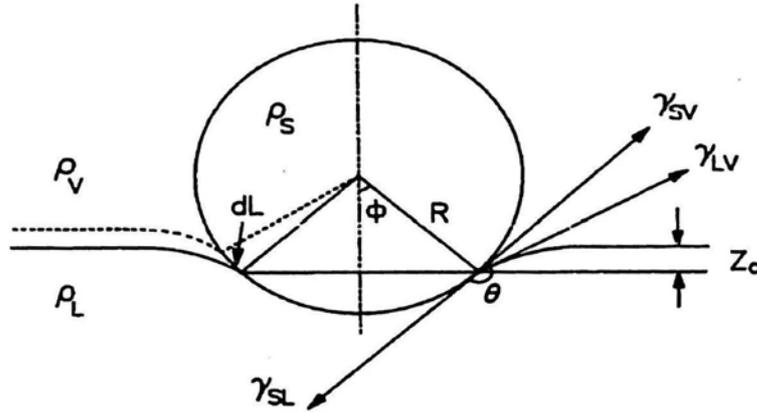


Figure I. 5 : Représentation d'une particule sphérique à l'interface liquide / vapeur (Diao J. & Fuerstenau D.W., 1991)

Si on considère un petit changement dans la surface mouillée,  $dA$ , la différence énergétique de l'énergie libre totale est  $d\Delta G_T$  qui est la somme des dérivées des différentes énergies (Diao J. & Fuerstenau D.W., 1991) :

$$d\Delta G_T = d\Delta G_K + d\Delta G_P + d\Delta G_I \quad (\text{I.18})$$

On considère que  $d\Delta G_k$ , est négligeable comparée aux 2 autres termes et de plus, lorsque la particule rentre en contact avec la surface du liquide, son énergie cinétique est entièrement dissipée. Et donc  $d\Delta G_k=0$ .

En utilisant les relations élémentaires de trigonométrie,  $d\Delta G_p$  peut s'écrire :

$$d\Delta G_p = -\frac{\pi}{6} D^3 \left[ (\rho_s - \rho_v) - \frac{1}{4} (1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi) (\rho_L - \rho_v) \right] g \sin \phi^* dL \quad (I.19)$$

$$+ D \sin^2 \phi Z_0 (\rho_L - \rho_v) g^* dL$$

Cette équation est valable entre  $0 \leq \phi \leq \pi$ ,  $\phi$  est l'angle complémentaire au point de rencontre des 3 phases,  $dL$  est la longueur de l'arc,  $Z_0$  est la hauteur entre la ligne de contact des 3 phases et la surface horizontale de liquide.

Quand la taille des particules est inférieure à 600  $\mu\text{m}$ , le terme de pression hydrostatique est négligeable, c'est-à-dire,  $D \sin^2 \phi Z_0 (\rho_L - \rho_v) g^* dL$  est négligeable comparé aux 2 autres termes.

$$d\Delta G_p = -\frac{\pi}{6} D^3 \left[ (\rho_s - \rho_v) - \frac{1}{4} (1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi) (\rho_L - \rho_v) \right] g \sin \phi^* dL \quad (I.20)$$

Si on néglige l'influence du ménisque sur le changement de surface, on a :

$$d\Delta G_I = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dA - \gamma_{LV} \cos \phi dA \quad (I.21)$$

En substituant avec l'équation de Young et la relation trigonométrique  $dA = \pi D \sin \phi dL$  dans l'équation précédente, on a :

$$d\Delta G_I = -\pi D \sin \phi \gamma_{LV} (\cos \theta + \cos \phi) dL \quad (I.22)$$

Le changement énergétique total associé au mouillage de la surface  $dA$  est donc :

$$d\Delta G_T = -\pi D \sin \phi \gamma_{LV} (\cos \theta + \cos \phi) dL$$

$$- \frac{\pi}{6} D^3 \left[ (\rho_s - \rho_v) - \frac{1}{4} (1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi) (\rho_L - \rho_v) \right] g \sin \phi^* dL \quad (I.23)$$

En divisant cette relation par  $dA$  et  $\gamma_{LV}$ , on obtient l'équation adimensionnée du changement énergétique :

$$d\Delta G_T^* = -(\cos \theta + \cos \phi) - \frac{D^2 g}{6 \gamma_{LV}} \left[ (\rho_s - \rho_v) - \frac{1}{4} (1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi) (\rho_L - \rho_v) \right] \quad (I.24)$$

Ceci est l'équation générale pour calculer le changement énergétique associé aux différents états de la particule à l'interface liquide vapeur. Quand  $d\Delta G_T^* > 0$ , les particules restent à la

surface du liquide. Quand  $d\Delta G^*_T < 0$  les particules sont immergées dans la phase liquide. A l'équilibre,  $d\Delta G^*_T = 0$ , donc :

$$(\cos \theta + \cos \phi) + \frac{D^2 g}{6\gamma_{LV}} \left[ (\rho_S - \rho_V) - \frac{1}{4} (1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi) (\rho_L - \rho_V) \right] = 0 \quad (\text{I.25})$$

La position de l'angle d'équilibre  $\phi_c$  peut être calculée.

L'angle de contact minimum  $\theta_{\min}$  qui supporte une particule sphérique en flottation existera lorsque l'angle d'équilibre sera nul. Il peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\cos \theta_{\min} = 1 - \frac{D^2}{6\gamma_{LV}} g (\rho_S - \rho_L) \quad (\text{I.26})$$

Donc pour des valeurs données de diamètre, tension de surface du liquide, densité, une particule avec un angle de contact inférieur à  $\theta_{\min}$  sera engouffrée dans la phase liquide.

Si on considère que D est la longueur du côté du cube, l'angle de contact minimum qui supporte la particule peut être calculé à partir de l'équation :

$$\sin \theta_{\min} = \frac{D^2 (\rho_S - \rho_L) g}{4\gamma_{LV}} \quad (\text{I.27})$$

Au regard de ces deux équations, on constate que la différence de masse volumique entre le solide et le liquide favorise l'immersion des particules. Lorsque les particules seront de diamètre de l'ordre du micron, pour que le passage de l'interface soit spontané, il faudra que l'angle de contact soit parfaitement mouillant.

#### 1.1.4. Conclusion

Dans cette approche statique de la dispersion des matériaux pulvérulents, il a été mis en évidence que les phénomènes contrôlant l'immersion et la pénétration de poudres de faible diamètre étaient les changements énergétiques induit par les substitutions de phases. En effet, le diamètre de particules, leur surface spécifique, leur densité, et particulièrement, l'énergie de surface du solide ainsi que l'angle de mouillage pourront constituer des barrières à la dispersion. Pour cette raison, ils seront l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

## 1.2. STABILITE DES DISPERSIONS - APPROCHE DYNAMIQUE

Lors du procédé de dispersion d'une poudre dans un liquide, ce dernier est généralement soumis à une agitation. Au-delà de la facilité d'immersion qu'elle va induire, la vitesse à laquelle le liquide est soumis empêchera la déposition des particules dans le fond de la cuve du réacteur.

### 1.2.1. Vitesse de mise en dispersion

Une dernière étape est importante dans la dispersion des poudres. Elle concerne leur stabilité. La sédimentation des particules dans un liquide newtonien non soumis à l'agitation est régie par l'équation de Stokes. Pour une particule, la vitesse de chute s'exprime par l'équation suivante :

$$v = \frac{(\rho_g - \rho_l)gd^2}{18\eta_L} \quad (\text{I.28})$$

$\rho_g$  : masse volumique du grain  
 $\rho_l$  : masse volumique du liquide  
 $g$  : force de gravité

$d$  : diamètre des grains  
 $\eta_L$  : viscosité du liquide

Cette vitesse de chute doit obligatoirement être contrée.

Pour amener une particule à quitter la surface du liquide ou le fond d'une cuve agitée, il faut atteindre un niveau de turbulence suffisant. Lorsque quelques particules sont décollées, la deuxième étape, obtenue en augmentant la turbulence, est l'absence de stagnation de particules au fond ou à la surface. Enfin, par un nouvel accroissement de la turbulence, on cherche à obtenir une distribution homogène des particules dans le volume.

#### 1.2.1.1. Vitesse de décollage d'une particule du fond

Dans la majorité des cas, les solides sont plus denses que les liquides. Pour que le décollage du fond puisse se faire, l'énergie cinétique due au mouvement turbulent doit être du même ordre de grandeur au fond de la cuve que l'énergie potentielle des forces de gravité.

$$\rho_L \frac{v'_{\min}}{2} = d_p g |\rho_p - \rho_L| \quad (\text{I.29})$$

Pour approcher la vitesse minimale de décollage,  $v'_{\min}$  en fond de cuve, assimilée à une région de moyenne turbulence, Mersmann (Mersmann A. *et al.*, 1998) proposent :

$$v'_{\min} / (\pi ND) 0,088 N_p^{7/18} (D/T)^{3/2} \quad (\text{I.30})$$

N : fréquence de rotation  
D : diamètre de l'agitateur

T : diamètre de l'agitateur  
N<sub>p</sub> : nombre de puissance

Une combinaison des deux relations précédentes donne la vitesse minimale d'agitation pour qu'une particule soit décollée du fond de la cuve :

$$N_{\min} = \frac{5,1}{N_p^{7/18}} \left( \frac{T}{D} \right)^{3/2} \left( \frac{d_p g |\rho_p - \rho_L|}{D^2 \rho_L} \right)^{1/2} \quad (\text{I.31})$$

### 1.2.1.2. Vitesse minimale de mise en suspension complète

Deux cas seront distingués : dans un premier temps, nous verrons le cas de solides de densités supérieures à celles des liquides et ensuite la cas de solides plus légers que le fluide.

#### 1.2.1.2.1. Corrélation de Zwietering

Une suspension est complète lorsqu'aucune particule ne reste au fond de la cuve ou à la surface du liquide. Pour cela il suffit que toutes les particules et donc les plus lourdes soient décollées. Il faut aussi que la puissance en suspension soit suffisante pour éviter leur redéposition. Pour autant, la densité de la suspension restera distribuée dans le volume de l'installation, en particulier selon l'altitude dans la cuve agitée. La première corrélation pour la vitesse minimale de mise en suspension est celle de Zwietering (Zwietering Th.N., 1958). Elle est définie selon l'équation suivante (Trambouze P.):

$$N_{Rm} = \Psi \left( \frac{D_T}{D_A} \right)^\alpha \frac{g^{0,45} (\rho_p - \rho_L)^{0,45} \mu_L^{0,1} d_p^{0,2} (W_s)^{0,13}}{D_A^{0,85} \rho_L^{0,55}} \quad (\text{I.32})$$

N<sub>Rm</sub> : vitesse de rotation de l'agitateur  
W<sub>s</sub> est le rapport entre le poids du solide et celui du liquide en pourcent.  
Ψ et α dépendent des caractéristiques du mobile d'agitation.  
D<sub>A</sub> : diamètre du réacteur

D<sub>T</sub> : diamètre de l'agitateur  
ρ<sub>i</sub> : masse volumique du liquide  
μ<sub>i</sub> : viscosité du liquide  
d<sub>p</sub> : diamètre des particules

Zwietering utilise les valeurs de 1,5 pour Ψ et 1,4 pour α.

Cette vitesse d'agitation constituera pour notre étude la borne inférieure de la vitesse d'agitation car il sera obligatoire de se placer à des vitesses d'agitation supérieures à celle ci pour s'assurer qu'aucune particule ne reste dans le fond de la cuve.

#### 1.2.1.2.2. Nombre de Froude Critique

Le mélange en suspension de solides potentiellement flottants mais mouillables peut être considéré de manière symétrique à celui des solides ayant une tendance à sédimenter. Cependant, Joosten, (Joosten G.E.H. *et al.*, 1977) on établi une corrélation empirique entre un nombre de Froude minimum et les caractéristiques géométriques du mélangeur, valable pour une large gamme de réacteurs.

Kneule et Weinspach proposent une autre méthode avec le nombre de Froude critique pour accéder à la vitesse minimale de l'agitateur.

$$(Fr)_{\min} = \frac{ND^2}{g} = 0,036 \left( \frac{D}{T} \right)^{3,65} \left( \frac{|\rho_p - \rho_L|}{\rho_L} \right)^{0,42} \quad (\text{I.33})$$

### ***1.2.1.3. Vitesse de suspension homogène***

L'homogénéité complète de la phase solide dispersée constitue une asymptote. En pratique, une suspension avec un nombre d'Archimède supérieur 10 n'atteindra jamais l'homogénéité complète. Le nombre d'Archimède établit le rapport entre les forces de gravité et les forces résultant de la chute ou de l'ascension de la particule.

$$Ar = \frac{d_p^3 g |\rho_p - \rho_L|}{\rho_L \eta^2} \quad (\text{I.34})$$

Comme nous le verrons, dans notre cas, les diamètres de particule étant très faibles, ce nombre sera toujours inférieur à 10.

Pour notre étude il sera nécessaire de toujours se placer au dessus de ces vitesses minimales pour qu'aucune particule ne reste dans le fond de la cuve. Pour des tailles submicroniques, d'autres forces permettent d'obtenir une suspension stable comme nous allons le décrire ci-dessous.

## **1.2.2. Instabilité des dispersions**

### ***1.2.2.1. Attraction entre les particules***

Lorsque l'on s'intéresse aux suspensions colloïdales, particules de taille nanométrique, la séparation de phase est un phénomène commun qui résulte de l'instabilité induite par les changements de la balance des forces attractives et répulsives entre les particules. Des effets tels que la contribution entropique, la réduction des interactions, la cristallisation ou le simple mouvement brownien peuvent entraîner la séparation de phase et la formation d'agglomérats (Liang W. & Kendall K., 1998).

Une dispersion est considérée comme étant stable si le nombre de particules totales reste constant avec le temps. Une fois que les particules ont été mouillées et que les agrégats ont été cassés, la dispersion dans le milieu liquide est obtenue. Le problème qui demeure est la tendance naturelle, résultant du mouvement brownien, qu'ont les particules à réduire leur nombre avec le temps à cause des collisions (Kendall K. & Stainton C., 2001). Des forces attractives existent entre les particules et ces forces augmentent lorsque les particules s'approchent les unes des autres. La réduction du nombre de particules est appelé floculation. (Parfitt G.D., 1981). La fréquence de ces collisions est déterminée par la concentration, les propriétés physiques des particules, la viscosité du milieu et la température.

Les trois types d'interactions majeurs dans l'approche des particules colloïdales sont les forces d'attraction de London - van der Waals, les forces de coulomb (attractives ou répulsives) associées à la charge des particules (couche de Stern), les forces répulsives résultant de la solvatation et l'adsorption (Russel W.B. *et al.*, 1989).

Quand on analyse la tendance de particules à s'agglomérer, on calcule l'énergie d'attraction moléculaire. Certaines poudres telles que le dioxyde de titane seront très sujettes à la réagglomération (ou précipitation). Leur stabilité sera très largement fonction du pH et d'autres paramètres particuliers.

Si les particules mises en dispersion présentent une taille comprise entre 1 nm et 1 µm, elles seront soumises aux phénomènes cités ci-dessus. Si on choisit des particules de diamètre suffisant, on s'affranchit des notions présentes dans l'étude des suspensions colloïdales.

### ***1.2.2.2. Dissolution***

Très souvent, on s'intéresse à la dispersion mais aussi à la dissolution. Les modèles de dissolution font apparaître d'autres notions telles que la diffusion à travers une couche mince. (Coefficient de diffusion et surtout solubilité).

Pour s'affranchir de ces notions et s'intéresser uniquement à la dispersion, le choix a été fait d'étudier uniquement des poudres insolubles dans le milieu dispersant et de diamètre supérieur à 1µm.

## ***1.3. MESURE DE DISPERSION***

Le suivi cinétique d'une opération mettant en jeu des phénomènes physico-chimiques exige la quantification instantanée d'un paramètre adapté : on peut en effet s'intéresser à la concentration en particules, à leur diamètre, à la viscosité de la solution ou suspension...

Plusieurs techniques peuvent donc être utilisées, ci-dessous quelques exemples, non exhaustifs qui sont utilisés davantage pour l'étude de la dissolution concourante à la dispersion.

### 1.3.1. Les dosages

Les techniques de dosage sont davantage utilisées pour l'étude de la dissolution de particules que pour l'étude de la dispersion. Ce sont en général des méthodes qui nécessitent des prélèvements (batch). Barrasi (Barresi A. & Baldi G., 1987) mesure la concentration en particules en effectuant des prélèvements en différents points d'un réacteur contenant la suspension agitée, afin d'établir des zones où la dissolution est plus rapide.

Utilisées pour les suspensions de concentration faible, les spectrométries ultraviolettes et infrarouges sont d'utilisation très courante. Souvent des prélèvements sont effectués (Betageri G.V. & Makarla K.R, 1995; Guyot M. *et al.*, 1995; Lheritier J. *et al.*, 1995) mais quelquefois l'analyse se fait en continu car l'échantillon est pompé en continu via le spectrophotomètre.

### 1.3.2. La turbidimétrie

La turbidité est due à la présence de matières en suspension finement dispersées ou à l'état colloïdal. C'est un phénomène optique consistant essentiellement en une absorption combinée avec une diffusion de la lumière éclairant un volume de liquide. Pour la mesurer, l'effet tyndall (diffraction de la lumière par des particules en suspension), sera utilisé si elle est faible, alors que pour de fortes turbidités, on utilise l'opacimétrie.

Très utilisée pour caractériser les procédés de cristallisation (Herri, 1998), elle permet l'étude des paramètres inhibiteurs et l'analyse de la taille des particules en suspension ((Crawley G. *et al.*, 1997)), elle permet également de suivre en-ligne la concentration d'une solution et le diamètre moyen des particules pour des suspensions très diverses ( PVC, protéine, KC, sand) ((Raphael M. & Rohani S., 1996)).

### 1.3.3. Les méthodes de microscopie et de colorimétrie

Coran (Coran A Y., 1992) résume le problème des cinétiques de dispersion du noir de carbone dans le caoutchouc en l'expression d'une concentration en agglomérats de noir de carbone non dispersés en fonction de la durée du mélange. Il utilise des microphotographies étalons (faites avec un microscope biologique) et les degrés de dispersion sont estimés par une appréciation visuelle.

Pour étudier la dispersion de pigments dans une poudre, Kunaver, (Kunaver M. *et al.*, 2003), utilise la Microscopie Electronique à Balayage. Cette technique permet d'accéder au diamètre moyen des particules mais aussi leur distribution granulométrique. Les pigments sont

préalablement fixés dans le film avec de l'oxygène à l'état de plasma. Ensuite, une étude colorimétrique est faite en utilisant le repère  $L^*a^*b$ . Ainsi il est aisé de connaître le degré de dispersion des pigments dans les films.

### **1.3.4. La rhéologie**

La rhéologie peut être un moyen assez simple d'évaluer la dissolution ou la dispersion de poudres dans un milieu liquide. Les cinétiques de dissolution des polymères en poudres solubles (Kravtchenko T.P. *et al.*, 1999) sont effectuées en utilisant un viscosimètre rotationnel. La mesure du couple correspond à une quantité de pectine dissoute. Ces auteurs ont ainsi établi un modèle de cinétique de dissolution. De la même façon, (Klein Larsen C. *et al.*, 2003) détermine des cinétiques d'hydratation et de dissolution de poudres d'alginate dans l'eau. Chaque valeur de contrainte correspond à une quantité dissoute. Il existe une relation linéaire entre le logarithme de la contrainte et la quantité dissoute d'alginate.

### **1.3.5. La sédimentation**

Très souvent la dispersion des particules est analysée en termes de sédimentation. Dans ces cas là, on s'intéresse davantage à la stabilité de la suspension de particules. Ces études sont en général effectuées sur des particules de faibles diamètres. Les vitesses de chutes de particules sont déterminées avec la loi de Stokes (Ren J. *et al.*, 2001) et corrélées aux données de sédimentation effectuées avec une balance électronique qui mesure le changement de masse des particules qui ont sédimenté. (Ren J. *et al.*, 2003)

### **1.3.6. La spectrophotométrie infrarouge**

Le Lasentec ®, spectrophotomètre basé sur la technologie infrarouge à transformée de Fourier utilisant l'IR moyen, fournit des données qui reflètent les changements des états chimiques (concentration) et physiques (diamètre des particules). L'analyse s'effectue en temps réel puisque la sonde plonge dans le réacteur. Cette technique a été créée pour l'analyse de réactions et le suivi de procédés in situ, en temps réel.

### **1.3.7. Mesure de la lumière rétrodiffusée**

Anjorin (Anjorin V.A.O. *et al.*, 2003) étudie la dispersion d'une poudre à travers un tuyau grâce à un doppler particule anémomètre (PDPA). Un laser éclaire les particules et la lumière est ensuite rétrodiffusée par les particules à un détecteur. Cette technique mesure le diamètre

et la vitesse des particules en fonction d'une intensité lumineuse. Un logiciel convertit l'intensité du signal en une concentration massique de particules ainsi qu'en flux de particules.

Caron (Caron P. *et al.*, 1996) utilise, pour étudier les dispersions solide / liquide, le principe de photosédimentation. Un photosédimentomètre mesure l'atténuation de la lumière engendrée par les particules. L'atténuation va dépendre de la concentration des particules ainsi que de leur taille.

Pour étudier l'évolution de la concentration de particules solides au cours de la variation de débit d'une rivière, un capteur à fibre optique a été mis au point par Laurence Bergounoux à l'IUSTI, Polytech' Marseille (Bergounoux L. *et al.*, 1998; Bergounoux L. *et al.*, 1999).

Il est constitué d'une fibre optique centrale, destinée à l'émission de la lumière et de deux couronnes concentriques de fibres optiques (Figure I. 6) réceptrices, organisées en arrangement compact et concentrique.

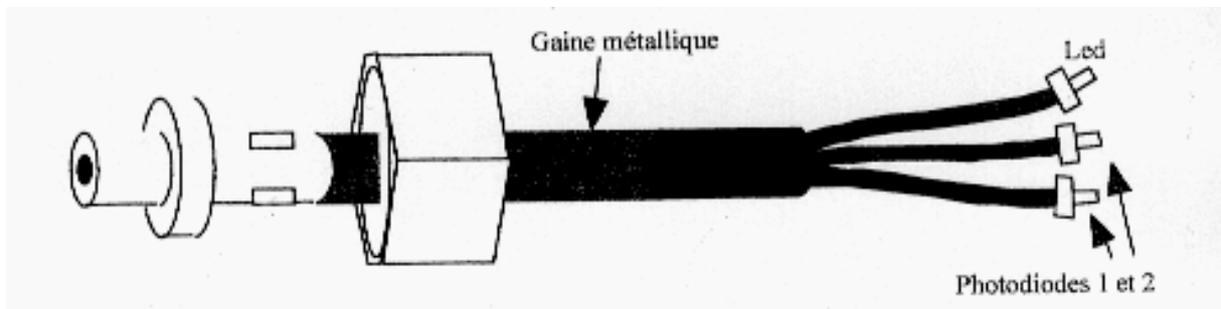


Figure I. 6: Dessin du capteur à fibre optique

La fibre centrale émet de la lumière provenant d'une diode électro lumineuse, de longueur d'onde 640 nm. Cette DEL est donc reliée à la fibre optique qui présente un diamètre de 750  $\mu$ m et un angle d'ouverture de 21°. La lumière émise est rétrodiffusée par les particules en suspension et ensuite reçue par les deux couronnes de fibres réceptrices, disposées à des distance  $X_1 = 790$  mm et  $X_2 = 1580$  mm, comme décrit sur la Figure I. 7.

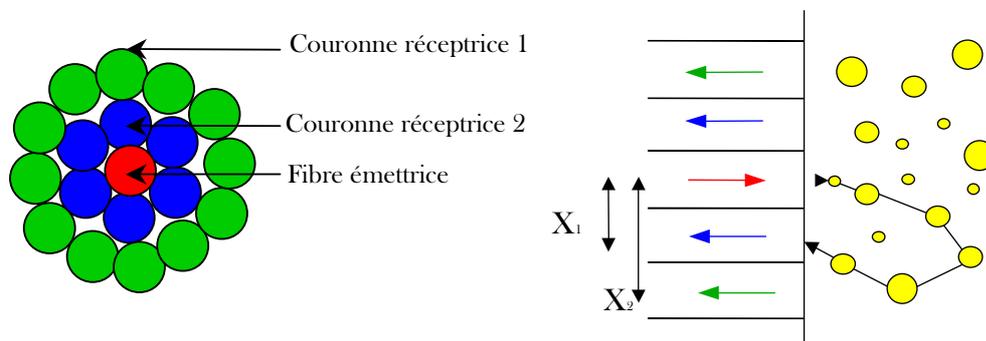


Figure I. 7: Principe de fonctionnement du capteur

Chaque couronne de fibres réceptrices est reliée à une photodiode, et l'intensité lumineuse collectée est fonction de (Bellino I *et al.*, 2001):

- La concentration des particules en suspension
- La distance  $x$  entre la fibre émettrice et la fibre réceptrice
- La distribution granulométrique des particules
- L'indice de réfraction par rapport au milieu
- La longueur d'onde du faisceau incident dans le milieu dispersif.

Cette technique de mesure est applicable au suivi de la dispersion des poudres. Elle a déjà été utilisée pour cette application lors de la thèse de T. Vu (Vu T.O., 2002) portant sur l'étude de la dispersion du cacao.

### ***1.4. CONCLUSION***

La bibliographie sur la dispersion des poudres dans les liquides n'est pas abondante. Dans la première partie de ce chapitre, l'importance des phénomènes interfaciaux a été largement mise en évidence puisqu'il a été établi que l'énergie nécessaire au mouillage et donc à la dispersion était directement en relation avec la différence entre l'énergie interfaciale solide/liquide et l'énergie de surface du solide. Un angle de contact minimum permettant le passage de l'interface a été mis en évidence.

Nous avons aussi montré la nécessité de se placer à une vitesse d'agitation minimale au dessus de laquelle toutes les particules sont en suspension et ainsi contre la sédimentation ou la flottation. Des méthodes d'analyse permettant le suivi cinétique de la dispersion et de la dissolution ont été décrites.

L'étude va maintenant se porter sur les propriétés physico-chimiques.

## **2. PHYSICO-CHIMIE DE L'INTERFACE SOLIDE / LIQUIDE**

Les propriétés physico-chimiques de surface, les interactions entre surfaces de nature physiques ou chimiques différentes sont essentielles dans de nombreuses applications industrielles, telles que l'adhésion, l'enrobage, l'imprimerie... Elles ont des influences sur la vie quotidienne, particulièrement en biologie et en chimie et donc en pharmaceutique et agroalimentaire. La plupart des procédés comme la floculation, la filtration et bien sûr la dispersion dépendent des interactions solides / liquides. Ces interactions sont principalement contrôlées par les tensions interfaciales entre les deux phases. Ces phases vont dicter le type d'interaction. La caractérisation des propriétés de surface et surtout des composantes de l'énergie de surface du solide est reconnue comme étant la clef de la compréhension des mécanismes de phénomènes interfaciaux.

L'introduction d'une poudre dans un liquide induit des changements d'interface au niveau de la phase solide, lorsqu'elle passe de la phase vapeur à la phase liquide comme nous venons de la mettre en évidence. Pour améliorer cette compréhension, l'étude de ces mécanismes doit être détaillée.

De plus, malgré de nombreuses études sur la mouillabilité des solides divisés, cette notion reste encore théorique. Et comme nous le verrons, elles intègrent encore souvent des modèles bien connus. La quantification des énergies de surfaces des poudres est souvent soumise à de nombreuses hypothèses et approximations.

L'objectif de cette partie est de définir, dans un premier temps, les propriétés de surface des solides et des liquides ainsi que l'interaction solide / liquide plus communément appelée mouillabilité. Ensuite, seront décrits les moyens expérimentaux mis en œuvre pour qualifier et quantifier ces aspects.

## 2.1. TENSION DE SURFACE DES LIQUIDES

Une des propriétés fondamentales des liquides est leur tendance spontanée à se contracter pour présenter la surface la plus petite possible. Ils atteignent ainsi un état d'énergie libre minimale. Au sein d'un liquide, une molécule est entourée d'autres molécules de liquide tandis qu'à la surface du liquide (interface liquide / vapeur), elle est en contact avec l'air et donc avec une quantité moindre de molécules de liquide. Une molécule en surface présente donc une énergie potentielle plus faible qu'une molécule au sein d'un liquide, comme cela est schématisé sur la Figure I. 8.

Pour amener une molécule en surface, il faut fournir un travail pour séparer les molécules qui sont liées les unes aux autres par des forces de cohésion. La grandeur utilisée pour caractériser ce travail est la tension de surface. Elle est notée  $\gamma_{lv}$  et s'exprime en  $N.m^{-1}$  ou  $J.m^{-2}$ .

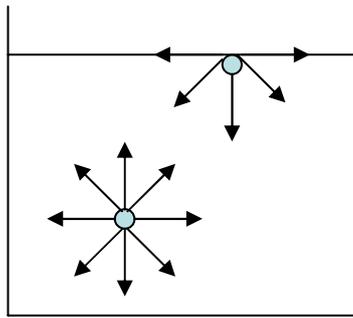


Figure I. 8 : Représentation schématique de la tension de surface d'un liquide

La tension de surface d'un liquide peut être facilement mise en évidence de la façon suivante (Eustathopoulos N. *et al.*) :

Soit une lame mince d'eau savonneuse fixée sur un cadre rigide, dont un côté est mobile. Cette expérience (Figure I. 9) met en évidence une force  $f$  de tension parallèlement à la surface et résistant à l'allongement ( $dx$ ).

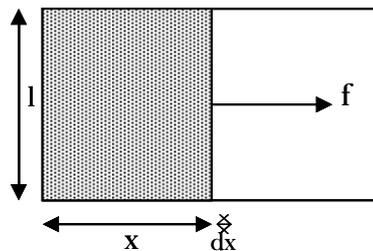


Figure I. 9 : lame mince d'eau savonneuse sur un cadre

Le travail ( $dW$ ) à fournir pour déplacer le côté mobile d'une distance ( $dx$ ) est

$$dW = 2\gamma_{LV} * l * dx \quad (I.35)$$

Deux techniques sont utilisées pour déterminer la tension de surface d'un liquide, l'ascension capillaire et la lame de Wilhelmy.

### 2.1.1. Ascension capillaire

On place un capillaire de rayon  $r$  connu dans un liquide de masse volumique connue  $\rho$ . Sous l'effet de la pression atmosphérique, le liquide présente un ménisque concave (monte dans le tube) s'il est mouillant (angle de contact  $\theta < 90^\circ$ ) (Figure I. 10) ou convexe (dépression capillaire) s'il est non mouillant ( $\theta > 90^\circ$ ).

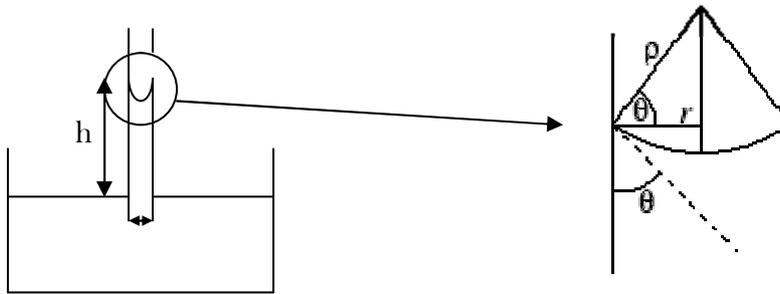


Figure I. 10 : Principe de l'ascension capillaire (liquide mouillant)

Il existe un équilibre entre la pression hydrostatique de la colonne de liquide  $\rho gh$  et la pression capillaire  $\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}$ , tel que  $\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} = \rho gh$ .

On en déduit que la tension superficielle du liquide est :

$$\gamma_{LV} = \frac{r \rho gh}{2 \cos \theta} \quad (I.36)$$

$r$  : rayon du capillaire

$\rho$  : masse volumique du liquide

$g$  : accélération gravitationnelle

$h$  : hauteur de liquide dans le capillaire

$\theta$  : angle de contact

Cette loi est connue sous le nom de loi de Jurin et cette méthode est intéressante dans le cas où  $\theta=0$ , car elle permet de se dispenser de la mesure de  $\theta$  et d'éliminer ainsi une source importante d'erreur.

### 2.1.2. lame de wilhelmy

L'expérience de la lame de Wilhelmy (Figure I. 11) consiste à déterminer la force nécessaire pour détacher un solide de la surface d'un liquide. Une lame de platine est suspendue au bras d'une balance et plongée dans le liquide. Le récipient contenant le liquide est abaissé et la force de traction est enregistrée jusqu'à l'arrachement. Quand le point de rupture du ménisque approche, la force de traction passe par un maximum.

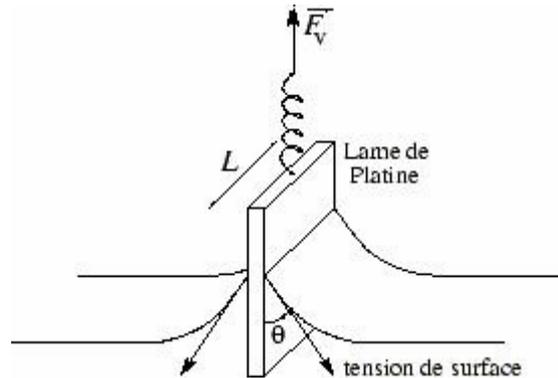


Figure I. 11 : Mesure de la tension de surface par la méthode de la lame de Wilhelmy

$\gamma_{LV}$  est telle que :

$$F_v = P' - P = S\gamma_{LV} \cos \theta \quad (I.37)$$

S le périmètre du solide

P le poids mesuré en l'absence de liquide

P' le poids au maximum de la courbe de traction

D'autres propriétés des liquides sont importantes à prendre en compte telles que la viscosité, la densité, la température... Elles ne feront pas l'objet d'une description approfondie dans ce chapitre.

Les propriétés de surface des liquides nous renvoient à des représentations immédiates comme une bulle d'eau savonneuse, une goutte de mercure... Par contre, pour les solides, il est assez difficile d'imager ces phénomènes.

## 2.2. ENERGIE DE SURFACE D'UN SOLIDE

Nous allons dans un premier temps définir l'énergie de surface d'un solide par le biais d'une approche macroscopique : travail d'adhésion et de cohésion. Ensuite nous décrirons les forces microscopiques à l'origine de ces travaux. Dans une seconde partie, travail d'adhésion et énergie de surface seront reliés avec l'aide de différents modèles.

## 2.2.1. Travail d'adhésion et de cohésion

### 2.2.1.1. Travail d'adhésion

Soient deux phases 1 et 2, et leur interface notée 12, on s'intéresse à l'opération de séparation de 1 et 2 telle qu'elle est illustrée ci-dessous (Figure I. 12) :

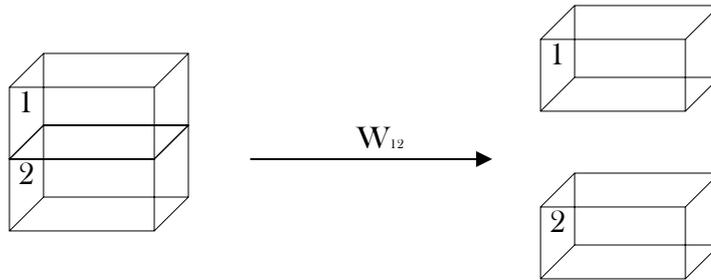


Figure I. 12 : Travail d'adhésion

Le travail de séparation de ces deux phases est exprimé par la relation :

$$W_{12} = -\frac{\Delta G_S}{A} \quad (\text{I.38})$$

$W_{12}$  est le travail d'adhésion défini comme la différence d'enthalpie libre par unité de surface. On le décrit aussi comme la différence énergétique entre l'état initial et l'état final de la séparation.

$$W_{12} = \gamma_{\text{initial}} - \gamma_{\text{final}} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2 \quad (\text{I.39})$$

Ce travail entre un solide et un liquide est défini par  $W_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} = -\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)$ . Ce résultat est identique à celui de la première partie de ce chapitre. Les indices SV, LV et SL correspondent respectivement aux interfaces solide/vapeur, liquide/vapeur et solide/liquide.

### 2.2.1.2. Travail de cohésion, Energie de surface d'un solide

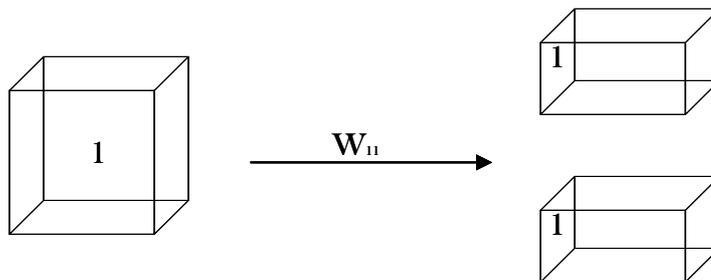


Figure I. 13 : Travail de cohésion

Si on considère une même phase 1, la création de deux interfaces de type 1 nécessite le travail  $W_{11} = 2\gamma_1$  pour créer une unité de surface.  $W_{11}$  est appelé travail de cohésion.

Pour un solide, ce travail est égal à deux fois l'énergie de surface du solide. Ainsi on définit l'énergie de surface d'un solide comme étant la moitié du travail de cohésion.

$$\gamma_s = \frac{W_c}{2} \quad (\text{I.40})$$

Cette notion d'énergie de clivage ne peut avoir de sens que pour des solides ayant une structure en feuillet. Pour les autres solides, cette notion reste purement théorique.

Cette énergie dépend directement des forces intermoléculaires.

### 2.2.1.3. Les forces intermoléculaires

Quel que soit l'état de la matière, il existe des forces intermoléculaires mises en évidence par van der Waals pour expliquer les différences observées entre le comportement d'un gaz réel et la loi des gaz parfaits. Ces forces, majoritairement électrostatiques, sont de type attractif à longue distance et répulsif à courte distance.

Les forces attractives sont de 3 types :

- **Forces de LONDON - Dispersives**

Ce sont les forces existant entre 2 dipôles induits. Ces interactions dispersives proviennent du fait que dans un composant électriquement neutre, un dipôle instantané est toujours probable et peut induire la polarisation des molécules voisines.

$$V = \frac{3\alpha^2 h\nu}{4(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (\text{I.41})$$

V : énergie potentielle

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ )

k : constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

T : température absolue (K)

r : distance entre les molécules (m)

h : constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$\nu$  : fréquence de fluctuation ( $\text{s}^{-1}$ )

$\alpha$  : polarisabilité ( $\text{C}^2.\text{m}^3\text{J}^{-1}$ )

- **Forces de KEESOM - Polaires**

Ce sont des interactions dipôle-dipôle. Quand 2 molécules ayant des moments dipolaires permanents s'orientent d'elles-mêmes pour s'attirer l'une par rapport à l'autre, il en résulte une énergie d'interaction.

$$V = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (\text{I.42})$$

$\mu_1$  et  $\mu_2$  les moments dipolaires (C.m)

- **Forces de DEBYE**

Ce sont des forces d'induction. En effet, quand une molécule neutre est soumise à un champ électrique (molécule avec un moment dipolaire permanent par exemple) ses charges s'orientent.

$$V = \frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (\text{I.43})$$

A ces 3 forces, une quatrième peut être ajoutée :

- **Les liaisons HYDROGENES**

Elles apparaissent quand un atome électronégatif A est relié à un atome d'hydrogène H par une liaison covalente et qu'un second atome électronégatif B est proche. Il se forme une liaison hydrogène : A-H...B

Les interactions de la matière étant dues à plusieurs types de forces, l'énergie de surface peut être décomposée en plusieurs termes (Fowkes F.M., 1968), (Fowkes F.M., 1964).

Ainsi :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^{ind} + \gamma^H + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (\text{I.44})$$

$\gamma^d$  : composante relative aux forces dispersives de LONDON

$\gamma^p$  : composante relative aux forces polaires de KEESOM

$\gamma^{ind}$  : composante relative aux forces DEBYE

$\gamma^H$  : composante relative aux liaisons hydrogènes

$\gamma^{ad}$  : composante relative aux interactions accepteurs donneurs d'électrons

$\gamma^e$  : composante relative aux interactions électrostatiques

On observe, dans la littérature, une tendance à séparer les forces intermoléculaires en forces apolaires et polaires. Etant donné que  $\gamma^{ind}$  et  $\gamma^H$  peuvent être négligées devant  $\gamma^d$  et  $\gamma^p$ , on peut écrire :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{I.45})$$

Il existe un nombre très important de théories qui relient le travail d'adhésion et l'énergie de surface des solides. Les plus pertinentes sont exposées dans le paragraphe suivant.

## 2.2.2. Relation entre le travail d'adhésion et les énergies de surface

### 2.2.2.1. Modèle de Fowkes

En général, dans les milieux macroscopiques condensés, les forces de van der Waals se réduisent aux forces de dispersion. Fowkes (Fowkes F.M., 1962) montre que les tensions superficielles sont une somme de composantes additives indépendantes et que les tensions interfaciales sont la somme des tensions s'exerçant sur chacune des deux phases à l'interface. Différentes expériences ont été menées par ces auteurs avec des hydrocarbures saturés, par exemple si l'on mesure l'énergie interfaciale entre de l'eau et un alcane, on constate que seule la composante dispersive de l'eau interviendra car l'alcane ne contient pas de composante polaire.

Donc, pour une interface donnée, si une des deux phases est apolaire, l'interaction entre les deux phases ne fait intervenir que les contributions apolaires des énergies de surface. La contribution aux tensions interfaciales des termes d'interaction entre les deux phases se traduit par la moyenne géométrique des composantes de la tension superficielle :

$$\gamma_{12}^d = \left( \sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d} \right)^2 = \gamma_1^d + \gamma_2^d - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (\text{I.46})$$

Ainsi, si seules des interactions dispersives sont présentes entre deux phases condensées (solide ou liquide) la tension interfaciale qui en résulte sera ( $\gamma_{12}^d$ ) donnée par l'équation (I.46). Cette énergie d'interaction plus connue sous le nom de Lifshitz -van der Waals, est souvent notée,  $\gamma^{LW}$  (dans ce manuscrit, nous utiliserons de façon préférentielle la notation  $\gamma^d$  et ne différencierons pas les composantes dispersives relatives aux forces de London et celles de Lifshitz - van der Waals).

Entre deux matériaux, dans le vide, ce changement énergétique est connu sous le nom d'équation de Dupré :

$$\Delta G_{12}^d = \gamma_{12}^d - \gamma_1^d - \gamma_2^d \quad (\text{I.47})$$

En substituant ceci dans l'équation précédente, on obtient :

$$\Delta G_{12}^d = -2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (\text{I.48})$$

Cette équation suggère que l'énergie d'interaction entre molécules ou entre les particules d'une phase 1 immergée dans une phase 2 est toujours attractive.

Si les deux phases sont identiques, on retrouve l'énergie de cohésion précédemment établie :  $\Delta G_{11}^d = -2\gamma_1^d$ .

### 2.2.2.2. Modèle de Owens et Wendt (Owens D.K. & Wendt R.C., 1969)

Ces auteurs étendent le modèle de Fowkes dans le cas de l'existence des forces dispersives et des forces liées aux ponts hydrogènes. La tension de surface est décomposée en  $\gamma^d$  et  $\gamma^h$  telle que  $\gamma = \gamma^d + \gamma^h$ , avec  $\gamma^h$  représentant la composante de la tension de surface due aux interactions polaires et aux liaisons hydrogène. Ils postulent ainsi :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \quad (\text{I.49})$$

Et donc :

$$W_{adh} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \quad (\text{I.50})$$

Dans les mêmes temps, Kaelble (Kaelble D.H., 1970) publie une équation très similaire en termes de composantes polaire et dispersive.

$$W_{adh} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{I.51})$$

En effet, en fonction des interactions prédominantes dans la matière condensée, ce seront les composantes relatives aux liaisons hydrogène ou polaire qui seront majoritaires.

### 2.2.2.3. Modèle de van Oss

Si l'existence des forces apolaires, autrement dit des forces de van der Walls, ne pose pas de question particulière, le débat portant sur la signification des forces polaires est complexe. Pour van Oss (van Oss C.J., 1993), le raisonnement à suivre pour les interactions polaires est exactement le même que pour les interactions apolaires. Cependant, l'utilisation d'un seul terme  $\gamma^p$  pour décrire la composante polaire de la tension superficielle est discutable. Il scinde en composants accepteur d'électrons et donneur d'électrons ( $\gamma^+$  et  $\gamma^-$ ) avec :  $\gamma_i^p = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-}$ . En effet, deux liquides, un acide et une base, ayant des composantes polaires et apolaires identiques, interagiraient avec la même force vis-à-vis d'un solide acide, ce qui ne peut pas être le cas (Gutmann V., 1979).

Ainsi selon van Oss et Fowkes, on obtient l'expression :

$$\Delta G_{12} = -2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} = -2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (\text{I.52})$$

Les paramètres donneurs et accepteurs d'électrons n'étant pas symétriques, ils ne peuvent pas être décrits comme une moyenne géométrique.

#### 2.2.2.4. Modèle de Wu

Une des premières tentatives historiques de détermination de la composante polaire de la tension superficielle a été effectuée par Wu (Wu S., 1973). Partant de la théorie de Fowkes, il postule que la contribution polaire de la tension interfaciale entre deux phases 1 et 2 est due aux interactions des composantes polaires de chaque phase. Il ne fait pas la distinction en composantes acide et base. Il définit donc l'énergie interfaciale comme :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{adh12}^d - W_{adh12}^p \quad (I.53)$$

De plus, la moyenne géométrique des composantes dispersives est abandonnée au profit d'une moyenne harmonique entre les composantes dispersives pour les contributions apolaires et entre les composantes polaires pour la contribution polaire de la tension interfaciale. En reprenant les équations des forces de van der Waals on trouve que :

$$W_{adh12}^d = 2 \frac{W_{coh1}^d W_{coh2}^d}{W_{coh1}^d + W_{coh2}^d} = 4 \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \quad \text{et} \quad W_{adh12}^p = 2 \frac{W_{coh1}^p W_{coh2}^p}{W_{coh1}^p + W_{coh2}^p} = 4 \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$$

En combinant ces équations, ceci peut être écrit de la façon suivante :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left( \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} + \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \right) \quad (I.54)$$

En fait, Wu utilise la moyenne harmonique de l'énergie de surface car, selon lui, il est préférable d'utiliser cette relation pour les modèles de faible énergie tels que l'eau, les liquides organiques, les polymères, les pigments...

L'utilisation de la moyenne harmonique est tout à fait justifiable, elle s'appuie tout comme la moyenne géométrique sur la sommation de potentiel de paire. Les valeurs de composantes dispersives calculées par l'équation de Fowkes ou de Wu sont d'ailleurs sensiblement identiques.

En combinant les équations de Fowkes (I.46) relatives à la composante dispersive de l'énergie de surface et ces résultats sur la composante polaire (I.54), il établit une moyenne géométrique harmonique :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left( \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \right) - 4 \left( \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (I.55)$$

Cette équation est préférable pour les systèmes de haute énergie tels que le mercure, le verre, les oxydes métalliques et le graphite.

### 2.2.2.5. Modèle de Neumann

Selon Neumann, la notion des tensions de surface additionnées ne décrit pas la réalité physique (Kwok D.Y. *et al.*, 1998).

En traçant  $\gamma_{LV}\cos\theta$  en fonction de  $\gamma_{LV}$ , ces auteurs mettent en évidence que les effets des forces intermoléculaires ne sont pas indépendants de l'angle de contact. Ils établissent une relation entre les termes  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LV}$  :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\gamma_{LV}\gamma_{SV}} e^{-\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2} \quad (\text{I.56})$$

La valeur de  $\beta = 0,0001247(\text{m}^2\text{mJ}^{-1})^2$  est trouvée expérimentalement en étudiant de nombreux systèmes solide/liquide.

En combinant cette relation avec l'équation de Young (I.60), on accède à l'angle de contact :

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} e^{-\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2}} \quad (\text{I.57})$$

Une autre équation a été mise au point par ces auteurs :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} \left(1 - \beta_1 (\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2\right) \quad (\text{I.58})$$

Avec  $\beta_1=0,0001057 (\text{m}^2\text{mJ}^{-1})^2$

Ces équations sont semblables à l'équation de Fowkes (mais pour les énergies et tensions de surface totales) à un facteur correctif près  $\sqrt{e^{-\beta(\gamma_{LV}-\gamma_{SV})^2}}$  ou  $(1 - \beta_1 (\gamma_{LV} - \gamma_{SV})^2)$ .

Ainsi on peut déterminer l'énergie de surface du solide. Cependant cette équation est valable essentiellement pour les solides de basses énergies tels que les polymères et lorsque la tension de surface du liquide et l'énergie de surface du solide sont proches.

### 2.2.2.6. Modèle de Good et Garifalco

Selon ces auteurs, (Good R.J. & Garifalco L.A., 1960), l'énergie interfaciale entre deux phases doit s'écrire :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (\text{I.59})$$

avec  $\phi = 4 \frac{V_1 V_2}{(V_1^{1/2} + V_2^{1/2})^2}$ ,  $V_1$  et  $V_2$  étant les volumes molaires. Lorsque les deux phases ne

sont pas différentes ( $\phi=1$ ), on retrouve les équations de Fowkes.

Il existe donc de nombreux modèles reliant une donnée macroscopique (le travail d'adhésion) à l'énergie de surface d'un solide. Certains ne sont pas cités car non utilisés dans la suite du manuscrit. Toutes les équations que nous venons de mentionner sont applicables aux phases condensées. Nous allons maintenant nous intéresser au cas plus particulier des interfaces solide / liquide et au mouillage.

### 2.3. LA MOUILLABILITE / ANGLE DE CONTACT

Il faut premièrement expliquer les phénomènes émergeant au point de rencontre de trois phases : solide / liquide / vapeur. Ces notions sont cependant à prendre en compte avec précaution car elles ne prennent pas en compte la « pression d'équilibre d'étalement ». Cette pression est souvent négligeable lorsque l'énergie de surface des solides est faible. Ensuite il faudra s'attacher à décrire les paramètres à prendre en compte lorsque les solides sont des poudres.

#### 2.3.1. Définition

La tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface solide est estimée par l'angle de contact entre le solide et le liquide. L'angle est défini par la tangente à la goutte de liquide au point de rencontre des 3 phases : gaz, liquide et solide (Figure I. 14).

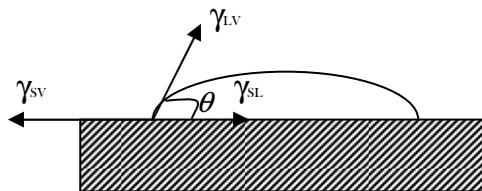


Figure I. 14 : État d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide

L'angle de contact  $\theta$ , résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide/liquide ( $\gamma_{SL}$ ), liquide/vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) et solide/vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) ; ces grandeurs sont liées entre elles par la relation que Young a établie en 1805 :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{I.60})$$

Comme nous l'avons déjà noté, l'énergie interfaciale engendre une tendance spontanée pour le liquide à présenter une surface minimale. Ainsi lorsqu'un liquide est non mouillant, il prendra une forme sphérique.

On distingue différents types de mouillage :

- le liquide s'étale spontanément et le mouillage est parfait :  $\theta = 0$  ;
- le mouillage est correct :  $0 < \theta < 90^\circ$  ;
- le mouillage est médiocre :  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  ;
- il n'y a pas de mouillage :  $\theta = 180^\circ$ .

En combinant la relation du travail d'adhésion (équation de Dupré) avec celle de Young, on obtient l'équation de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{W_{SL}}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (\text{I.61})$$

Cette relation montre que le mouillage résulte de la compétition entre, d'une part, la cohésion traduite par la tension superficielle  $\gamma_V$  et, d'autre part, l'attraction des atomes du liquide par ceux du solide, exprimée par l'énergie d'adhésion solide/liquide  $W_{SL}$ .

Mais cette équation est développée pour une surface solide idéale, lisse, chimiquement homogène, rigide, non réactive.

### 2.3.2. Pression d'équilibre d'étalement

Dans toutes les équations précédentes, on a considéré que l'énergie de surface du solide est assimilée à l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur ambiante. Par exemple cela nous permet de considérer que dans l'équation de Young,  $\gamma_s = \gamma_{sv}$ . Or cela n'est pas toujours le cas. L'énergie de surface d'un solide peut largement être influencée si des molécules de vapeur sont adsorbées à sa surface. Lorsque le solide est en équilibre avec la vapeur de liquide, la diminution de l'énergie libre de surface du solide, due à l'adsorption de vapeur est déterminée comme étant la pression d'équilibre d'étalement  $\pi_e$ . L'équation de Young est ainsi modifiée et devient :

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} + \pi_e \quad (\text{I.62})$$

On peut aussi redéfinir le travail d'adhésion :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (\text{I.63})$$

Lorsque la tension de surface d'un liquide est inférieure à l'énergie de la surface exposée, alors le liquide mouille parfaitement la poudre et l'angle de contact est nul. Dans ce cas l'équation de Young peut être simplifiée :

$$W_{SL} = 2\gamma_{LV} + \pi_e \quad (\text{I.64})$$

La tension de surface est facilement quantifiable comme cela a été montré ci-dessus. Il faut calculer  $\pi_e$  et le travail d'adhésion. Ensuite l'énergie de surface du solide  $\gamma_s$  peut être déterminée en utilisant la relation semi empirique proposée par Fowkes (Fowkes F.M. *et al.*, 1980) :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \quad (\text{I.65})$$

Dans le cas d'un agent mouillant non polaire (un alcane par exemple)  $W_{SL}$  est fonction seulement des composantes dispersives. La pression d'équilibre  $\pi_e$  est définie comme le changement d'ensemble de l'énergie de surface dû à l'adsorption de vapeur en surface (Good R.J., 1993).  $\pi_e$  est un terme positif ou nul.

Selon Bangham (Bangham D.H. & Razouk R.I., 1937),

$$\pi_{eS}(\Gamma) = \gamma_s - \gamma_{SV}(\Gamma) \quad (\text{I.66})$$

$\gamma_s$  : énergie de surface du solide propre

$\gamma_{SV}$  : énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur  $\Gamma$

On devrait prendre en compte  $\pi_{eL}$ , mais pour un système binaire à l'équilibre il est nécessairement égal à 0. La pression d'équilibre d'étalement à l'interface liquide vapeur  $\pi_{eL}$  est couramment mais incorrectement ignorée. En général, seule la pression d'équilibre d'étalement à l'interface solide  $\pi_{eS}$  est considérée explicitement. Donc  $\pi_e$  est assimilable à  $\pi_{eS}$ .

Dans la suite de l'exposé,  $\pi_{eS}$  existera lorsque l'angle de contact sera nul c'est-à-dire lorsque le liquide s'étalera parfaitement sur le solide.

On détermine  $\pi_{eS}$  avec l'équation de la tension de surface de Gibbs dans laquelle la composante de la vapeur de liquide est mesurée. Le changement énergétique peut s'écrire :

$$\pi_{eS} = RT \int_0^{P^{sat}} \Gamma(P) d \ln p \quad (\text{I.67})$$

p : pression partielle d'adsorbat  
T : température

R : constante des gaz parfaits  
 $\Gamma$  : quantité adsorbée sur la surface.

On peut, par conséquent, dériver une expression pour calculer  $\pi_e$  à partir de la quantité totale adsorbée  $\Theta$  comme une fonction de la pression partielle et de la surface spécifique  $\sigma$  comme dans l'équation :

$$\pi_e = \frac{RT}{\sigma} \int \Theta d \ln p \quad (\text{I.68})$$

Donc, si on mesure l'isotherme de sorption sur un solide en utilisant une vapeur mouillante et en connaissant la surface spécifique, on peut calculer  $\pi_e$  et ainsi accéder à  $W_{SL}$  et  $\gamma_s$ . Helmy (Helmy A.K. *et al.*, 2005) utilise ces équations pour mesurer l'énergie de surface du talc et de la montmorillonite. Cependant il considère de façon systématique que les molécules de vapeur qu'il utilise sont adsorbées sur toute la surface de la poudre. Cependant ceci n'est pas très vraisemblable dans le cas de l'eau.

Il apparaît que  $\pi_{es}$  pourra être négligée lorsque  $\gamma_l > \gamma_s$ , si le substrat est faiblement énergétique, ce qui est généralement le cas pour des solides de faibles énergies.

### 2.3.3. Coefficients d'étalement

Les paramètres d'étalement  $S$  comparent les énergies superficielles du solide sec et du solide mouillé. Ils caractérisent l'aptitude d'un liquide à s'étaler à la surface d'un solide, par comparaison entre le travail d'adhésion solide / liquide et le travail de cohésion du liquide ( $S_{LS}$ ) ou du solide ( $S_{SL}$ ).

$$\begin{aligned} S_{LS} &= W_{SL} - W_{CL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \\ S_{SL} &= W_{SL} - W_{CS} = \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

Si  $S_{LS}$  est positif et  $S_{SL}$  est négatif, le solide a abaissé son énergie en étant mouillé ( $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$ ) et l'on parle de mouillage **total** ; le liquide recouvre parfaitement la surface des grains. Dans le cas contraire ( $S_{LS} < 0$ ) ( $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} > \gamma_{SV}$ ), le mouillage n'est que **partiel** et le liquide reste sous forme de pont entre les grains solides (Figure I. 15). Les coefficients d'étalement et les énergies de surface pourront être utilisés pour la prédiction de mélange binaire tel que l'est la dispersion d'une poudre dans un liquide. De plus, cette notion est très importante en particulier dans le cas de l'agglomération en voie humide.



Figure I. 15 : Paramètres d'étalement

### 2.3.4. Hétérogénéité de surface - Hystérésis d'angle de contact

La viscosité du liquide et la rugosité de la surface influencent les propriétés de mouillage. Au sein d'un liquide, la dissipation d'énergie nécessaire pour contrer la friction visqueuse affecte le taux d'étalement de liquide sur le solide. Etant donné que le taux de mouillage est proportionnel au terme  $\frac{\gamma \cos \theta}{2\eta}$ , où  $\eta$  est la viscosité, du liquide même si les autres paramètres sont favorables au système, le mouillage et le démouillage spontané ne pourront pas se produire si la viscosité du liquide est trop élevée (Schoff C.K., 1992).

Il est difficile de faire des mesures d'angles de contacts sur des solides poreux. En effet, comme cela a été mentionné ci-dessus, il apparaît une hystérésis. Cette dernière peut être due à la rugosité de surface : dès que la goutte de liquide est posée sur la poudre, elle est absorbée par pression capillaire (donc avant que l'équilibre soit atteint). Il en résulte que le mouillage est accentué, à savoir que le liquide va pénétrer dans les pores et donc diminuer l'angle de contact.

Le mouillage peut être considéré comme une adsorption / désorption (Van Oss C.J., 1996). Une goutte de liquide placée sur la surface d'un solide s'étale jusqu'à atteindre un équilibre. Si on ajoute du liquide sur la goutte, la ligne de contact avance et s'arrête. Chaque fois que le mouvement de la goutte cesse, la goutte montre un angle avançant ( $\theta_a$ ). A contrario, si le liquide est supprimé en utilisant une seringue, l'angle de contact diminue sans mouvement de la ligne de contact. Quand le mouvement cesse, la goutte exhibe un angle de contact de recul ( $\theta_r$ ). La différence entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$  est appelée hystérésis d'angle de contact. Chibowski (Chibowski E., 2003) estime l'énergie de surface des solides grâce à ces angles en considérant que l'absorption et la rétention (gonflement) du liquide seraient responsables de l'hystérésis. Ils la déterminent sur du fluorure de carbone grâce aux équations ((I.70) et (I.71)).

$$\gamma_S^d = \gamma_L (1 + \cos \theta_a)^2 / 4 \quad (\text{I.70})$$

$$\gamma_S^{TOT} = \gamma_S^d \left( 1 + \frac{2 - \cos \theta_a - \cos \theta_r}{2 + \cos \theta_a + \cos \theta_r} \right) \quad (\text{I.71})$$

L'angle de contact de l'équation de Young  $\theta_v$  est un angle idéal, dans lequel il n'y a pas d'hystérésis. Sur des surfaces lisses mais chimiquement hétérogènes,  $\theta$  n'est pas obligatoirement l'angle de contact stable thermodynamiquement. L'angle de contact avançant est en général une bonne approximation de  $\theta_v$ . Sur les surfaces rugueuses, il n'y a pas d'égalité entre l'angle avançant et  $\theta_v$ . Tous les angles de contact des surfaces rugueuses sont dénués de sens au niveau de l'équation de Young d'où l'insuffisance des méthodes de goniométrie.

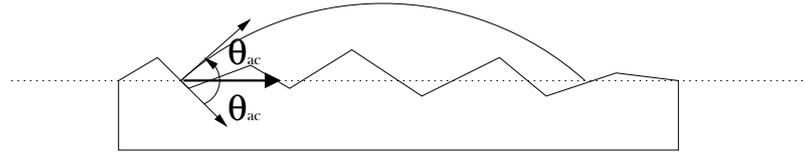


Figure I. 16 : Angle de contact sur une surface rugueuse

Il est difficile de mesurer un angle de contact sur un solide pulvérulent. Pour ces raisons, nous avons jugé nécessaire d'inventorier différentes méthodes pour mesurer les angles de contact et avec les différentes équations précédemment établies, connaissant  $\theta$ , nous pourrions calculer les énergies de surface des solides.

## ***2.4.MESURE D'ANGLE DE CONTACT SUR DES SOLIDES POREUX***

### **2.4.1. Mesures sur des compacts**

L'approche la plus populaire pour mesurer les angles de contact poudre / liquide est de préparer des compacts et d'observer la goutte formée à la surface. Trois méthodes sont possibles. La première est une mesure directe de l'angle de contact avec un goniomètre, la seconde est l'analyse de la forme d'une goutte et la troisième est la mesure de la hauteur maximale pouvant être formée par une goutte.

La poudre est comprimée sous la forme d'un compact. La surface du comprimé étant rugueuse, on observe des phénomènes d'hystérésis. La pression de compactage doit être constante, homogène et uniformément répartie et le diamètre du disque invariant pour ne pas changer la mouillabilité du compact. Il est de plus intéressant de faire des mesures sous humidité relative constante afin de ne pas modifier les liaisons entre particules et donc les phénomènes d'adsorption de vapeur.

#### ***2.4.1.1.Méthode de la goutte posée***

Sur le compact sera déposée une goutte de volume constant de liquide car cela aura aussi une influence sur la mesure de l'angle de contact.

L'angle de contact est enregistré par une caméra. Il diminue dans un premier temps (temps de latence) par mouillage des pores. Ensuite, l'adsorption du liquide dans les pores du compact prend place. On arrive à un angle de contact pseudo statique.

L'énergie de surface de la poudre est calculée par la méthode de Zisman (Zisman W. A., 1964). Une fois que les angles de contact ont été déterminés, la courbe  $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$  est extrapolée à 1. La valeur obtenue correspond à l'énergie libre critique de surface  $\gamma_c$  de la poudre.

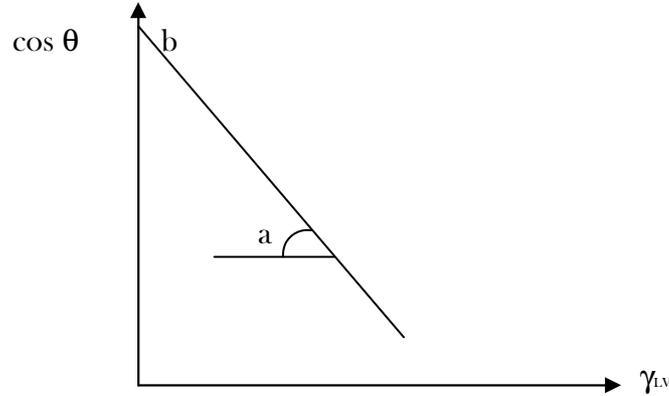


Figure I. 17 : Tension de surface du liquide en fonction de l'angle de contact solide-liquide

$$\cos \theta = b - a\gamma_{LV} \quad (\text{I.72})$$

Cette technique a été très développée par Fuerstenau, (Fuerstnau D.W. *et al.*, 1991) qui caractérise par les propriétés de mouillage de poudres hydrophobes, billes de verre, quartz, ... par angle de contact et tension de surface critique et flottation d'une particule. Les résultats présentent une bonne concordance. La taille des particules, leur forme, leur densité, le temps de flottation ainsi que la nature du liquide ont une influence négligeable.

#### 2.4.1.2.Méthode (h-ε)

La méthode (h-ε) consiste à mesurer la hauteur maximale d'une large goutte de liquide sur un solide ou un compact.

$$\text{Si l'angle de contact est inférieur à } 90^\circ : \cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{2}{3(1-\varepsilon_v)} Bh^2} \quad (\text{I.73})$$

$$\text{Si l'angle de contact est supérieur à } 90^\circ : \cos \theta = -1 + \sqrt{(2 - Bh)^2 \frac{2}{3(1-\varepsilon_v)}} \quad (\text{I.74})$$

Avec  $\theta$ , l'angle de contact,  $\varepsilon$ , le volume poreux et h, la hauteur maximale,  $B = \rho g / 2\gamma_L$  (Lerk C.F. *et al.*, 1976).

En général, les résultats trouvés avec cette méthode sont inférieurs de 15% aux résultats trouvés avec les autres méthodes (Gindl M. *et al.*, 2001).

Fell et Efenakis (Fell J.T. & Efenakis, 1979) ont comparé ces deux méthodes et trouvent une bonne corrélation. Si la poudre est trop rugueuse, les mesures seront peu fiables. L'utilisation de disques compactés engendre de nombreux problèmes. Avec la plupart des comprimés, il est nécessaire de saturer le solide testé avec le liquide mais cela peut entraîner le gonflement ou la déformation des particules. Dans le cas de compacts, le procédé de compaction peut altérer la surface extérieure par déformation plastique par exemple. Dans ce cas, l'angle de contact mesuré n'est pas représentatif de la poudre originale (Buckton G., 1986). C'est pourquoi pour cette étude, nous ferons le choix de travailler sur un lit de poudre arasée, bien que la porosité soit un facteur augmentant l'incertitude.

#### ***2.4.1.3.Méthode « Axisymmetric drop shape analysis »***

Cette technique d'analyse de forme de goutte permet de déterminer un angle de contact en solutionnant numériquement l'équation de Laplace dans un capillaire (Vargha-Butler E.I. *et al.*, 1991). Les paramètres utilisés sont la tension de surface du liquide, le volume de la goutte et le diamètre de contact de la goutte.

### **2.4.2. Mesures sur des poudres non compactées**

#### ***2.4.2.1.Méthode de Stevens***

On peut déterminer la tension de surface d'un liquide pour lequel l'angle de contact est minimal et permet le passage de l'interface liquide / vapeur par la poudre. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, pour des particules de faible taille et/ou de densité faible, l'immersion sera fonction de l'angle de contact entre le liquide et la poudre. Avec cette méthode, cet angle de contact minimal est déterminé grâce à des mélanges de liquides de tensions superficielles connues.

On saupoudre les particules à la surface des différents mélanges de liquide. Ils couvrent une large gamme de tension de surface. On regarde pour quelle tension superficielle, le liquide commence à mouiller la poudre. La détermination de la frontière entre le moment où le liquide ne mouille pas la poudre et celui où le liquide la mouille même partiellement nous permet d'accéder à une énergie de surface minimum de la poudre (Stevens P. & Gypen L., 1974). On estime la tension de surface du mélange de liquide comme étant proche de l'énergie de surface du solide. Cette donnée sera appelée le nombre de mouillage.

Cette méthode est imprécise mais rapide et aisée à mettre en œuvre et rapide.

### 2.4.2.2. Méthode de montée capillaire

Cette méthode est basée sur l'ascension capillaire d'un liquide dans un lit de poudre. Le principe est la comparaison des taux de pénétration de différents liquides. Le premier est connu pour mouiller parfaitement la poudre. Le second est celui pour lequel l'angle de contact est à déterminer. L'angle de contact est déterminé ainsi :

$$\cos \theta = \frac{\eta_1 \gamma_2 \text{gradient}_2}{\eta_2 \gamma_1 \text{gradient}_1} \quad (\text{I.75})$$

Le gradient est le rapport entre la hauteur h de liquide pénétrant et le temps de pénétration. Si on utilise deux liquides non mouillants, cette égalité devient :

$$\cos \theta_2 = \frac{\eta_1 \gamma_2 \left[ \frac{d(l^2)}{dt} \right]_2}{\eta_2 \gamma_1 \left[ \frac{d(l^2)}{dt} \right]_1} \cos \theta_1 \quad (\text{I.76})$$

Selon l'équation de Poiseuille qui exprime le rapport entre les forces visqueuses, capillaire et hydrostatique, (en négligeant les effets d'inertie) la vitesse de pénétration d'un liquide est :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R_D^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} \quad (\text{I.77})$$

h : la hauteur du front de liquide  
t : temps

$R_D$  : diamètre hydrodynamique moyen des pores,  
 $\eta$  : la viscosité du liquide

$\Delta P$  est la différence de pression exprimée selon l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_s} - \rho g h \quad (\text{I.78})$$

Dans cette équation,

$\gamma_L$  : tension de surface du liquide,

$\rho$  : masse volumique

$\theta$  : angle de contact du liquide sur le solide.

$R_s$  : diamètre moyen statique des pores

g : accélération gravitationnelle.

$R_s$  est identique au diamètre géométrique des pores. La pression hydrostatique peut être négligée en début de montée capillaire ( $h \ll h_{co}$ ), donc, en intégrant cette équation, on retrouve l'équation de Washburn (Washburn E.D., 1921) :

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \gamma_L \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{I.79})$$

Avec  $r = R_D^2 / R_s$

Deux inconnues sont présentes dans cette équation. Le problème est résolu en utilisant un liquide mouillant totalement la poudre. Ainsi  $\theta=0$  et  $\cos \theta=1$ . On peut donc calculer  $r$ . Dans la plupart des cas, on utilise un alcane. La connaissance de  $r$  et des caractéristiques de la colonne permettent facilement d'accéder à l'angle de contact avec des liquides non mouillants.

A l'équilibre, la hauteur maximale atteinte par le liquide est : 
$$h_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta_{eq}}{\rho g R_s}.$$

Avec  $\theta_{eq}$  l'angle de contact à l'équilibre (statique).

En général, l'angle dynamique de contact est supérieur à l'angle statique (Siebold A. *et al.*, 2000). On peut estimer le rayon moyen des pores en utilisant l'équation :  $r = \frac{2(1-\phi_p)}{\phi_p \rho_s A_p}$  où  $\phi_p$  est la fraction volumique occupée par le solide dans le lit de poudre,  $\rho_s$  est la masse volumique du solide et  $A_p$  est la surface spécifique (Ayala R.E. *et al.*, 1987), (Van Oss C.J. *et al.*, 1993).

Cette technique est souvent critiquée pour différentes raisons : l'hydrophobicité des particules rend impossible la pénétration de l'eau dans le lit de poudre. Certains auteurs utilisent donc des mélanges de liquides binaires mais selon Good (Good R.J. & Lin N.J., 1976), cette utilisation est mauvaise car l'excès d'adsorption d'un des composants à l'interface peut entraîner un non sens dans les valeurs d'énergie de surface. Une seconde critique de cette technique a été faite par Buckton (Buckton G., 1993). Si on utilise la relation linéaire entre  $h^2$  et  $t$  au début de la pénétration, acceptée par le lissage de Washburn, il faut enlever le début de la pénétration.

Malgré ces considérations, les expériences de pénétration de liquides donnent une bonne indication de la mouillabilité des poudres (en terme de classement comparatif de système) (Buckton G, 1990). De plus, elle demeure être une très bonne méthode lorsque l'on ne veut pas travailler sur des poudres compactées (Buckton G. & Newton J.M., 1986).

#### **2.4.2.3. Volume de sédimentation**

Il a été montré que des particules de même nature en suspension dans un liquide n'étaient soumises qu'aux forces attractives les unes par rapport aux autres. Les interactions entre les particules dispersées sont gouvernées par leur travail de cohésion (Chow A.H.L. *et al.*, 1995). Etant donné que le travail de cohésion est toujours positif ou nul, il demeure toujours une attraction entre les particules en suspension. Donc la tension de surface du liquide est égale à celle du solide, ( $\gamma_{sl}=0$ ), le volume de sédimentation est minimal.

#### **2.4.2.4. Méthode de la lame de Wilhelmy**

##### 2.4.2.4.1. Périmètre de la lame

Cette méthode développée par Neumann consiste à plonger un solide dans un liquide et à mesurer la hauteur à laquelle le liquide monte le long de la surface ainsi que la force induite. De très nombreuses études ont été faites sur cette technique, on citera à titre d'exemple Hayes (Hayes R.A. & Ralston J., 1994) qui étudie le mouillage et le démouillage en atteignant un équilibre par une évaporation.

Si les données du liquide sont connues, on accède à l'angle de contact avec l'équation :

$$1 - \sin \theta = \frac{h^2 \rho g}{2\gamma_L} \quad (\text{I.80})$$

Selon d'autres auteurs, (Krishnan A. *et al.*, 2005), cette méthode serait la plus adaptée pour la mesure des angles de contact avançant et de retrait.

##### 2.4.2.4.2. Méthode de la poudre encollée

Cette méthode est dérivée directement de la lame de Wilhelmy. La poudre est encollée sur une lame immergée dans différents liquides auxquels on applique une force connue. Lors de l'immersion, le liquide monte le long de la plaque et fait varier la force imposée. Le périmètre mouillé est mesuré ainsi que la ligne dynamique de contact pendant l'immersion. Un des avantages de cette technique est qu'elle requiert une très faible quantité de poudre, (Pepin X. *et al.*, 1997; Pepin X. *et al.*, 1999), paramètre intéressant pour l'industrie pharmaceutique. Cependant la connaissance du périmètre de la lame est un facteur d'erreur non négligeable (Muster T.H., 2004), tout comme l'utilisation de solvant polaire.

#### **2.4.2.5. Chromatographie Gazeuse Inverse (CGI) à Dilution Infinie**

- **Principe**

Des molécules sondes sont injectées en très petites quantités dans le but de travailler à la limite de sensibilité du détecteur. Ainsi, les interactions sonde/sonde seront négligeables et seules interviendront les interactions sonde / surfaces. Dans ces conditions, l'adsorption de la molécule sonde sur la phase stationnaire est décrite par la première partie de l'isotherme d'adsorption qui est quasi linéaire. En injectant une série d'alcane, on trace  $RT \ln V_N$ , ( $V_N$  étant le volume de rétention net de la molécule sonde), en fonction du nombre de carbone des alcanes injectés (Figure I. 18), la pente de la droite obtenue correspond à l'énergie libre par

groupement méthylène. On calcule donc  $\Delta G_a(CH_2)$ , enthalpie libre d'adsorption du groupe méthylène, à partir d'une série d'alcane linéaires.

$$\Delta G_a(CH_2) = -RT \ln \left( \frac{V_{N(N+1)}}{V_{N(N)}} \right) \quad (I.81)$$

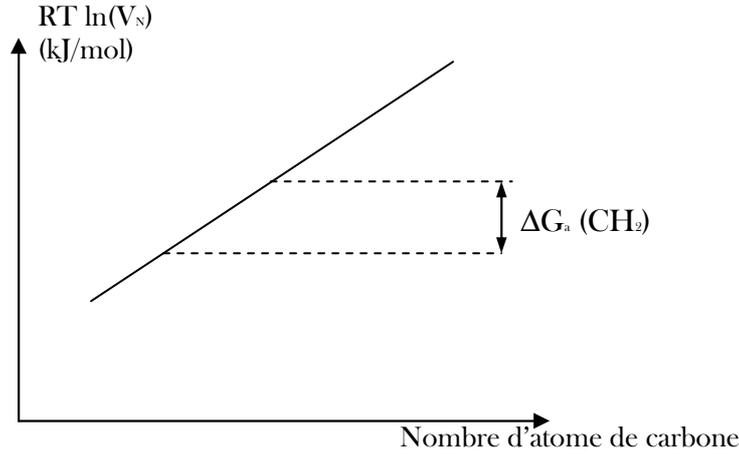


Figure I. 18 : Variation de l'énergie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone de molécules sondes

De plus, expérimentalement, le travail d'adsorption des n-alcane est proportionnel à l'énergie libre d'adsorption :

$$\Delta G_a(CH_2) = N \cdot a_{CH_2} \cdot W_a^d(CH_2) = 2N \cdot a_{CH_2} \cdot \sqrt{\gamma_S^d \gamma_{CH_2}} \quad (I.82)$$

$a_{CH_2}$  : aire occupée par un groupement méthylène adsorbé

$N$  : Nombre d'Avogadro

$\gamma_{CH_2}$  : énergie de surface d'un solide uniquement formé de groupements  $CH_2$ .

En substituant l'équation (I.81) dans l'équation (I.82), on obtient :

$$\gamma_S^d = \frac{\left( RT \ln \left( \frac{V_{N(N+1)}}{V_{N(N)}} \right) \right)^2}{4N^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (I.83)$$

L'injection d'alcane linéaires permet le calcul de la composante dispersive de l'énergie de surface.

Il existe une bonne corrélation entre la CGI et la méthode de la lame de Wilhelmy pour les composantes dispersives de l'énergie de surface des poudres (Planinsek O. *et al.*, 2001). Bien que les valeurs en CGI soit supérieures à celles avec des mesures d'angles de contact, mais les

résultats sont fonction du liquide utilisé. Les meilleures corrélations (pour toutes les substances) sont obtenues avec le diodiméthane et le bromonaphtalène.

#### **2.4.2.6. Gravimétrie de sorption de vapeur**

- **Principe**

En partant de l'équation d'adsorption de Gibbs (équation (I.67)), on peut en dériver une relation thermodynamique entre la vapeur adsorbée et le mouillage. La pression d'équilibre d'étalement d'un film formé à la surface d'un solide est calculée à l'aide d'une isotherme d'adsorption de vapeur. La quantité adsorbée est mesurée par gravimétrie. Dans ce cas, l'adsorbant est placé directement sur une microbalance cahn, placée dans une enceinte à température constante et humidité relative contrôlée, prévue pour l'adsorption : la masse de l'adsorbant peut alors être suivie en permanence pendant l'adsorption ; il est nécessaire de mesurer aussi la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée.

L'échantillon est soumis en continu à un flux de gaz chargé en molécules d'adsorbats.

Des molécules de vapeur sont envoyées à différentes pressions, jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint, (stabilisation de la masse au niveau de la balance).

- **Réserve**

Pour estimer convenablement les énergies de surface il y a trois règles :

- La vapeur utilisée doit avoir une tension de surface inférieure à l'énergie de surface du solide étudié ( $\theta=0$ ). Cela est vrai pour une large gamme de molécules organiques,
- Le mécanisme de prise de la vapeur doit être l'adsorption de surface et non l'absorption de masse,
- La surface qui nous intéresse doit être thermodynamiquement stable à toutes les pressions partielles en adsorbats choisis.

La mesure des quantités adsorbées par gravimétrie d'adsorption est mieux adaptée à l'adsorption, à température ambiante, de vapeurs telles que l'eau, les alcools, les cétones, les hydrocarbures, le benzène, etc., et convient d'autant mieux que les masses molaires des substances adsorbables sont plus élevées.

## **2.5. CONCLUSION**

L'énergie de surface d'une poudre est maintenant définie. Nous avons mis en évidence de nombreuses approches mathématiques et encore plus d'outils pour quantifier ces notions. Nous verrons lors des expérimentations que le modèle à choisir dépendra des solides divisés que l'on souhaite caractériser.

### 3. CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique nous a permis de dégager l'importance de différents paramètres sur la dispersion en milieu liquide.

Pour disperser des particules fines en milieu liquide, deux contraintes existent.

La première est l'immersion des particules, les notions de phénomènes interfaciaux seront prédominants dans cette étape qui peut être décomposée de façon statique en la substitution d'une interface solide / liquide à une interface solide / vapeur. Quelles que soient les propriétés de surface du liquide et du solide, ce changement ne pourra jamais être spontané car l'étape de détachement de la particule de la surface du liquide est toujours coûteuse en énergie. Le poids peut cependant permettre cette immersion.

La seconde est la séparation de phase (sédimentation ou flottation en fonction des masses volumiques du solide et du liquide), il sera nécessaire d'avoir une vitesse minimale d'agitation car même si les particules étudiées sont fines, elles demeurent de taille trop importante pour que leurs propriétés colloïdales induisent une stabilité. Elles seront donc soumises à la loi de Stokes.

Il a aussi été mis en évidence la difficulté de caractériser un solide pulvérulent en termes d'énergie de surface. De nombreux modèles mathématiques existent, mais le choix ne pourra être fait qu'après une réflexion portant notamment sur les conditions opératoires et les caractéristiques que l'on souhaite obtenir par exemple énergie de surface moyennée, termes polaires, dispersifs... La majorité des méthodes décrites peuvent être mises en œuvre au laboratoire.

Nous allons donc étudier, grâce à différentes poudres, des paramètres bien particuliers. Ils se divisent en deux classes :

Les paramètres procédés, ce sera essentiellement sur la puissance d'agitation que nous nous focaliserons. L'étude de la température n'a pas pu être faite car la gamme de travail possible (20 à 45°) est trop restreinte pour observer de significatives variations.

Les paramètres du système, dans un premier temps la concentration de la poudre, la granulométrie de la poudre et donc les densités apparentes et surface spécifique ; et la tension de surface du liquide. Cette dernière donnée induira des changements au niveau de l'interface entre la poudre et le liquide. L'objectif de cette étude est de relier la dispersion de poudre en milieu liquide aux composantes d'énergie de surface.

## 4. BIBLIOGRAPHIE

- Adamson A.W. & Gast A.P. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*. New-York: Wiley-Interscience.
- Anjorin V.A.O., Tang H., Morgan A.J. & Barton I.E. (2003) An experimental and numerical investigation into the dispersion of powder from a pipe. *Experimental Thermal and Fluid Science* **28**, 45-54.
- Ayala R.E., Casassa E.Z. & Parfitt G.D. (1987) A study of the applicability of the capillary rise of aqueous solutions in the measurements of contact angles in powder systems. *Powder Technology* **51**, 3-14.
- Bangham D.H. & Razouk R.I. (1937) Adsorption and the wettability of solids surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **33**, 1459-1472.
- Barresi A. & Baldi G. (1987) Solid Dispersion in an Agitated Vessel. *Chemical Engineering Science* **42**(12), 2949-2956.
- Bellino I, Bergougnoux L, Misghuich-Ripault J & J-L., F. (2001) Particle size effect on an optical fiber sensor response. *Powder Technology* **115**, 68-74.
- Bergougnoux L., Firpo J.L. & Misghuich-Ripault J. (1998) Characterization of an optical fiber bundle sensor. *Review of scientific instruments* **69**(5), 1985-1990.
- Bergougnoux L., Firpo J.L. & Misghuich-Ripault J. (1999) Optical fiber sensor for measuring high particle concentrations. *Powder Technology* **105**, 413-417.
- Betageri G.V. & Makarla K.R (1995) Enhancement dissolution of gyburide by solid dispersion and lyophilization techniques. *International Journal of Pharmaceutics* **126**, 155-160.
- Buckton G (1990) Contact Angle, Adsorption and wettability - A review with respect to powders. *Powder Technology* **61**, 237-249.
- Buckton G (1995) *Interfacial phenomena in drug delivery and targeting*. harwood academic publishers.
- Buckton G. (1986) Assessment of the wettability of powders by use of compressed powder discs. *Powder Technology* **46**, 201-208.
- Buckton G. (1993) Assessment of the wettability of pharmaceutical powders. *Contact angle, Wettability and Adhesion*, 437-451.
- Buckton G. & Newton J.M. (1986) Liquid penetration as a method of assessing the wettability and the surface energy of pharmaceutical powders. *Journal Pharmacy Pharmacology* **38**, 329-334.
- Carman P.C. (1956) *Flow of gases through porous media*. London: Butterworths Scientific Publications.
- Caron P., Faucompré B., Membrey F. & Foissy A. (1996) A new light photosedimentometer for liquid-solid dispersion study: device description, stability and setting behaviour. *Powder Technology* **89**, 91-100.
- Chibowski E. (2003) Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science* **103**, 149-172.
- Chow A.H.L., Hsia C.K., Gordon J.D., Young J.W.M. & Vargha-Butler E.I. (1995) Assessment of wettability and its relationship to the intrinsic dissolution rate of doped phenytoin crystal. *International Journal of pharmaceutics* **126**, 21-28.
- Coran A Y. (1992) La dispersion du noir de carbone dans le caoutchouc. In *Chimie-Physique* Mulhouse: Université de Haute Alsace.
- Crawley G., Cournil M. & Di Benedetto D. (1997) Size analysis particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. *Powder Technology* **91**, 197-208.
- Diao J. & Fuerstenau D.W. (1991) Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation: 2. Theoretical Analysis. *Colloids and Surfaces* **60**, 145-160.

- Due Jensen J** (1973) Methods of Instantizing powders for the preparation of drinks. *The manufacturing confectionner* **October 1973**, 47-56.
- Due Jensen J.** (1975) Agglomerating, instantizing, and spray drying. *Food technology* **29**, 60-71.
- Dupuit A.J.** (1863) Etudes théorique et pratiques sur le mouvement de l'eau.
- Eustathopoulos N., Ricci E. & Drevet B.** Tension superficielle. *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques* **M 67**, 1-13.
- Fell J.T. & Efentakis** (1979) Contact angle determinations of pharmaceutical powders: A comparison of two methods. *International Journal of Pharmaceutics* **4**, 153-157.
- Fowkes F.M.** (1962) Determination of interfacial tensions contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **66**, 382.
- Fowkes F.M.** (1964) Attractive forces at interfaces. *Industrial and engineering Chemistry* **56**(12), 40-52.
- Fowkes F.M.** (1968) Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *Journal of colloid and interface science* **28**(3/4), 493-505.
- Fowkes F.M., Mc Carthy D.C. & Mostafa M.A.** (1980) Contact Angle and the Equilibrium Spreading Pressures of Liquids on Hydrophobic Solids. *Journal of colloid and interface science* **78**(1), 200-206.
- Freudig B, Hoge Kamp S & H., S.** (1999) Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering and processing* **38**, 525-532.
- Fuerstnau D.W., Diao J. & Williams M.C.** (1991) Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation: 1. Experimental Investigation. *Colloids and Surfaces* **60**, 127-144.
- Gindl M., Sinn G., Gindl W., Reiterer A. & Tschegg S.** (2001) A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **181**, 279-287.
- Good R.J.** (1993) Contact Angle, Wetting and Adhesion: a critical review. In *Contact angle, wettability and adhesion*, pp. 3-36. Edited by K.L. Mittal.
- Good R.J. & Garifalco L.A.** (1960) A theory for estimation of surface and interfacial energies III. Estimation of surface energies of solids from contact angles data. *Journal of Physical Chemistry* **64**, 561-565.
- Good R.J. & Lin N.J.** (1976) Rate of penetration of a fluid into a porous body. II. Verification of the generalization of the Washburn equation for organic liquids in glass capillaries. *Journal of colloid and interface science* **54**(1), 52-58.
- Gutmann V.** (1979) *The donor-acceptor approach to molecular interactions*. New-York: Plenum Press.
- Guyot M., Fawaz F., Bildet J., Bonini F. & Laguény A.-M.** (1995) Physicochemical characterization and dissolution of norfloxacin / cyclodextrin inclusion compounds and PEG solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **123**, 53-63.
- Hayes R.A. & Ralston J.** (1994) The dynamics of wetting processes. *Colloids and Surface A. Physicochemical and engineering Aspects* **93**, 15-23.
- Heertjes P.M. & Witvoet W.C.** (1969) Some aspects of the wetting of powders. *Powder Technology* **3**, 339-343.
- Helmy A.K., Ferreira E.A. & de Bussetti S.G.** (2005) The surface energy of talc. *Journal of colloid and interface science* **285**, 314-317.
- Joosten G.E.H., Schilder J.G.M. & Janseen J.J.** (1977) The influence of suspended solid material on the gas-liquid mass transfer in stirred gas-liquid reactors. *Chemical Engineering Science* **32**(5), 563-566.
- Kaelble D.H.** (1970) Dispersion - Polar Surface tension properties of Organic Solid. *Journal Adhesion* **2**, 66-81.

- Kendall K. & Stainton C.** (2001) Adhesion and aggregation of fines particles. *Powder Technology* **121**, 223-229.
- Klein Larsen C., Gaserod O. & Smidsrod O.** (2003) A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powder. *Carbohydrate Polymers* **51**, 125-134.
- Knight P.C.** (2001) Structuring agglomerates products for improved performance. *Powder Technology* **119**, 14-25.
- Kravtchenko T.P., Renoir J., Parker A. & Brigand G.** (1999) A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloid powders. *Food Hydrocolloids* **13**, 219-225.
- Krishnan A., Liu Y.H., Cha P., Woodward R., Allara D. & Vogler E.A.** (2005) An evaluation of methods for contact angle measurements. *Colloids and Surface B. Biointerfaces* **43**, 95-98.
- Kunaver M., Gunde M.K., Mozetic M. & Hrovat A.** (2003) The degree of dispersion of pigments in powder coating. *Dyes and Pigments* **57**, 235-243.
- Kwok D.Y., Lam C.N.C., Li A., Leung A., Wu R., Mok E. & Neumann A.W.** (1998) Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects* **142**, 219-235.
- Kyaw Hla P. & Hoge Kamp S.** (1999) Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. *International Journal of Food science and technology* **34**, 335-342.
- Lee Y.-J., Feke D.L. & Manas-Zloczower I.** (1993) Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media. *Chemical Engineering Science* **48**(19), 3363-3372.
- Lerk C.F., Schoonen A.J.M. & Fell J.T.** (1976) Contact Angle and wetting of pharmaceutical powders. *Journal of Pharmaceutical Science* **65**(6), 843-847.
- Lheritier J., Chauvet A., Abramovici B. & Masse J.** (1995) Improvement of the dissolution kinetics of SR 33557 by means of solid dispersions containing PEG 6000. *International Journal of pharmaceutics* **123**, 273-279.
- Liang W. & Kendall K.** (1998) Aggregate formation in colloidal dispersions. *Colloids and Surface A. Physicochemical and engineering Aspects* **131**, 193-201.
- Malandrini H** (1996) Une étude thermodynamique de l'énergie superficielle des solides divisés - Détermination de la tension superficielle de poudres talco-chloriteuses. In *Chimie théorique, Physique, analytique*: Université Montpellier II.
- Malandrini H, Clauss F., Partyka S. & Douillard J.M.** (1997) Interactions between Talc particles and water and organic solvents. *Journal of colloid and interface science* **194**(1), 183-193.
- Mersmann A., Werner F., Maurer S. & Bartosch K.** (1998) Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions. *Chemical Engineering and processing* **37**, 503-510.
- Muster T.H.** (2004) Dynamic contact angle measurement on materials with an unknown wet perimeter. *International Journal of Pharmaceutics* **282**, 189-191.
- Owens D.K. & Wendt R.C.** (1969) Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer science* **13**, 1741-1747.
- Parfitt G.D.** (1981) *Dispersions of Powders in Liquids*. London: Applied Science Publishers.
- Peebles D.D.** (1958) Dried milk product and method of making same. p. 11. United State: US.
- Pepin X., Blanchon S. & Couarraze G.** (1997) A new approach for determination of powder wettability. *International Journal of pharmaceutics* **152**, 1-5.
- Pepin X., Blanchon S. & Couarraze G.** (1999) Powder dynamic contact angle data in the pharmaceutical industry. *Pharmaceutical Science & technology today* **2**(3), 111-118.

- Planinsek O., Trojak A. & Srcic S.** (2001) The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements. *International Journal of pharmaceutics* **221**, 211-217.
- Raphael M. & Rohani S.** (1996) On-line estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. *Powder Technology* **89**, 157-163.
- Ren J., Lopez Valdivieso A., Shen J. & Lu S.** (2001) Dispersion of silica fines in water-ethanol suspensions. *Journal of colloid and interface science* **238**, 279-284.
- Ren J., Wang W., Lu S., Shen J. & Tang F.** (2003) Characteristics of dispersion behavior of fine particles in different liquid media. *Powder Technology* **137**, 91-94.
- Russel W.B., Saville D.A. & Schowalter W.R.** (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Schoff C.K.** (1992) Wettability, Phenomena and Coatings. In *Modern Approaches to Wettability*, pp. 375-396. Edited by Schrader M.E. & Loeb G.I. New York: Plenum Press.
- Schubert H** (1993) Instantization of powdered food products. *International Chemical Engineering* **33**(1), 28-44.
- Siebold A., Nardin M., Schultz J., Walliser A. & Oppliger M.** (2000) Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **161**, 81-87.
- Stevens P. & Gypen L.** (1974) Wettability of powders. *Pharm development, belgium* **51**, 150-155.
- Tadros Th.F.** (1993) Industrial application of dispersions. *Advances in Colloid and interface science* **46**, 1-47.
- Trambouze P.** *Reacteurs chimiques*. Technip, publication de l'IFP.
- Van Oss C.J.** (1993) Acid-Base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **78**, 1-49.
- Van Oss C.J.** (1996) *Forces Interfaciales en Milieu Aqueux*. Paris: Masson.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Murphy V.G., Norris J., Chaudhury M.K. & Good R.J.** (1993) Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, pp. 269-284. Edited by K.L. Mittal.
- Vargha-Butler E.I., Sveinsson S.J. & Policova Z.** (1991) Wettability studies on drug and drug delivery vesicles. *Colloids and Surfaces* **58**, 271-286.
- Vu T.O.** (2002) Dispersion d'une poudre dans un liquide: Caractérisation des interactions interfaciales et effets de différents facteurs sur la vitesse de dispersion. In *Génie des procédés*, p. 205. Saint Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Washburn E.D.** (1921) The dynamics of capillary flow. *The Physical Review* **17**(3), 273-283.
- Wu S.** (1973) Polar and nonpolar Interactions in Adhesion. *Journal Adhesion* **5**, 39-55.
- Yildirim I.** (2001) Surface free energy characterization of powders. In *Mining and Mineral engineering* Blacksburg: Faculty of the Virginia Polytechnic institute.
- Zisman W.A.** (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in chemistry series* **43**, 1-51.
- Zwietering Th.N.** (1958) Suspending of particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science* **8**, 244-253.

---

## **Chapitre II**

# **Dispersion de solides divisés en milieu liquide**

## **Etude expérimentale**

---



## CHAPITRE II

### DISPERSION DE POUDRES LIBRES EN MILIEU LIQUIDE : ETUDE EXPERIMENTALE

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence l'importance qui doit être donnée aux aspects physico-chimiques et aux paramètres du procédé dans l'étude de la dispersion des poudres en milieu liquide.

Dans ce chapitre prendra place l'étude expérimentale de la dispersion de poudre en milieu liquide. Pour mener à bien cette investigation, la poudre employée est le talc fractionné sous différentes granulométries.

En premier lieu seront exposées la **description** et l'obtention de cette poudre. Il y succèdera les **caractérisations physique** et **physico chimique** de la poudre.

Ensuite, le montage expérimental sera résumé. Nous utilisons un **capteur à fibre optique**, ce dernier, décrit dans le précédant chapitre ayant déjà été utilisé pour quantifier la dispersion du cacao dans l'eau.

Les cinétiques de dispersion ont été lissées avec un modèle exponentiel à deux paramètres. Ces derniers nous permettent d'étudier l'influence de la **concentration** en particules à disperser dans le liquide mais surtout l'influence de la **vitesse d'agitation** à laquelle seront soumises les particules. L'étude de la **tension de surface** du liquide prendra place puisque comme cela a été mentionné au préalable, le mouillage d'une poudre est une étape primordiale dans le processus de dispersion.

Au cours de ce chapitre les comportements en dispersion seront analysés ; nous définirons des paramètres caractéristiques qui seront mis en relation avec les propriétés des solides divisés étudiés.

## 1. LE TALC

Le choix d'étudier le comportement en dispersion du talc a été effectué pour diverses raisons. A la vue du système de mesure utilisé, il est apparu opportun d'utiliser une poudre de couleur claire, ceci pour obtenir une précision plus importante dans les résultats. Le talc est une poudre connue pour avoir de très nombreuses applications comme nous le détaillerons ci-dessous. Il est chimiquement inerte, insoluble et donc n'interagira pas avec les solvants aqueux. Il est hydrophobe et ne sera donc pas facilement mouillable, la dispersion n'en sera que plus lente et plus difficile.

La dispersion de ce solide divisé sera donc étudiée.

### 1.1. GENERALITES - MINERALOGIE DU TALC

Le talc est un phyllosilicate trioctaédrique à trois couches dont la formule structurale  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  peut être schématisée de la façon suivante (Figure II. 1):

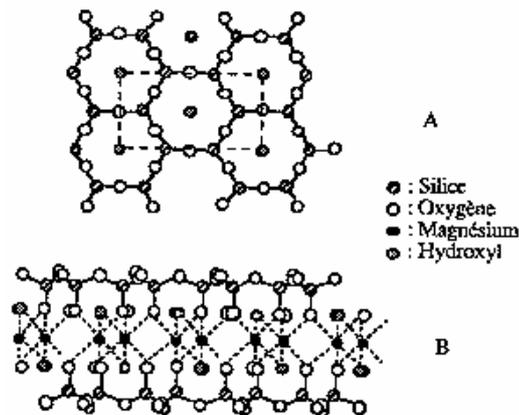


Figure II. 1: Schéma structural du talc (Betekhine, 1968),

A Projection du réseau hexagonal sur le plan 001.

B Projection des 3 couches sur le plan 110.

La couche centrale, constituée d'octaèdres de type brucite, est emprisonnée entre deux couches de tétraèdres de silice. Les feuillets élémentaires sont électriquement neutres et ne sont reliés entre eux que par des interactions de Van der Waals. Ce type d'interactions est à l'origine de la lamellarité du talc et donc de sa douceur. L'équidistance d'empilement est de 9,36 Å. Les Figure II. 1 II. 2 représentent respectivement la structure cristalline sous forme de projection et la structure du talc.

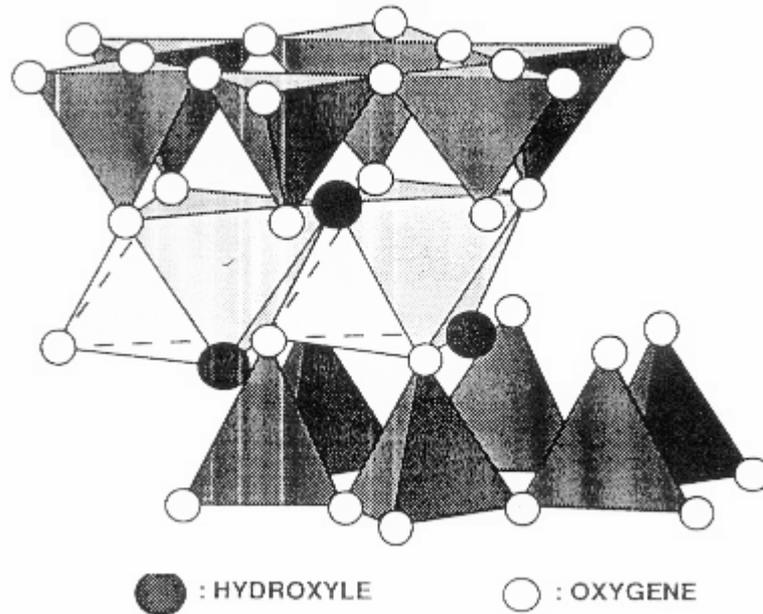


Figure II. 2 : Structure du talc

Cette structure en feuillets, propre à tous les phyllosilicates, fait apparaître deux types de surfaces :

- Surfaces de type **basal** formées par les liaisons siloxanes Si-O-Si, nombreuses et peu réactives.
- Surfaces **latérales** composées de fonctions silanols Si-O et de fonctions Mg-O, beaucoup plus réactives.

Ces deux types de surfaces induisent de nombreuses propriétés et certaines spécificités de comportement (Villieras F. *et al.*, 2002).

## ***1.2.PROPRIETES CHIMIQUES DU TALC***

### **1.2.1. Le talc : acide ou basique ?**

La tendance globale du talc est basique, (Comard M.P., 2001; Michot L.J., 1990). Or la basicité ne peut provenir que **des surfaces basales**. Elles présentent en effet des liaisons Si-O-Si. Dans cette configuration, l'oxygène contient deux paires d'électrons libres. Selon la définition de Lewis, une base est une espèce qui peut offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique. Une base de Lewis est donc un donneur d'électrons.

Les **surfaces latérales** présentent un caractère plutôt acide au sens de Brönsted-Lowry : un acide est une espèce qui a tendance à perdre un proton. Or ces surfaces présentent des fonctions silanols Si-OH, dont un hydrogène est labile. De plus, le talc présente des sites superficiels susceptibles de former des liaisons hydrogènes, ce qui lui confère une forte acidité.

### 1.2.2. Le talc : hydrophile ou hydrophobe ?

De prime abord, le talc semble être hydrophobe. En effet, lorsqu'il est dispersé dans une phase aqueuse, on observe une flottation des particules, paramètre signifiant le caractère plutôt hydrophobe de cette argile.

Cette hydrophobicité provient des surfaces basales (structure en feuillets) qui présentent des ponts siloxanes. Ces surfaces sont majoritaires et le talc est considéré comme hydrophobe. Les surfaces latérales présentent, elles, un comportement plus hydrophile de par la présence de fonctions silanols qui sont hydrophiles. Or certaines études, (Michot L.J., 1990; Malandrini H, 1996), mettent en évidence que l'hydrophobie proviendrait en fait des molécules adsorbées en surface telle que l'azote. Le talc dégazé ne peut être considéré comme hydrophobe, car les tétraèdres de silice présents au niveau des surfaces basales forment une cage hexagonale au fond de laquelle se trouve un hydroxyle appartenant à la couche octaédrique. Les molécules ayant un moment multipolaire élevé s'adsorbent sur ces sites en interagissant avec l'hydroxyde (-OH). Dans des conditions ambiantes, l'adsorption de vapeur d'eau neutralise ces sites de forte énergie, ce qui explique cette apparente hydrophobicité.

En résumé, le talc apparaît à *l'état naturel* comme étant **hydrophobe**.

Ces éléments seront pour nous essentiels à prendre en compte. Dans un procédé de dispersion, la poudre ne subit pas de traitement préalable de dégazage ; elle doit être utilisée dans son état naturel. Cependant, les conditions de stockage, de transport ainsi que l'historique de la poudre seront des paramètres à prendre en compte lors des essais. Les poudres seront en effet susceptibles d'avoir des hydrophobicités différentes en fonction du degré d'humidité relative à laquelle elles auront été exposées.

## 1.3. ENERGIE DE SURFACE

Comme nous l'avons précédemment signifiée, l'énergie de surface se décompose en un terme dispersif et un terme non dispersif (polaire).

### 1.3.1. Composante dispersive

En fonction de la méthode de mesure utilisée pour accéder à la composante dispersive de l'énergie de surface du talc, les résultats sont très disparates. En effet, mesurée par dépôt de gouttes à la surface du solide (Schrader M.E. & Yariv S., 1990), elle est de 44,9 mJ/m<sup>2</sup>. Mesurée par la technique de la capillaire en utilisant l'équation de Washburn, elle oscille entre de 30,7 à 38,3 mJ/m<sup>2</sup> en fonction du traitement des résultats, à savoir, traitement par le calcul ou de façon strictement graphique (Van Oss C.J. *et al.*, 1993). Par calorimétrie d'immersion,

Malandrini (Malandrini H *et al.*, 1997) trouve une valeur de 59 mJ/m<sup>2</sup>, une différence si importante est due au dégazage du talc préalable à l'immersion pour les résultats de Malandrini et à l'adsorption d'eau à la surface de la poudre pour les résultats de Van Oss.

Ces données caractérisent la composante dispersive pour, en théorie, l'ensemble de la poudre, surfaces basales et latérales. Or les surfaces basales sont d'énergie beaucoup plus faible que les latérales et selon Michot, (Michot L.J., 1990), on aurait une valeur de 35 mJ/m<sup>2</sup> pour les basales et de 140 mJ/m<sup>2</sup> pour les latérales par CGI. Ce dernier résultat est très proche de celui trouvé par Comard (Comard M.P., 2001).

### 1.3.2. Composante non dispersive

Giese et Costanzo (Giese R.F. *et al.*, 1991), caractérisent cette composante spécifique par une technique de montée capillaire. Ils ont ainsi accès, en utilisant des liquides de polarités différentes, aux paramètres polaires, donneurs et accepteurs,  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$ . Les valeurs suivantes ont été mesurées :  $\gamma^+ = 2,4$  mJ/m<sup>2</sup>;  $\gamma^- = 2,7$  mJ/m<sup>2</sup>. Ces deux paramètres sont à relier aux propriétés acides et basiques du talc puisque  $\gamma^+$  représente les sites de type acides de Lewis et  $\gamma^-$  les sites de type bases de Lewis. On constate donc que la proximité de ces faibles valeurs montrerait que le talc est plutôt apolaire et amphotère.

## 1.4. PROPRIETES PHYSIQUES DU TALC

Le talc est une argile de couleur blanche, de masse volumique 2,7 à 2,8 g/cm<sup>3</sup>, de dureté faible, (1 sur l'échelle de Mohs), il est biréfringent (indice de réfraction 1,54 et 1,59), et il est isolant. Sa température de fusion est d'environ 1400°C.

L'impureté la plus présente est la chlorite qui présente de nombreuses propriétés identiques au talc (phyllosilicate, structure en feuillets, température de fusion 1400°C).

## 1.5. LE TALC, INTERET INDUSTRIEL

Le talc est un minerai industriel surtout connu pour sa grande inertie chimique. Il est très souvent utilisé comme charge minérale mais ses différentes propriétés font qu'il entre dans la composition de différentes formulations relatives à des domaines industriels très divers.

Les différents domaines d'application du talc sont représentés sur la Figure II. 3 :

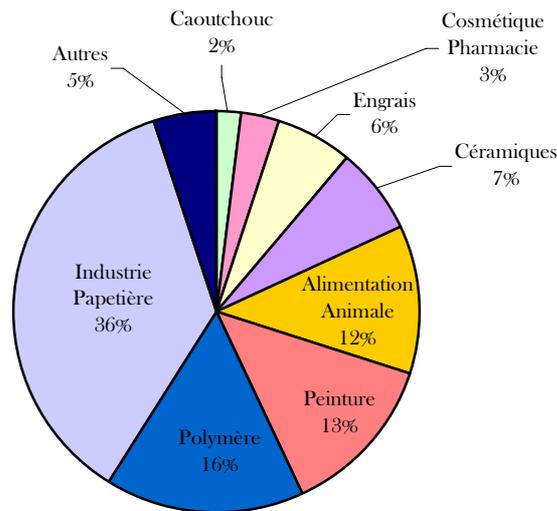


Figure II. 3 : Domaine d'utilisation du talc (diagramme circulaire)

### 1.5.1. Industrie papetière

Le talc est utilisé comme agent antipoix car il possède la propriété de fixer les poix cellulosiques et donc d'empêcher la formation d'agglomérats de résine, et comme charge (ce qui permet de diminuer le prix de revient de la feuille). Il apporte un meilleur lissé et une imprimabilité supérieure, et c'est un agent de couchage : sa blancheur, son opacité et sa faible abrasivité en font un matériau intéressant.

Mais l'hydrophobie du talc rend délicate la manipulation des pulpes à fort extrait dont les propriétés rhéologiques sont médiocres.

### 1.5.2. Les polymères

Le talc est un matériau de charge de certains polymères, entre autres du polypropylène. Le talc réduira la résistance à la flexion et augmentera la stabilité thermique à long terme ainsi que la température de déformation, ce qui permet l'usinage de pièces à haute température. Il est aussi un agent nucléant hétérogène de la cristallisation des polymères.

### 1.5.3. Les peintures

Le talc est une charge très importante dans l'industrie des peintures. En effet, opacité, blancheur, lamellarité, inertie chimique et balance hydrophile / hydrophobe sont des propriétés qui améliorent l'écoulement, les propriétés de résistance au vieillissement et le pouvoir couvrant.

#### **1.5.4. Agroalimentaire : Alimentation animale et humaine**

Le talc est, dans l'industrie agroalimentaire, utilisé comme agent lubrifiant, pour éviter la prise en masse, ainsi que pour sa non-toxicité. Il sert d'anti-collant dans l'alimentation humaine (confiserie).

#### **1.5.5. Industrie céramique**

Le talc agit ici comme fondant, il est détruit au cours de la cuisson. Dans l'industrie des faïences, il évite, lors de la dilatation thermique, la rupture de l'émail. Il est aussi utilisé dans les supports de cuisson, les résistances électriques ou encore les pots catalytiques car il donne une bonne résistance aux brusques variations de températures. Il entre dans la composition de certaines porcelaines très solides et isolantes à hauteur de 90 %, et intervient dans la composition des prothèses dentaires.

#### **1.5.6. Les engrais**

Utilisé comme antimottant, il empêche la prise en masse des engrais minéraux. Et là encore ce sont ses propriétés lubrifiantes et hydrophobes qui sont utilisées. Il permet aussi de diminuer la concentration en azote par dilution, ce qui écarte les risques d'explosion.

#### **1.5.7. Pharmacie et Cosmétique**

Bien que ce soit une des applications les moins importantes en tonnage, le talc est surtout connu pour son utilisation dans ces deux industries. En effet, sa douceur et sa blancheur en font un composant de choix. Il entre dans la composition des rouges à lèvres, vernis à ongles, poudres libres diverses... En pharmacie, il sert essentiellement d'excipient grâce à son inertie chimique.

Ces applications demandent des produits très purs et très blancs exempts de toute contamination.

### ***1.6. CONCLUSION***

Comme cela a été montré dans le chapitre 1, (deuxième partie), le talc est un solide utilisé dans de très nombreuses applications industrielles. Etant hydrophobe il est difficile à immerger dans un milieu aqueux.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier l'influence de 4 paramètres sur les cinétiques de dispersion. Un lot de talc a été échantillonné sous trois granulométries différentes. On étudiera sur chaque fraction l'influence de la puissance d'agitation, de la concentration et de la tension de surface du liquide sur les cinétiques de dispersion.

## 2. CARACTERISATION DES PARTICULES DE TALC

### 2.1. OBTENTION DES ECHANTILLONS ET PROPRIETES PHYSIQUES

#### 2.1.1. Obtention des échantillons

Le talc (T00) utilisé pour cette étude provient de la société « Talcs de Luzenac », il a, dans un premier temps, été tamisé pour obtenir des particules de taille inférieure à 40  $\mu\text{m}$  au moyen d'une tamiseuse RETSCH®. Les particules sont ensuite séparées en fonction de leur taille au moyen d'un classificateur pneumatique à vortex forcé Alpine® Turboplex 50 ATP. Les particules sont soumises à une force centrifuge ainsi qu'à la gravité. Elles sont entraînées par un vortex créé artificiellement au moyen d'une turbine actionnée mécaniquement. Les particules séparées par un classificateur à vortex forcé sont entraînées par la vitesse angulaire de l'air qui est égale à la vitesse de rotation du rotor constitué de pales. La composante radiale de la vitesse de l'air est constante. Dans le cas du classificateur Alpine® Turboplex 50 ATP, le rotor de classification peut être considéré comme une simple cage d'écureuil entraînée par un moteur (Godet L., 2001).

Les particules sont donc classées avec trois vitesses résumées dans le Tableau 1.

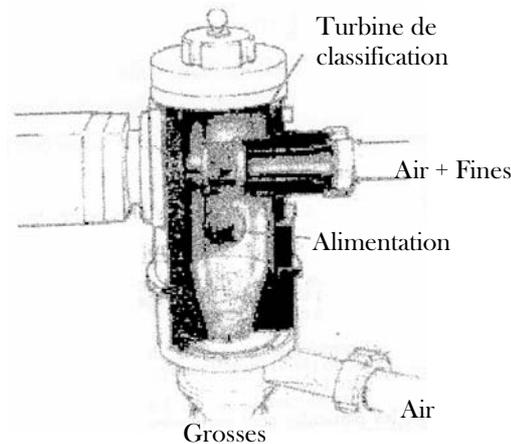


Figure II. 4 : Classificateur Alpine 50 ATP

Tableau 1 : Talcs sélectionnés

Talc	Vitesse de rotation (rpm)	$d_{50}$
1	7 000	13,1
2	9 000	8,7
3	11 000	5,9

### 2.1.2. Granulométrie des échantillons

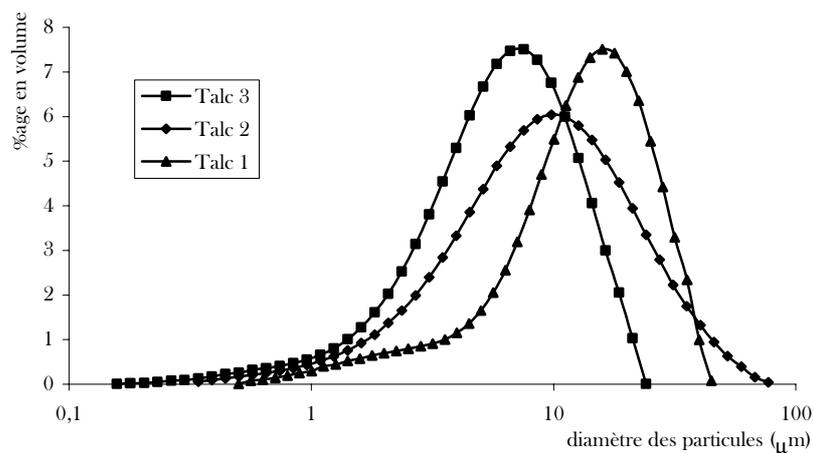
La taille des particules primaires est déterminée par granulométrie laser ; Malvern® Mastersizer 2000 en voie sèche.

Cette technique est basée sur le principe suivant : lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction. Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est fonction du rayon des particules, l'angle de diffraction étant d'autant plus grand que le diamètre des particules est faible. Si la taille des particules est proche de la longueur d'onde de la lumière utilisée, la théorie de Mie apporte une précision indispensable. Elle est basée sur le principe que la lumière n'est pas seulement diffractée par les particules mais aussi réfléchi et diffusée.

La poudre est alimentée au moyen d'une trémie vibrante et dispersée dans l'air avec un système venturi. Les courbes granulométriques des talcs étudiés sont représentées sur la Figure II. 5. On détermine des diamètres caractéristiques :  $d_x$ , tel que x pourcent des particules soient de taille inférieure à cette valeur ; ainsi que le span, caractéristique de l'étendue de la distribution granulométrique, c'est à dire de sa largeur  $span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$ . Le diamètre de Sauter  $d_{3/2}$  est aussi déterminé, il caractérise la forme des particules, il établit un rapport entre les effets de volume (inertie) et de surface (traînée).

**Tableau 2 : Diamètres caractéristiques des particules primaire de talc**

Talc	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{3/2}$	span
1	4,078	13,069	25,861	7,62	1,6667
2	2,528	8,666	24,362	5,13	2,519
3	2,012	5,858	12,705	3,62	1,825



**Figure II. 5 : Distribution en taille des particules de talc**

Trois talcs de granulométries différentes ont été obtenus. Le 3 présente une distribution plus étendue que les deux autres.

### 2.1.3. Masse volumique

La masse volumique vraie  $\rho_{\text{vraie}}$  est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics® Accupyc 1330. On mesure le volume réel d'un échantillon de poudre de masse connue en se basant sur le principe de déplacement d'un gaz. Dans un premier temps, une succession de purges est réalisée afin de nettoyer l'échantillon et de supprimer l'air et l'humidité de l'intérieur des chambres. Cette technique utilise la loi des gaz parfaits, la variation de pression en hélium est mesurée dans un volume calibré. L'hélium est utilisé car la taille de cette molécule est faible, donc le volume accessible sera important.

La masse volumique vraie des trois talcs est de 2,79 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.1.4. Propriété d'écoulement

Ces données sont essentielles à connaître car l'alimentation en poudre de la cuve dans laquelle se fait la dispersion pourrait influencer les résultats.

Les propriétés d'écoulement des poudres sont caractérisées au moyen d'un testeur de poudre Hosokawa®. La capacité d'une poudre à s'écouler est influencée par l'arrangement entre les particules ainsi que par la cohésivité et les interactions qui s'exercent entre les particules. Les propriétés d'écoulement des poudres sont estimées par les densités aérées ( $\rho_{\text{aérée}}$ ) et tassée ( $\rho_{\text{tassée}}$ ). Ces mesures sont effectuées à l'aide d'une cellule de volume fixe. Pour la densité aérée, la cellule est remplie avec la poudre et pesée, pour la densité tassée, la cellule subit 180 « tapes » et ensuite, elle est pesée.

De plus, l'indice de Carr ( $I_c$ ) et le rapport de Hausner ( $H_R$ ) sont déterminés. L'indice de Carr permet le classement des poudres en fonction de leur coulabilité, le rapport de Hausner détermine leur résistance au cisaillement.

$$I_c = \frac{\rho_{\text{tassée}} - \rho_{\text{aérée}}}{\rho_{\text{tassée}}} \quad (II.1)$$

$$H_R = \frac{\rho_{\text{tassée}}}{\rho_{\text{aérée}}}$$

**Tableau 3 : Coulabilité d'une poudre évaluée par l'indice de Carr**

Indice de Carr	Coulabilité	Diagnostic de la poudre
0,05 < $I_c$ < 0,15	Excellente	Granulés, sable, poudre sans fines, ni fibres
0,15 < $I_c$ < 0,18	Bonne	
0,18 < $I_c$ < 0,22	Médiocre	Poudre avec peu de fines, densité élevée en particules
0,22 < $I_c$ < 0,35	Mauvaise	Poudre avec fines, fusante
0,35 < $I_c$ < 0,40	Très mauvaise	Poudre cohésive
$I_c$ > 0,40	Exécrable	Poudre très cohésive

**Tableau 4 : Cohésivité d'une poudre évaluée par l'indice de Hausner**

Rapport d'Hausner	Cohésivité
$H_R < 1,25$	sableuse ou granuleuse
$1,25 < H_R < 1,4$	Fusante
$H_R > 1,4$	Cohésive

Les caractéristiques physiques de ces poudres sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 5 : Propriétés d'écoulement des poudres**

Talc	$\rho_{\text{vraie}}$	$\rho_{\text{aérée}}$	$\rho_{\text{tassée}}$	$H_R$	$I_c$
1	2,79	0,30	0,79	2,68	0,62
2	2,79	0,29	0,68	2,35	0,58
3	2,79	0,18	0,53	2,94	0,66

On remarque que plus la granulométrie est faible, plus les densités apparentes (aérée et tassée) sont faibles. Ces différences s'expliquent simplement par la porosité interparticulaire qui augmente lorsque la taille des grains diminue. Les grains présentant des formes similaires, l'arrangement entre les particules ne sera pas le facteur principal de ses écarts.

Nous effectuerons les cinétiques de dispersion du talc sur trois échantillons de granulométrie différentes, mais de même masse volumique. Les propriétés d'écoulement sont semblables pour les trois à savoir une mauvaise coulabilité définie par l'indice de Carr et une forte cohésivité selon le rapport de Hausner. Les dispersions ne seront donc pas influencées par les propriétés d'écoulement des poudres qui auraient été susceptibles de modifier ces résultats pendant l'alimentation du réacteur.

### 2.1.5. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide caractérise la surface de contact entre le solide et son environnement extérieur. Elle est définie par la surface totale par unité de masse. Plus elle est importante plus les interactions avec ce milieu seront importantes. Pour la déterminer, on mesure la quantité de vapeur ou de gaz adsorbée sur la surface sous forme de monocouche (Rouquerol F. *et al.*, 1999). La surface prise en compte est la surface accessible par les molécules, elle inclut donc la porosité ouverte. En général, la monocouche adsorbée est déterminée par application du modèle Brunauer, Emmet et Teller (BET). Dans ce modèle les isothermes de sorption (représentées par  $M_s/M_m$  en fonction de  $(P/P_0)$ ) sont linéarisées (entre 0,05 et 0,40) avec l'équation :

$$\frac{p/p_0}{(1-p/p_0)} \frac{1}{M_m} = \frac{c-1}{M_a c} p/p_0 + \frac{1}{M_a c} \quad (\text{II.2})$$

Les gaz utilisés sont inertes (azote ou argon), pour améliorer l'adsorption, on utilise ses gaz à proximité de leur température d'ébullition, c'est à dire 77K (-196°C). Pour l'adsorption de vapeur organique le liquide doit mouiller la poudre parfaitement. Celle-ci doit être thermodynamiquement stable. La limite d'utilisation des solvants est fonction de la taille de la molécule.

$$S_s = S_T / M_c \quad (II.3)$$

$$S_T = M_m * N * A_a / M_a$$

$S_s$  : Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)

$S_T$  : Surface totale (m<sup>2</sup>)

$M_c$  : Masse totale de l'échantillon (g)

$M_m$  : Masse de vapeur adsorbée sous forme monocouche

$N$  : Nombre d'Avogadro : (6,022.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

$A_a$  : Surface spécifique de l'adsorbat

$M_a$  : Masse molaire de l'adsorbat

Deux techniques différentes ont été utilisées pour mesurer la surface spécifique des talcs. Elles utilisent toutes les deux le modèle BET.

La première est mise en place avec un Micromeritics® Asap 2010, l'argon a été utilisé, à une température de 77K. La surface moléculaire de cette molécule est de 14,2 Å<sup>2</sup>.

Pour la sorption de vapeur en dynamique effectuée avec une DVS-2 de Surface Measurement Systems®, trois solvants ont été utilisés, leur caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 6 : Caractéristique des solvants utilisés**

Solvant	Encombrement moléculaire (Å <sup>2</sup> )	Masse molaire (g/mol)
Hexane	51,5	86,18
Eau	10,4	18
Isopropanol	44,0	60,1

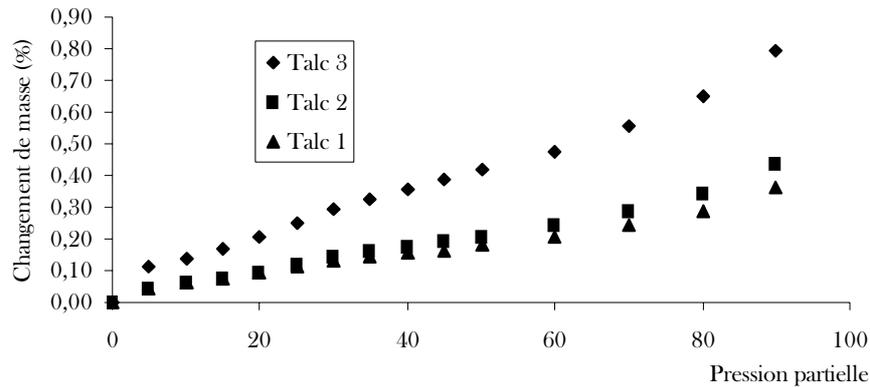
Le solvant utilisé est l'hexane (51Å<sup>2</sup>), avec une DVS 2, à température contrôlée de 25°C. L'application du modèle BET est faite entre une humidité relative de 0 et 40%. En étudiant l'allure des isothermes de sorption avec les trois solvants, on constate un comportement similaire des trois talcs. Les talcs de granulométrie plus faibles adsorbent de plus importantes quantités de solvants car leur surface développée est plus grande. La masse totale de molécules adsorbées est récapitulée dans le Tableau 7 à une pression partielle maximale de 90%. L'étude de la désorption, montre qu'il n'y a pas de rétention de solvant donc pas de modifications structurales des talcs.

**Tableau 7 : Masse d'adsorbat**

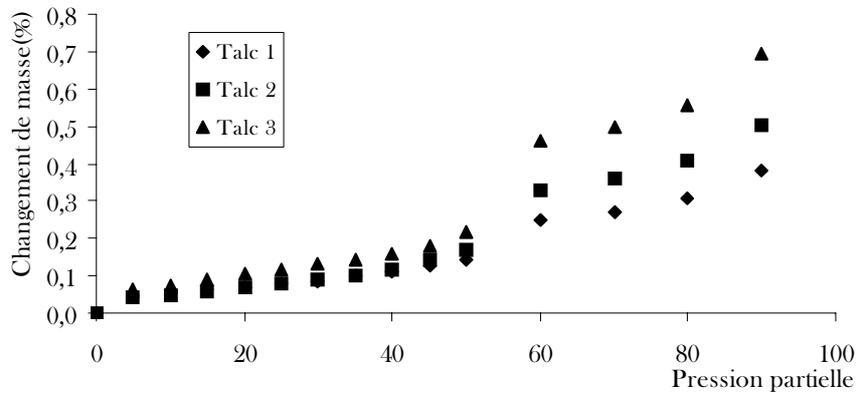
Talc	%M (hexane)	%M (Eau)	%M (Isopropanol)	Mm(argon)
1	0,36	0,18	0,37	0,63
2	0,43	0,15	0,51	
3	0,80	0,29	0,69	1,07

**Tableau 8 : Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)**

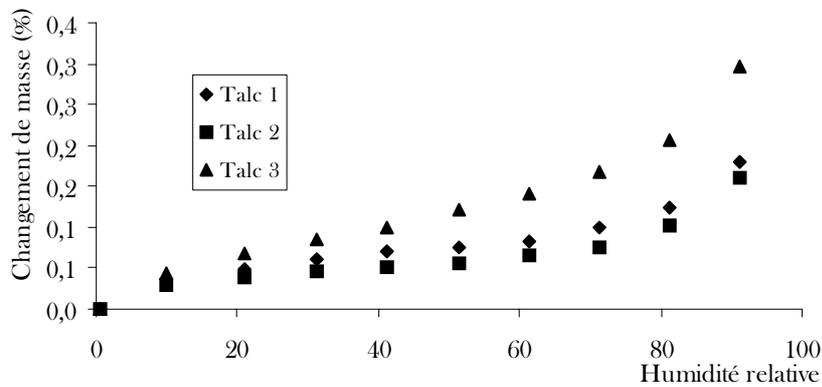
Talc	S <sub>s</sub> (Argon)	S <sub>s</sub> (Eau)	S <sub>s</sub> (Isopropanol)	S <sub>s</sub> (Hexane)
1	3,1	1,59	3	3,9
2	3,5	1,14	3,36	4,5
3	5,2	2,4	4,5	8,8



**Figure II. 6 : Isothermes de sorption à l'hexane**



**Figure II. 7 : Isotherme de sorption d'isopropanol**



**Figure II. 8 : Isotherme de sorption d'eau**

Les surfaces spécifiques ont été mesurées avec l'eau essentiellement dans le but de calculer la pression d'équilibre d'étalement comme nous le verrons dans le paragraphe 2.2.5. Le talc étant, à l'état naturel hydrophobe, les quantités d'eau adsorbées sont faibles. Et les surfaces spécifiques sont inférieures à toutes les autres mesures.

Les surfaces spécifiques mesurées avec l'hexane sont légèrement supérieures à celles mesurées à l'argon.

Les surfaces mesurées avec l'isopropanol sont très proches de celles mesurées avec l'argon. Cependant les valeurs avec l'isopropanol devraient être légèrement supérieures ce qui n'est pas le cas. On constate sur les isothermes fait avec l'isopropanol, Figure II. 7, une cassure dans les courbes aux environs de 55% d'humidité relative. Comme nous l'avons vu lors de la description du talc, il présente deux types de surface. Il est donc possible que la vapeur s'adsorbe sur le second type de surface ou alors que la surface soit totalement saturée en isopropanol à 50% de pression partielle (monocouche) et donc une seconde couche de molécules viendrait s'adsorber sur la première au delà de cette pression..

### 2.1.6. Diffraction rayons X

Il est important de s'assurer que les trois échantillons de talcs présentent le même taux de cristallinité car comme l'a montré Terada (Terada K. & Yonemochi E., 2004), le broyage affecte ce taux en le diminuant et augmente sa composante polaire d'énergie de surface. Donc il sera important de confirmer ce résultat par une étude physico-chimique permettant de mesurer l'énergie de surface de ces trois échantillons.

La Figure II. 9 présente le spectre de diffraction des rayons X des talcs étudiés.

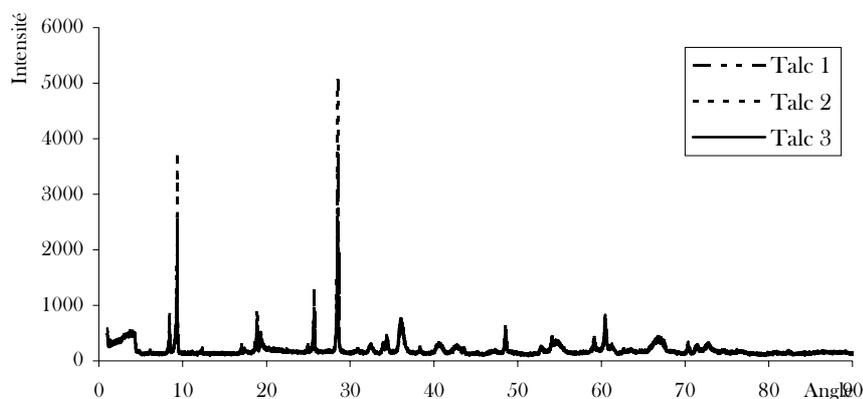


Figure II. 9 : Spectre de diffraction rayons X

Les trois spectres sont confondus. Le broyage n'a donc pas affecté la cristallinité des fractions de talc.

### 2.1.7. Observation morphologique

Les trois échantillons ont été observés au Microscope Electronique à Balayage. ESEM XL 30, Philips®, après métallisation des échantillons à l'or.

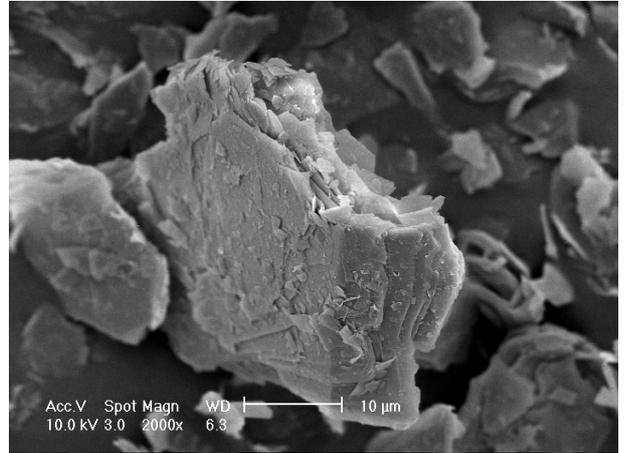
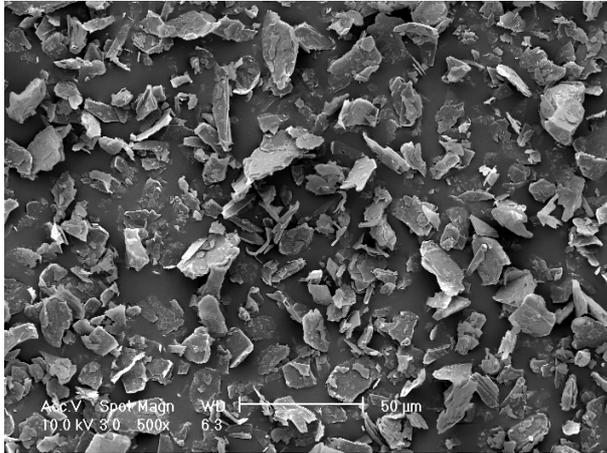


Figure II. 10 : Talc 1, Photographies MEB

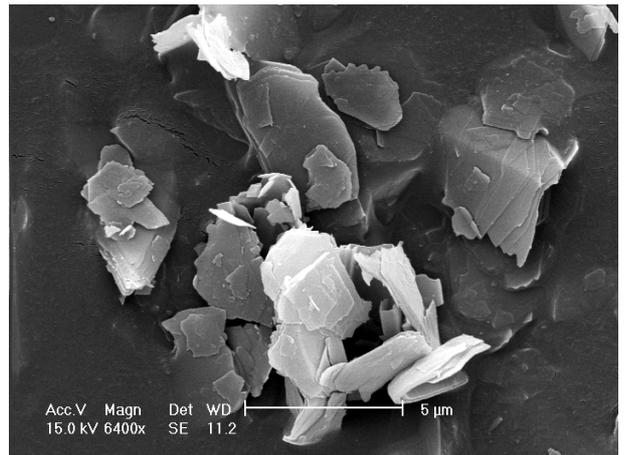
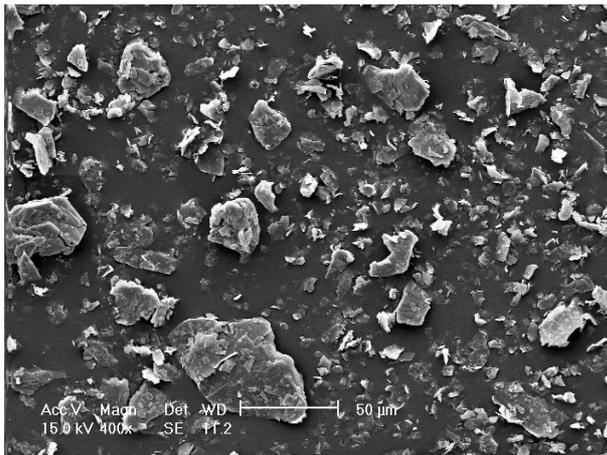


Figure II. 11 : Photographies MEB, Talc 2

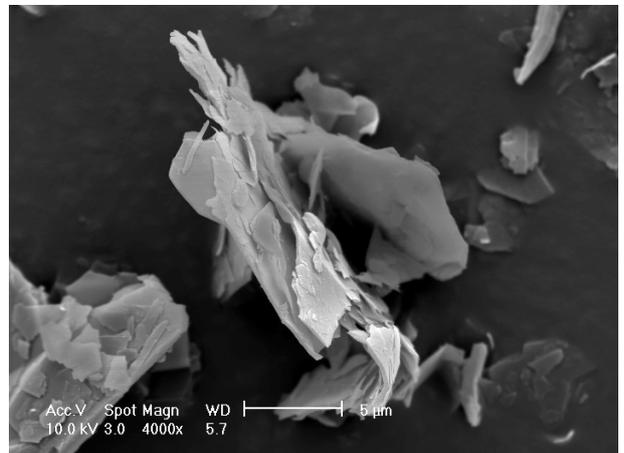
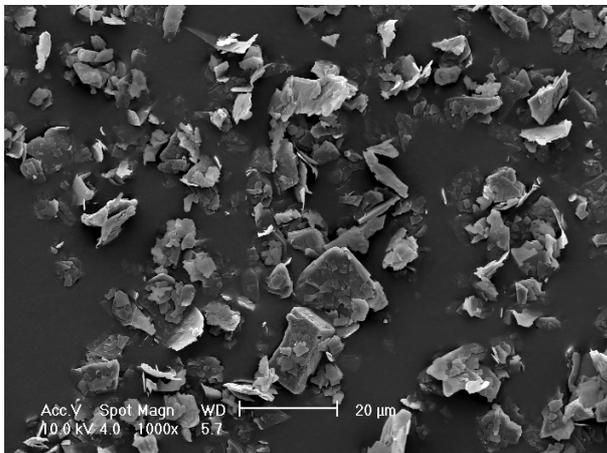


Figure II. 12 : Talc 3, Photographies MEB

On observe sur ces photos MEB que la structure des trois talcs est la même, structure en feuillets. On remarque la présence de surfaces latérales importantes à l'opposé des surfaces basales très faibles.

## ***2.2. ENERGIE DE SURFACE DU TALC***

Comme nous l'avons mis en évidence lors de l'étude bibliographique relative à la dispersion des poudres, il est essentiel de déterminer l'énergie de surface de la poudre pour calculer l'énergie nécessaire à la création d'interfaces solide / liquide et donc à la mise en suspension des particules.

Il est difficile de mesurer avec exactitude l'énergie de surface des solides pulvérulents et en particulier celle du talc. Pour cette raison, différentes techniques ont été utilisées dans le but de pouvoir comparer ces résultats. Ce travail a été fait sur trois talcs, provenant du même gisement (Luzenac en Ariège), qui diffèrent par leurs tailles. Et comme nous savons que le broyage est susceptible de modifier l'énergie de surface du talc par une modification du ratio entre surface basale et latérale (Zbik M. & Smart R St C., 2002), les analyses ont été effectuées sur les trois échantillons de diamètre  $d_{50}$  respectif : 13  $\mu\text{m}$  pour le talc 1, 9  $\mu\text{m}$  pour le talc 2 et 5  $\mu\text{m}$  pour le talc 3. Cinq méthodes ont été utilisées. Elles sont détaillées ci-dessous de la moins précise à la plus précise.

### **2.2.1. Méthode de Stevens**

En premier lieu, l'énergie de surface de la poudre est estimée par la méthode de Stevens. Comme nous l'avons précédemment expliqué, la frontière entre mouillage et non mouillage de la poudre par le liquide est déterminée. Pour cela, les échantillons de talc sont saupoudrés sur les mélanges d'eau et d'isopropanol (Figure II. 13). Bien que cette méthode ne soit pas précise, elle n'en reste pas moins intéressante, elle est extrêmement simple à mettre en œuvre et permet d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie libre de surface d'une poudre.

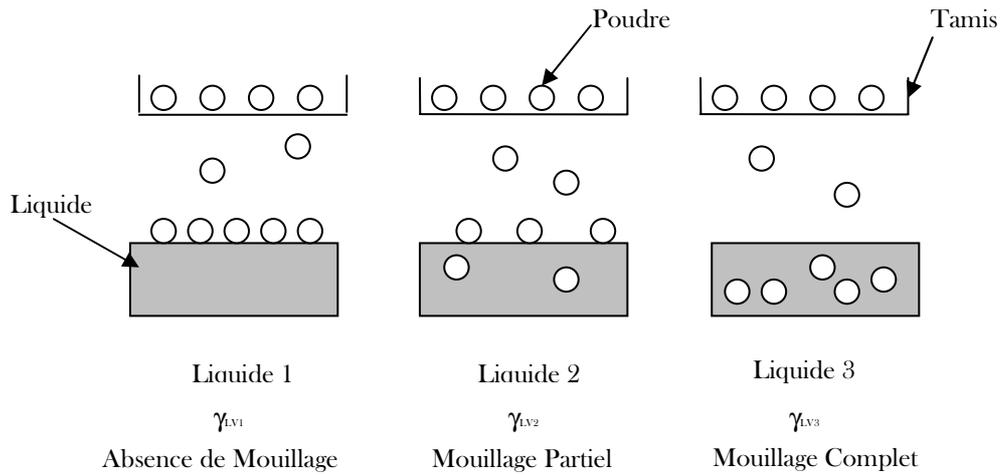


Figure II. 13 : Méthode de Stevens

Pour mieux appréhender la limite entre le mouillage et le non mouillage, du bleu de méthylène est ajouté à une concentration de 2‰. Cet additif permet de colorer les particules et ainsi d’avoir une meilleure estimation.

Le mélange de ces deux liquides (eau et isopropanol) permet de recouvrir une large gamme de tensions de surface allant de 21,4 à 72,8 mJ/m<sup>2</sup>. Les tensions de surface de ces mélanges ont été mesurées avec un tensiomètre Kruss® K12 et sont résumées dans le Tableau 9.

La limite entre mouillage et non mouillage peut être assez difficile à déterminer surtout pour des particules fines, la chute des premiers grains étant difficile à observer. L’appréciation de l’opérateur est l’élément essentiel à la détermination de cette limite.

Tableau 9 : Mesure du nombre de mouillage des talcs par la méthode de Stevens

Pourcentage en Ipr	Tension de surface (mJ/m <sup>2</sup> )	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0	72,1	-	-	-
5	50,1	-	-	-
10	42,7	-	-	-
12	40,4	-	-	-
14	38,5	-/~	-/~	-
15	36,8	~/+	~/+	-/~
20	33,9	+	+	~/+
25	30,7	+	+	+
30	28,2	+	+	+
50	25,0	+	+	+

Notation :

- : le liquide ne mouille pas le solide

-/~ : une très faible quantité de poudre reste en surface

~/+ : une faible quantité de poudre est mouillée

+ : le liquide mouille parfaitement le solide

La répétition des tests ainsi que l'estimation de la limite de mouillage par différents expérimentateurs nous permet de conclure que pour les talcs 1 et 2, les tensions de surface inférieures à 36,83 mJ/m<sup>2</sup> mouillent parfaitement ces poudres et pour le talc 3 cette valeur est de 33,92 mJ/m<sup>2</sup>. La limite supérieure est de 38,46 mJ/m<sup>2</sup> pour les deux premiers alors que le talc 3 n'est pas mouillé avec des tensions de surface supérieures à 36,83 mJ/m<sup>2</sup>.

Ce « nombre de mouillage » est considéré comme la valeur minimale de l'énergie de surface du solide.

$$36,83 \text{ mJ.m}^{-2} < \text{Nombre de Mouillage Talc 1} < 38,46 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$36,83 \text{ mJ.m}^{-2} < \text{Nombre de Mouillage Talc 2} < 38,46 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$33,92 \text{ mJ.m}^{-2} < \text{Nombre de Mouillage Talc 3} < 36,83 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Le talc 3 ayant une plus faible taille de particules, nous pouvons supposer que l'énergie gravitationnelle plus faible induit que la tension de surface du liquide permettant le passage des particules est plus faible. Nous considérerons avec cette première méthode qualitative que les trois échantillons présentent le même comportement.

### 2.2.2. Méthode de la goutte posée - angle de contact statique

L'angle de contact apparent entre un liquide et un lit de poudre est mesuré. Bien qu'il soit en théorie préférable de travailler avec un compact, cela se révèle donner des résultats pouvant être plus ou moins éloignés de la réalité pour le talc dont la structure est lamellaire (cela a fait l'objet d'une discussion dans le chapitre I). Ainsi les angles de contact mesuré entre la poudre et le liquide seront plus représentatifs des interactions entre le talc libre et le liquide qu'avec un compact.

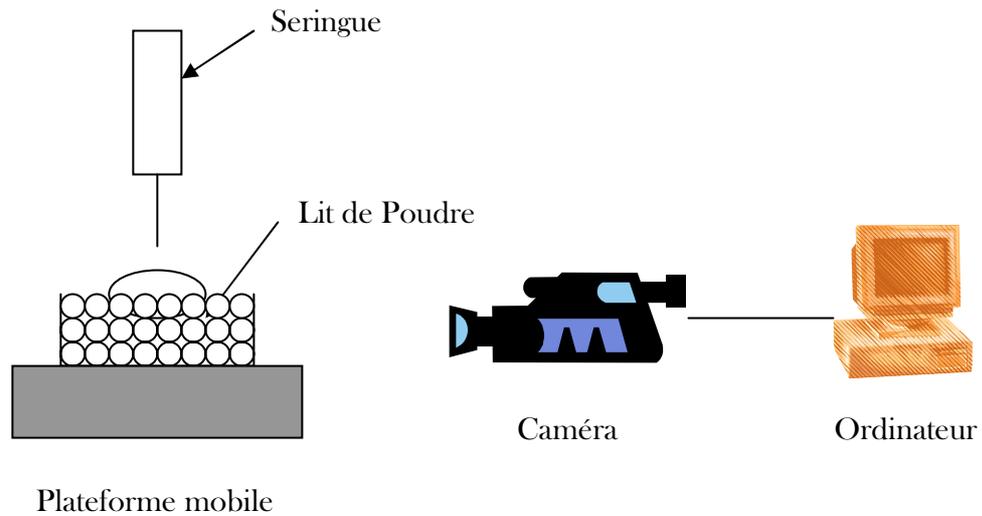


Figure II. 14 : Goutte Posée - Méthode de Zisman

Au moyen d'une caméra, le comportement d'une goutte de liquide sur la poudre est enregistré (Figure II. 14). L'angle de contact est déterminé grâce à un logiciel Kruss G40. L'angle est mesuré au temps  $t=0s$ . La cinétique de mouillage (étalement progressif de la goutte de liquide sur la poudre) n'est pas prise en compte.

Un volume de liquide constant  $50 \mu L$  est déposé à l'aide d'une micro seringue à la surface de la poudre. Comme pour la méthode de Stevens, des mélanges d'eau et d'isopropanol en concentration variable ont été utilisés.

Tableau 10 : Angle de Contact ( $\theta$ )

% Ipr	$\gamma_{LV}$	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0	73	87	88	87
2	61	86	86	86
5	51	85	85	84
7	47	84	83	83
10	43	82	82	79
15	38	72	70	71
20	35	60	62	60
25	32	47	49	47
30	30	30	31	30

On constate avec les résultats du Tableau 10 que l'eau est un mouillant médiocre du talc. Ce résultat est conforme à celui attendu car on a précédemment vu que le talc était hydrophobe à l'état naturel.

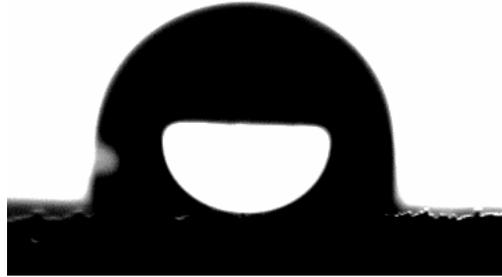


Figure II. 15 : Angle de contact eau / talc

L'énergie de surface de la goutte est calculée par la méthode de Zisman. Elle correspond à la valeur de la tension de surface pour laquelle l'angle de contact est nul.

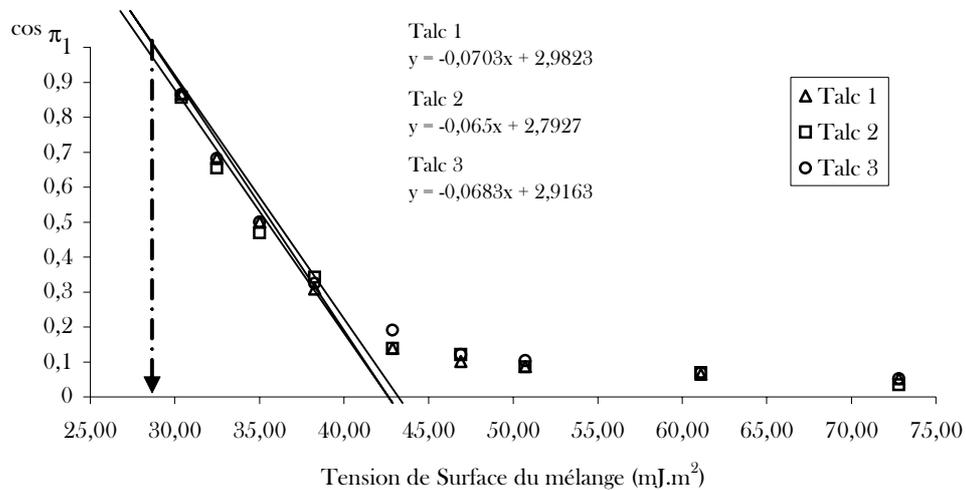


Figure II. 16 :  $\cos \theta$  en fonction de la tension de surface du mélange  $\gamma_{lv}$

Buckton (Buckton G., 1986) suggère de tracer  $(\cos \theta)^2$  en fonction de  $\gamma_{lv}$  car cela présente une meilleure signification théorique.

Dans l'étude de Zisman, l'extrapolation se fait par l'équation :

$$\cos \theta = 1 - \beta(\gamma_L - \gamma_c) \quad (\text{II.4})$$

A la vue de la courbe  $\cos \theta = f(\gamma_L)$  nous avons préféré faire une extrapolation uniquement dans la première partie de la courbe. En extrapolant les droites à la valeur de  $\cos \theta = 1$ , on trouve pour chaque talc les valeurs suivantes :

Tableau 11 : Tension de surface critique (mJ/m<sup>2</sup>)

Talc 1	28,2
Talc 2	27,6
Talc 3	28,1

Ces résultats sont très proches les uns des autres surtout si on considère que l'incertitude sur les mesures d'angle de contact est d'environ  $\pm 2^\circ$ . En utilisant la même technique sur des comprimés de talc, Yekeler (Yekeler M. *et al.*, 2004) trouve des résultats semblables, tension de surface critique d'environ  $30 \text{ mJ.m}^{-2}$ , avec des solutions de méthanol.

- **Existence et interprétation de la tension de surface critique d'un solide**

En combinant l'équation (I.46) et l'équation de Young, on obtient :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)^2}{4} \text{ et donc } \cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s / \gamma_L} \quad (\text{II.5})$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_L \left[ \frac{(1 + \cos \theta)^2}{4} - \cos \theta \right] \quad (\text{II.6})$$

Ainsi, quand  $\theta \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{SL} \rightarrow 0$ . Cela confirme l'interprétation intuitive de  $\gamma$ .

Sur la Figure II. 16 et le Tableau 10 on constate que l'angle de contact augmente et que le cosinus diminue quand la tension de surface augmente, et donc plus la tension de surface du liquide est importante, moins le mouillage sera bon. Mais deux comportements distincts peuvent être mis en évidence ; dans un premier temps si la tension de surface est inférieure à  $47 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\theta$  diminue rapidement avec  $\gamma$ . Au-delà de cette valeur cette décroissance est beaucoup plus lente et une forte augmentation de la tension de surface n'engendre qu'une faible augmentation de  $\theta$ .

Le changement de comportement de l'angle de contact en fonction de la tension de surface pourrait correspondre à l'énergie de surface du solide ( $47 \text{ mJ/m}^2$ ).

### 2.2.3. Méthode (h-e)

Différents liquides ont été testés. Seule l'eau a permis d'obtenir un résultat. La hauteur maximale atteinte est de  $0,44 \text{ cm}$ , le volume est de  $4 \text{ mL}$  et l'angle de contact trouvé est de  $68,75$  degrés. Avec l'isopropanol, le temps de latence est faible, donc le temps d'ajouter du liquide, celui-ci à été complètement absorbé par la poudre. Notre lit de poudre est trop rugueux pour que les mesures soient fiables et des mesures sur la poudre compactée, même à e faibles pression, ne donnent aucun résultat.

### 2.2.4. Méthode de montée capillaire

Comme nous l'avons vu l'équation de Washburn s'écrit :

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma_{LV} r \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{II.7})$$

Dans la pratique, on assimile le lit de poudre à une multitude (N) de petits capillaires de rayons moyens r, et en mesurant non plus la hauteur de liquide mais sa masse m, connaissant les propriétés du liquide, on peut écrire :

$$l = \frac{m}{\rho_L N \pi r_c^2} \quad (\text{II.8})$$

avec  $N\pi r_c^2$  = diamètre de l'ensemble des capillaires.

L'équation de Washburn est modifiée et on obtient pour N capillaires :

$$\frac{m^2}{t} = \pi^2 r_c^5 N^3 \frac{\rho^2 \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} = C \frac{\rho^2 \gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta} \quad (\text{II.9})$$

l : hauteur parcourue dans la poudre par le liquide

r : rayon du capillaire

$\eta$  : viscosité du liquide

m = : masse de liquide =  $l * N * \pi * r^2$

C = constante d'appareillage =  $\pi^2 r_c^5 n N^3$

$\gamma_{LV}$  : tension superficielle du liquide

$\theta$  : angle de contact

t : temps

$l * N * \pi * r^2$  = volume des capillaires

$\rho$  : masse volumique du liquide

La constante C dépend de la structure de la poudre, de son tassement et de la cellule utilisée... On la détermine avec un liquide parfaitement mouillant pour lequel l'angle de contact sera nul. C'est une constante pour un système poudre / cellule.

L'appareil utilisé est un tensiomètre Kruss® K12, composé d'une microbalance électronique sur laquelle une cellule en acier inoxydable (contenant la poudre à analyser) est fixée. Un réservoir de liquide est maintenu dans une double enveloppe thermostatée à température constante grâce à un bain thermostaté (Haak® K20/DC5) à 20°C. Dans le fond de la cellule, il est nécessaire de placer un filtre pour éviter que la poudre ne passe au travers des orifices. Une quantité de poudre est placée à l'intérieur de la cellule. Elle est tassée afin d'éviter les effets de voûte durant l'expérimentation. L'acquisition est faite avec le logiciel Kruss® Laboratory Desktop 3.0.

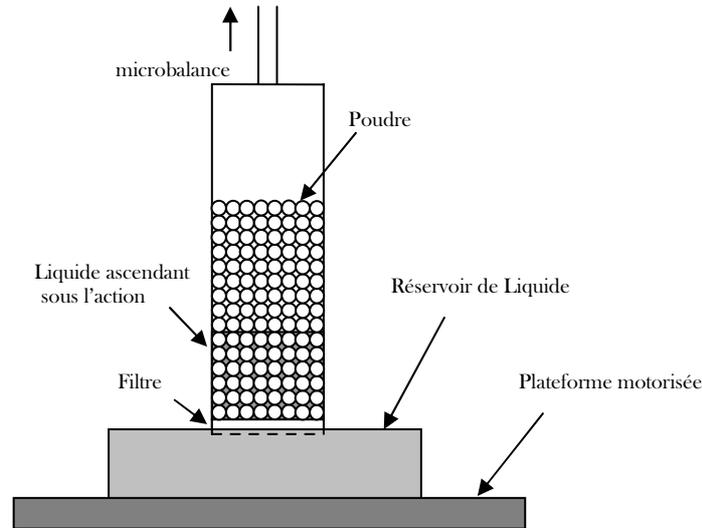


Figure II. 17 : Schéma / Montée Capillaire

*Détermination de la constante d'appareillage :*

Nous avons utilisé l'hexane comme liquide parfaitement mouillant du talc. Les valeurs des constantes d'appareillage sont calculées pour les différents talcs : en théorie si la taille des grains de poudre change, la valeur des constantes d'appareillage sera différente. Cependant on a constaté que les valeurs de C étaient très proches pour les 3 échantillons.

Tableau 12 : Valeur des constantes d'appareillages

Talc 1	$3,01.10^{-6} \text{ cm}^5$
Talc 2	$3,02.10^{-6} \text{ cm}^5$
Talc 3	$3,05.10^{-6} \text{ cm}^5$

En effet la forme des particules de talc est lamellaire. On peut supposer que ces particules s'organisent les unes par rapport aux autres et ainsi, quel que soit le diamètre original, la taille des capillaires sera sensiblement identique.

Après détermination de la constante d'appareillage, nous allons déterminer l'énergie de surface du talc grâce aux différents modèles précédemment exposés. Pour ce faire l'utilisation de plusieurs liquides a été nécessaire. Le choix s'est porté sur l'eau, l'isopropanol, le formamide et l'éthylène glycol. Les données relatives à ces solvants sont consignées dans le Tableau 13

Tableau 13 : Caractéristique des liquides utilisés (mJ/m<sup>2</sup>)

Liquide	$\gamma_L$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$	$\gamma$	$\gamma$
Eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Isopropanol	21,4	19,3	2,1		
Formamide	58	39	19	2,28	39,6
Ethylène glycol	48	29	19	1,92	47

Les valeurs des composantes (formamide et éthylène glycol) sont issues de Costanzo (Costanzo P.M. *et al.*, 1990).

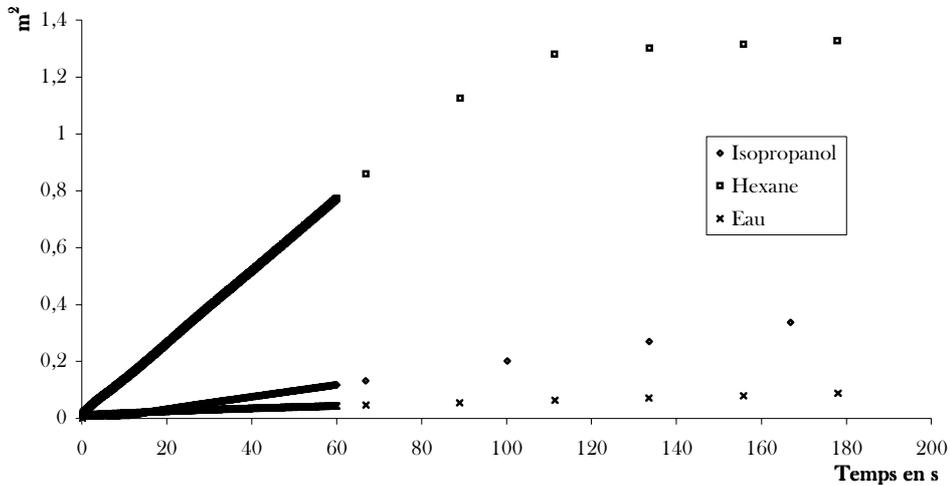


Figure II. 18 : Résultat en montée capillaire pour le talc 1

Sur la Figure II. 18 est représentée la masse au carré de liquide ayant pénétré le talc en fonction du temps. On confirme que l'hexane est un bon mouillant du talc car on atteint une masse d'hexane de 1,8 g pour une masse de poudre d'environ 2,2 g en un temps d'environ 100 s. En ce qui concerne l'isopropanol, le plateau est plus lent à atteindre, environ 300 s et la masse prise est de 0,7 g. Pour l'eau, à 300 s, le plateau n'est toujours pas atteint et la masse pénétrée est de 0,05 g.

Le fait de déterminer un angle ou un cosinus peut induire des erreurs importantes surtout pour les angles de contacts proches de 90°.

Nous avons déterminé les angles de contacts des différents talcs avec ces 4 liquides.

Tableau 14 : Angle de contact dynamique ( $\theta$ )

Liquide	Talc 3	Talc 2	Talc 1
Eau	89	89	89
Ethylène glycol	50	50	49
Formamide	46	46	45
Ipr	21	24	18

Dans le chapitre I, plusieurs modèles ont été exposés. Nous allons les appliquer au talc ci-dessous.

### 2.2.4.1. Modèle de Wu

Avec la moyenne harmonique du modèle de Wu et en utilisant le système eau / isopropanol nous trouvons une composante polaire supérieure à la composante dispersive. Ce résultat ne peut pas être logique car le talc hydrophobe présente des angles de contact inférieurs avec les alcanes et les liquides à composantes dispersives majoritaires. Cela caractérisant un meilleur étalement des liquides sur le solide, il est fort probable que le talc ait une composante apolaire supérieure à sa composante polaire. Avec les autres liquides testés, nous trouvons de façon systématique une valeur négative. Donc ce modèle ne peut pas être utilisé pour le talc.

L'utilisation de la moyenne géométrique harmonique, équation I.57, nous donne les valeurs suivantes : composante dispersive d'environ 200 mJ/m<sup>2</sup> et composante polaire d'environ 10 mJ.m<sup>2</sup> quelque soit le système utilisé. Ces résultats ne peuvent pas être écartés. Ils correspondent aux valeurs trouvées avec la chromatographie gazeuse inverse. Cette équation est utilisée pour les systèmes de haute énergie. Il est donc normal que les valeurs soient élevées.

### 2.2.4.2. Modèle de Owens Wendt et Kaeble

Les valeurs des énergies de surface et des composantes polaire et dispersive sont résumées dans le Tableau 15. Elles ont été calculées à l'aide de l'équation (I.51).

Tableau 15 : **Energie de surface du talc selon le modèle OWK.**

Talc	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$
3	40,7	6,7	47,4
2	40,5	7,0	47,6
1	41,2	6,4	47,5

### 2.2.4.3. Modèle de Van Oss

Dans ce modèle, la composante dispersive de l'énergie de surface est déterminée avec un alcane qui est considéré comme étant parfaitement mouillant de la poudre. Pour les autres composantes, la résolution du système d'équation (I.52) est faite.

Tableau 16 : **Energie de surface du talc selon le modèle de Van Oss (mJ/m<sup>2</sup>)**

Talc	$\gamma^{nw}$	$\gamma^{ob}$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$
3	36,8	9,9	3,5	7,0	46,7
2	36,8	9,6	3,4	6,7	46,4
1	36,8	9,5	3,3	6,9	46,3

Tout comme Michalski (Michalski M.-C. *et al.*, 1998), nous trouvons des différences assez faibles entre les modèles de Van Oss, Fowkes et Owens et Wendt. Par contre la comparaison

avec le modèle de Wu est impossible. Le talc est un solide d'énergie de surface moyenne trop faible pour donner de bons résultats avec cette méthode.

Les résultats montrent une bonne corrélation entre la goutte posée et la méthode de Washburn ; cela est le cas aussi pour Ayala (Ayala R.E. *et al.*, 1987). Tout comme l'ont montré un certain nombre d'auteurs cités ci-dessus le choix des liquides est un paramètre essentiel et il est préférable que les liquides couvrent une gamme assez large de tension de surface (Luangtana-Anan M. & Fell J.T., 1987) pour que les résultats soient les plus fiables possibles. Dans notre cas ils vont de 21.4 à 72.8 mJ/m<sup>2</sup>.

- **Comparaison angle de contact statique et angle de contact dynamique**

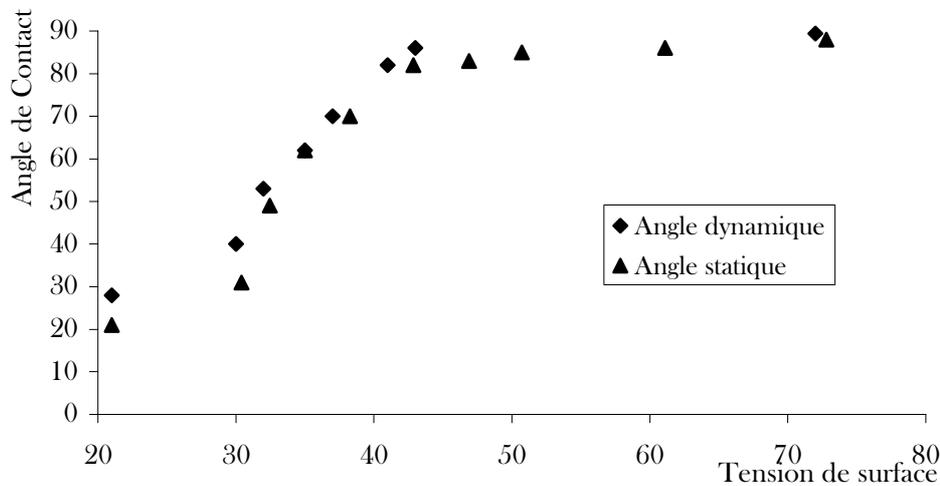


Figure II. 19 : Angle de contact dynamique en fonction de la tension de surface du mélange

En comparant les valeurs des angles de contact statiques et dynamiques, on constate que les valeurs sont très proches. Cependant les angles dynamiques sont légèrement supérieurs.

Lorsque les deux phases sont de même nature, l'équation de Fowkes I.46 peut être appliquée pour les énergies de surface globale et non pas que pour la composante dispersive. On voit que  $\phi=0,997$  (paramètre de Good) entre le talc et l'isopropanol.

$$\phi_{SL} = \sqrt{d_1 \times d_2} + \sqrt{p_1 \times p_2}$$

avec  $d = \gamma_d / \gamma$  et  $p = \gamma_p / \gamma$  (II.10)

et  $p + d = 1$

Les équations (II.5) et (II.6) peuvent être modifiées avec ce coefficient :

$$\gamma_s = \gamma_L (1 + \cos \theta)^2 / 4\phi_{SL}^2 \text{ et donc } \cos \theta = -1 + 2\phi_{SL}^2 \sqrt{\gamma_s / \gamma_L} \quad \text{(II.11)}$$

Nous constatons une bonne corrélation entre les angles de contact théoriques et mesurés.

### 2.2.5. Gravimétrie par sorption de vapeur

L'appareil utilisé est une Dynamic Vapour Sorption (DVS-2) de Surface Measurement System®. La balance de sorption, entièrement automatisée, est constituée d'une microbalance permettant d'effectuer des changements de masse inférieurs à  $5.10^{-6}$ g. La microbalance est placée dans une enceinte à température contrôlée et maintenue constante. Elle mesure la prise en masse d'adsorption et de désorption de vapeur, au cours du temps. L'humidité à fournir est générée par un mélange de gaz, sec et saturé dans des proportions contrôlées par des débitmètres. La température est fixée à 25°C.

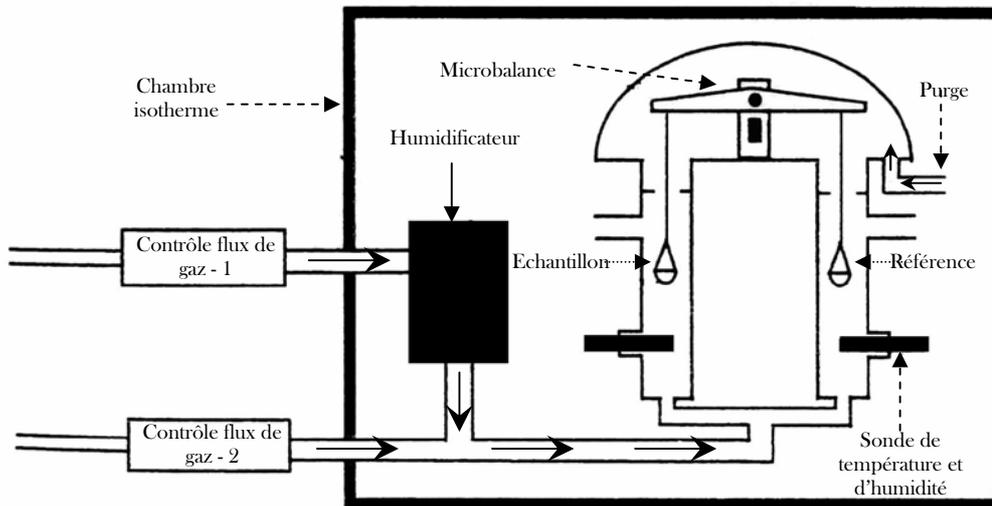


Figure II. 20 : Schéma d'un système dynamique de sorption de vapeur

La mesure d'énergie de surface par la gravimétrie de sorption de vapeur est basée sur le modèle de Fowkes. Grâce à une isotherme de sorption, on calcule une pression d'équilibre d'étalement  $\pi$ . Ainsi on en déduit un travail d'adhésion en utilisant un liquide apolaire et en considérant que toute la surface du talc est apolaire, ce qui n'est pas le cas en réalité.

Différents liquides ont été utilisés. Dans un premier temps l'étude s'est portée sur l'adsorption d'hexane. En effet, avec cet alcane, nous avons déterminé la composante dispersive de notre poudre. Etant donné que nous considérons la formation de monocouche pour des pressions partielles en vapeur organique inférieures à 45%, les valeurs des pressions d'équilibre d'étalement sont calculées dans les mêmes conditions selon l'équation I.68 rappelée ci dessous.

$$\pi_e = \frac{RT}{\sigma} \int \Theta d \ln p \quad (\text{II.12})$$

Les valeurs des surfaces spécifiques sont mesurées avec chaque solvant et récapitulées dans le tableau 8 de ce chapitre.

Dans les trois tableaux ci-dessous sont présents les pressions d'équilibre d'étalement, travaux d'adhésion et énergies de surface (composante dispersion ou énergie de surface totale).

Dans le Tableau 17, la composante dispersive seule est mesurée puisque le solvant est l'hexane, un alcane qui ne présente pas de composante polaire.

**Tableau 17 : Travail d'adhésion et composante dispersive (mJ/m<sup>2</sup>)**

Talc	$\pi_c$	Wadh	$\gamma_s^d$
1	13,8	50,6	34,7
2	15,4	52,2	37,0
3	12,5	49,3	32,9

Comme nous l'avons vu avec les résultats de la montée capillaire, le paramètre  $\phi$  entre le talc et l'isopropanol est presque de 1. Donc l'étude des isothermes de sorption a été effectuée avec ce solvant. Les résultats sont consignés dans le Tableau 18.

**Tableau 18 : Travail d'adhésion et énergie de surface totale (mJ/m<sup>2</sup>)**

Talc	$\pi_c$	Wadh	$\gamma_s$
1	19,2	64,0	45,7
2	19,7	64,5	46,4
3	21,4	66,2	48,9

Comme cela a été mentionné dans la partie théorique, l'utilisation de cette méthode n'est valable qu'avec des liquides ayant une énergie de surface inférieure à celle des solides, c'est à dire mouillant la poudre.

Et pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé l'eau et constaté que les valeurs d'énergie de surface sont largement supérieures.

**Tableau 19 : Travail d'adhésion talc/eau (mJ/m<sup>2</sup>)**

Talc	$\pi_c$	Wadh	$\gamma_s^d$
1	3,2	148,8	76,0
2	1,6	147,2	74,3
3	1,0	146,6	73,8

Or Helmy (Helmy A.K. *et al.*, 2005) utilise cette technique pour différents solides divisés et trouve une valeur d'énergie de surface totale avec l'eau égale à 217 mJ.m<sup>-2</sup> pour le talc en utilisant des surfaces spécifiques mesurées avec un gaz inerte. Ce n'est donc pas la surface réelle sur laquelle viendra s'adsorbée l'eau.

Connaissant la composante dispersive de l'énergie de surface du solide, ainsi que l'énergie de surface totale, nous pouvons par la théorie, calculer la composante polaire de l'énergie de surface du talc avec l'équation suivante :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{II.13})$$

**Tableau 20 : Composante polaire (mJ/m<sup>2</sup>)**

Talc	$\gamma_s^d$	$\gamma_s$	$\gamma_s^p$
1	34,7	45,7	11,0
2	37,0	46,4	9,4
3	32,9	48,9	16,0

Cette équation a été utilisée car il n'existe pas de solvants présentant une composante polaire uniquement.

L'utilisation de la sorption de vapeur en dynamique donne des résultats très intéressants. Il faut cependant rester attentif et rigoureux dans le choix des solvants utilisés.

### 2.3. CONCLUSION

Les différentes techniques mises en place au cours de ce travail ont permis d'obtenir une énergie de surface moyenne du talc. Les mesures faites par chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie durant la thèse de M.P. Comard (Comard M.P., 2001), sont très différentes : la composante dispersive de l'énergie de surface du même talc est très élevée (de l'ordre de 140 mJ.m<sup>-2</sup>). Cette valeur proviendrait de la structure lamellaire du talc. Les alcanes linéaires trouveraient des conditions d'interactions optimales lorsqu'ils s'approchent ou s'insèrent dans les défauts des structures lamellaires. De plus, lorsque les alcanes sont insérés entre deux couches, ils voient non plus une, mais deux surfaces. L'information délivrée par ces alcanes est alors faussée, et la composante dispersive calculée est trop élevée par rapport à la valeur représentative de l'ensemble de la surface (Saad A. *et al.*, 1995).

En résumé, les trois talcs étudiés présentent les mêmes propriétés de surface, le broyage n'a pas modifié leurs énergies de surface moyennes.

Différentes techniques nous permettent donc d'accéder à l'énergie de surface du talc.

La méthode de Stevens donne un nombre de mouillage de 36-38 mJ.m<sup>-2</sup>. Celle de Zisman une énergie de surface critique d'environ 28 mJ.m<sup>-2</sup>, avec un changement caractéristique aux environ de 47 mJ.m<sup>-2</sup>.

**Tableau 21 : Energies de surface de trois échantillons de talc de granulométrie différentes**

Modèle	$\gamma_s^d$			$\gamma_s^p$			$\gamma_s^T$		
	Talc 1	Talc 2	Talc 3	Talc 1	Talc 2	Talc 3	Talc 1	Talc 2	Talc 3
Owens Wendt-Kaelble	40,7	40,5	41,3	6,7	7,0	6,4	47,4	47,6	47,5
Van Oss	36,8	36,8	36,8	9,9	9,6	9,5	46,7	46,4	46,3
Sorption de vapeur	34,7	37,0	32,9	11,0	9,4	16	45,7	46,4	48,9

Les valeurs des composantes dispersives du modèle de Van Oss sont arbitraires, en effet en fonction de l'alcane choisi au départ, les valeurs seront différentes puisque nous considérons dans ce calcul le modèle de Fowkes qui s'applique à la composante dispersive uniquement. Par contre, pour les valeurs des composantes polaires et des paramètres accepteurs et donateurs d'électrons, l'utilisation de plusieurs solvants nous donne des résultats très représentatifs. En ce qui concerne la composante dispersive du talc déterminée par DVS, les données ne sont pas faussées de la même façon avec l'utilisation d'un autre alcane. En effet dans cette technique l'encombrement moléculaire de l'alcane intervient ainsi que sa surface spécifique. Par contre la détermination de l'énergie de surface totale du talc à l'aide de l'isopropanol part de l'hypothèse que le paramètre  $\phi$  de Good et Garifalco a été déterminé ultérieurement et est très proche de 1.

**Tableau 22 : Résumé du comportement des talcs avec l'eau**

Talc	$\theta$ (talc -eau)	$\gamma_{sv}$	Wtotal
1	89°	46,7	2,27
2	89°	46,4	1,97
3	89°	46,3	1,87

En conclusion, l'énergie de surface du talc est connue comme étant très difficile à déterminer particulièrement à cause de la structure en feuillets de ce minerai qui induit la présence de deux types de surfaces très différentes d'un point de vue physico-chimique.

La méthode la plus aisée à mettre en œuvre est la méthode de Stevens. Elle donne une indication qualitative de l'énergie de surface du solide. La méthode de Zisman donne une valeur d'énergie de surface inférieure à la réalité. Cependant on observe un changement de courbure proche de la valeur « réelle » de l'énergie de surface du talc. Pour la montée capillaire, vu que plusieurs solvants sont utilisés, nous pouvons considérer que ces résultats sont très corrects. Ce sont eux qui seront utilisés par la suite. En fonction de la façon dont sera déterminée la surface spécifique du solide divisé, de grandes disparités apparaîtront pour les résultats obtenus par la sorption de vapeur.

Toutes ces analyses s'accordent à qualifier l'eau comme un mauvais mouillant du talc. Le coefficient d'étalement de l'eau sur le talc est de l'ordre de  $-70 \text{ mJ.m}^{-2}$ , caractéristique d'une absence d'étalement de l'eau sur le talc. Le liquide reste sous forme de goutte entre les particules. Cela va nous permettre d'étudier de façon privilégiée les trois étapes mises en évidence dans la dispersion : l'adhésion, l'immersion et l'étalement.

## 3. DISPERSION DE PARTICULES LIBRES

### 3.1. MONTAGE EXPERIMENTAL

L'étude du comportement des poudres en dispersion va prendre place ci-dessous. Premièrement le montage expérimental utilisé pour quantifier et qualifier ces cinétiques de dispersion sera décrit. Ensuite, nous verrons qu'il est nécessaire de calibrer l'outil expérimental. D'autre part le lissage mathématique sera exposé et pour finir nous décrirons le système d'agitation utilisé.

#### 3.1.1. Description

Le réacteur utilisé a été dimensionné dans le but de se rapprocher des dimensions recommandées par Rushton (Roustan M)

Les dimensions de cette cuve standard sont :

- diamètre de la cuve  $D$ ,
- diamètre du mobile d'agitation  $d = D/3$  ;
- hauteur du mobile par rapport au fond de la cuve  $Y = d = D/3$  ;
- chicanes de largeur  $10^{-1}D$ , décollées de la paroi de  $2 \times 10^{-2} D$ .

Donc pour se rapprocher au maximum de ces dimensions, le diamètre de la cuve est de 15 cm. Les chicanes de largeur 1,5 cm, sont décollées de 3 mm. Le diamètre du mobile d'agitation est de 6 cm. Le disque d'agitation est placé à 1,5 cm du fond de la cuve.

La pale d'agitation est placée plus bas que la hauteur recommandée par Rushton comme le préconise Armenante (Armenante P.M. & Nagamine E.U., 1998).

Pour étudier la dispersion de particules de poudres en milieu liquide, le capteur fibre optique décrit dans le premier chapitre a été utilisé. Ce système nous permet en effet d'observer si la dispersion finale est homogène (qualification) ainsi que la vitesse de dispersion (quantification). Ce capteur envoie de la lumière aux particules par le biais d'une LED. La lumière est rétrodiffusée par les particules et retourne à une couronne de fibre réceptrice.

La poudre est ajoutée au liquide en une seule fois via un entonnoir, suffisamment large pour permettre son bon écoulement, placé dans un couvercle qui surplombe la cuve (le couvercle a pour rôle de conduire les expérimentations dans l'obscurité, ce qui est nécessaire pour que la quantité de lumière reçue par la couronne de fibre réceptrice du capteur soit la plus précise possible).

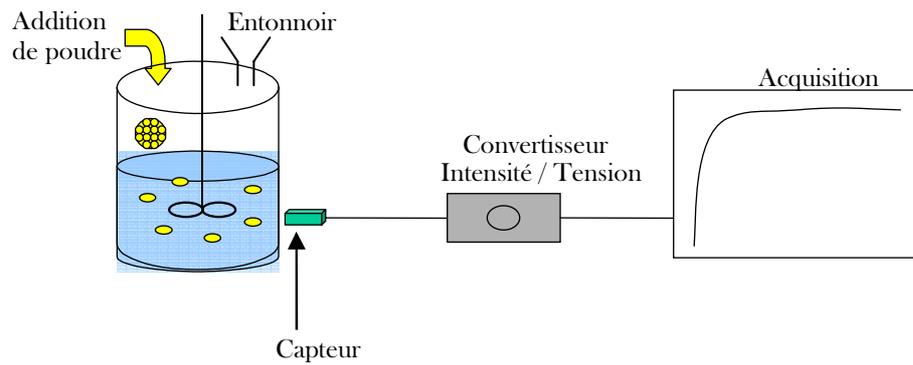


Figure II. 21 : Montage expérimental

Au-delà du capteur se trouve un conditionneur ou convertisseur élaboré par Polytech' Marseille, qui transforme l'intensité lumineuse rétro diffusée par les particules et reçue par les couronnes réceptrices en tension. Ce conditionneur permet de mesurer des courants d'entrée compris entre 1 nA et 1 mA, correspondant à des flux lumineux de 2,5 nW à 2,5 mW. L'acquisition est faite, via un bornier 2110 et une carte d'acquisition PCI 6034E, National Instrument®. Ces tensions seront acquises et ensuite enregistrées avec un programme mis au point sous LabView®.

Sur la Figure II. 22, est représentée une réponse caractéristique obtenue avec le capteur à fibre optique lors de la dispersion de particules de poudre dans un liquide. Lorsqu'aucune particule n'est en suspension dans le liquide, la tension est de 0. La réponse augmente lorsque la poudre pénètre dans le liquide et tend, pour finir, vers un pallier stable.

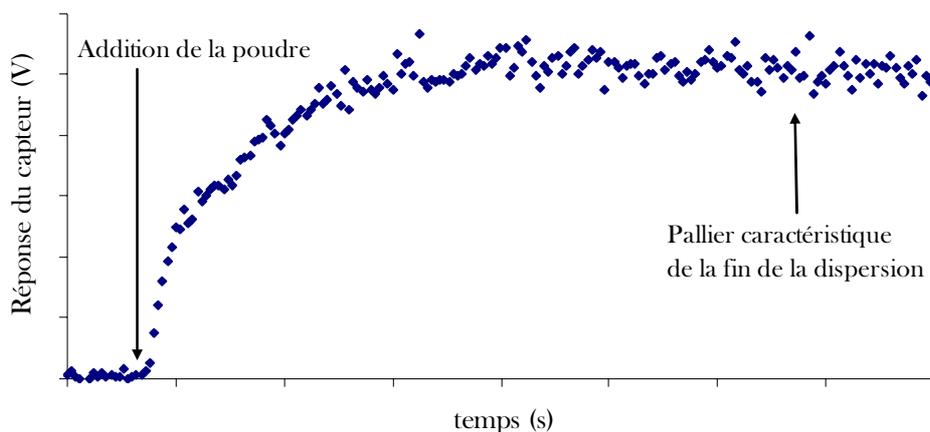


Figure II. 22 : Réponse caractéristique d'une cinétique de dispersion

L'agitation se fait par un agitateur mécanique, RW20, Jank & Kunkel, IKA LaborTechnik®.

Dans le but de vérifier l'influence de la position du capteur sur la réponse obtenue, dans la cuve, différents orifices ont été placés à différentes hauteurs de la cuve. Aucun changement dans la réponse moyenne n'est observé. De plus des expériences ont confirmé que le lieu d'addition de la poudre (pouvant être plus ou moins éloigné du capteur) est sans conséquence sur les cinétiques de dispersion obtenues.

### 3.1.2. Calibration

Comme nous l'avons précisé lors de la description du capteur, chapitre 1 - 1.3.7., la réponse obtenue sera fonction de la concentration en particules, la granulométrie de la poudre, la distribution granulométrique. Il est donc nécessaire d'établir une droite d'étalonnage pour définir le domaine d'utilisation du capteur et étudier l'évolution (gonflement, dissolution) ou l'inertie de la poudre dans le temps.

Cette réponse est considérée comme la réponse de la poudre parfaitement dispersée dans le liquide. La calibration est obtenue en dispersant les particules à une vitesse d'agitation la plus élevée pendant un temps suffisamment long pour que la réponse du capteur soit stable. Cette réponse est appelée concentration à dispersion infinie. La concentration est exprimée en pourcentage massique.

Nous nous sommes limités à des concentrations inférieures ou égales à 3% pour que la viscosité du liquide ne soit pas modifiée par l'addition de particules et reste constante.

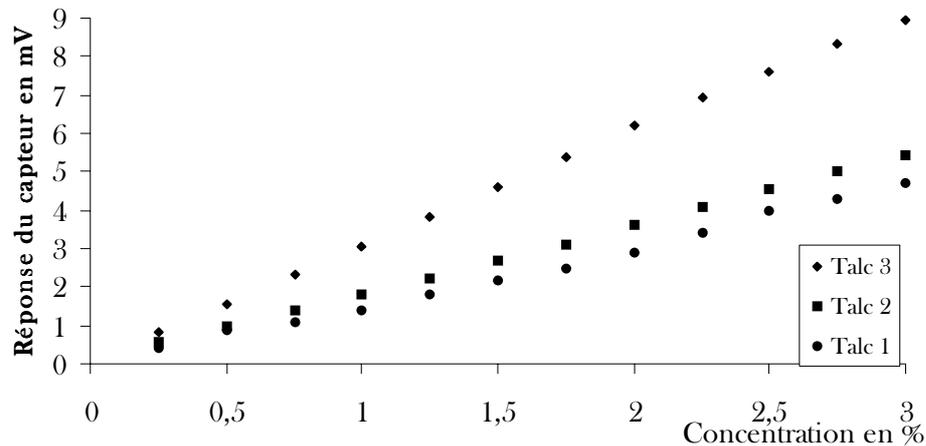


Figure II. 23 : Droite d'étalonnage du talc

La Figure II. 23, montre que plus la taille des particules augmente, plus la réponse du capteur diminue conformément à la théorie de Mie, et plus la concentration en particule augmente, plus la réponse du capteur augmente (dans une certaine limite car au-delà d'une concentration critique, l'augmentation de la concentration ne permet plus le retour de la lumière, l'obscurité est trop élevée, et la lumière se perd dans le milieu).

Cette droite d'étalonnage sera nécessaire à l'adimensionnement des résultats dans un but de comparaison comme cela est exposé ci dessous. La réponse du capteur à dispersion infinie et temps infini sera notée  $R_{\infty}$ .

### 3.1.3. Etablissement d'une cinétique de dispersion

Sur la Figure II. 24 est représentée une cinétique de dispersion et sa modélisation mathématique. Les cinétiques seront exprimées par  $X(t)$  en fonction du temps  $t$ .  $X(t)$ , obligatoirement compris entre 0 et 1, est la concentration adimensionnée, soit la réponse du capteur à l'instant  $t$  rapportée à la réponse du capteur à dispersion infinie et temps infini (donnée par la droite d'étalonnage).

$$X(t) = \frac{R(t)}{R_{\infty}} = \frac{C(t)}{C_{\infty}} \quad (\text{II.14})$$

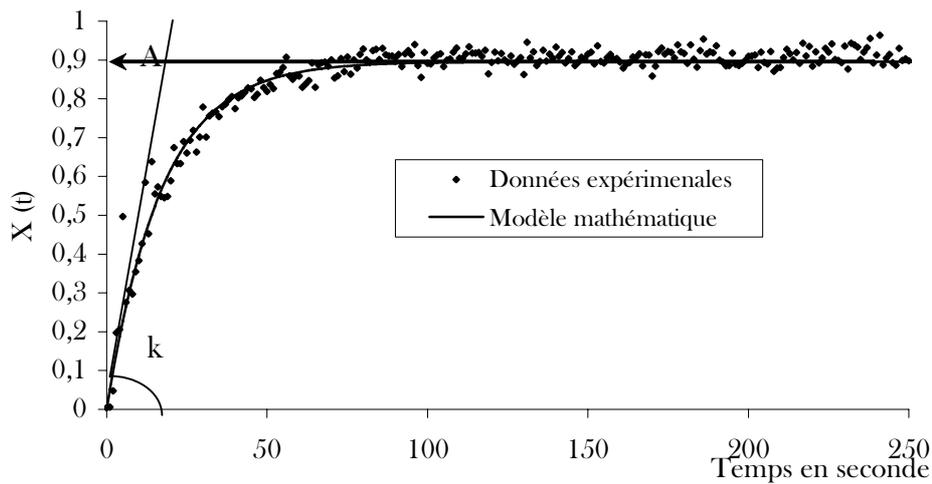


Figure II. 24 : Exemple d'une cinétique de dispersion (Talc 3, concentration 1,5%, Vitesse d'agitation 20 tours.s<sup>-1</sup>)

Le temps  $t=0$  correspond à l'ajout de la poudre. L'obtention d'un pallier stable en fin d'expérimentation caractérise la fin de la dispersion.

Les cinétiques de dispersion ont été modélisées par la fonction suivante :

$$X(t) = A(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{II.15})$$

Dans cette équation,  $A$  représente le taux final de dispersion. Il est donc caractéristique de la quantité finale de produit dispersé et donc de la qualité terminale de la dispersion.  $k$  est la pente à l'ordonnée à l'origine et caractérise la vitesse de dispersion des particules. Les courbes des résultats expérimentaux sont représentées après lissage.

Cette équation a déjà été utilisée pour étudier la vitesse de dissolution de poudres en milieu liquide, comme la dissolution de poudre hydrocolloïde ou d'alginate (Kravtchenko T.P. *et al.*, 1999), (Klein Larsen C. *et al.*, 2003).

### 3.1.4. Puissance d'agitation

Antérieurement au calcul de la puissance d'agitation, il est impératif de vérifier que nous sommes dans un régime turbulent avant de calculer la puissance d'agitation. En effet, le nombre de puissance (coefficient de traînée de l'agitateur) est fonction du régime dans lequel se trouve le fluide (laminaire, intermédiaire ou turbulent). Pour confirmer la nature de l'écoulement, le calcul du nombre de Reynolds est utilisé. Il caractérise le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité.

$$Re = \frac{Nd^2\rho}{\eta} \quad (\text{II.16})$$

N : fréquence de la pâle d'agitation (s<sup>-1</sup>)  
 d : diamètre du mobile d'agitation (m)  
 ρ : masse volumique de la suspension (kg.m<sup>-3</sup>)  
 η : viscosité dynamique du liquide (Pa.s<sup>-1</sup>)

Les vitesses d'agitation ont été mesurées avec un tachymètre Compact Instruments® limited A2102. La puissance de l'agitateur est définie :

$$P = N_p \rho N^3 d^5 \quad (\text{II.17})$$

(N<sub>p</sub> : nombre de puissance de l'agitateur, il caractérise le rapport entre les forces d'entraînement par unité d'aire des pales et les contraintes gravitationnelles, 0,5 en régime turbulent selon le fournisseur). Etant donné que le volume de la cuve d'agitation est de 1 litre, la puissance dissipée par unité de volume est analogue à la puissance de l'agitateur.

**Tableau 23 : Caractéristique du mobile d'agitation utilisé**

N (t.s <sup>-1</sup> )	v (m.s <sup>-1</sup> )	Re	P (Watt/m <sup>3</sup> )
8,7	1,64	31260	0,26
12,0	2,26	43200	0,67
15,7	2,96	56640	1,51
19,1	3,60	68760	2,71
23,3	4,40	84000	4,94
26,9	5,07	96960	7,60
30,3	5,70	108960	10,78
33,9	6,38	121980	15,12

La puissance dissipée sera en premier lieu utilisée pour mettre en mouvement le mobile d'agitation et ensuite pour mettre en place les différentes étapes de la dispersion précédemment décrites dans la partie bibliographique (adhésion, immersion et pénétration de la poudre ainsi que la conservation de la poudre en suspension dans le liquide).

Les concentrations choisies vont de 0,5% à 2,5%. Dans cette gamme de concentration choisie la viscosité est constante et identique à celle de l'eau. Ces hypothèses ont été confirmées en utilisant un viscosimètre Brookfield®, jusqu'à 3% de concentration massique en talc dans l'eau, la viscosité reste de 1 cP.

### **3.2. CINÉTIQUES DE DISPERSION**

Pour étudier les cinétiques de dispersions du talc, un certain nombre de paramètres a été choisi. On étudiera l'influence de la granulométrie de la poudre, de la puissance d'agitation, de la concentration en particules et de la tension de surface du liquide.

Cette poudre est hydrophobe, de taille de particules fines. Mais comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre précédent, nous devons obligatoirement nous situer à une vitesse supérieure à la vitesse limite de mise en suspension de toutes les particules (calculée avec la corrélation de Zwietering, équation I.32).

**Tableau 24 : Vitesse minimale de mise en suspension (m.s<sup>-1</sup>)**

	Vitesse de décollage d'une particule du fond	Vitesse minimale de mise en suspension complète (C=2,5)
Talc 1	0,43	7,03
Talc 2	0,35	6,50
Talc 3	0,29	5,98

Nous choisiront donc comme vitesse minimale d'agitation 8,7 tours.s<sup>-1</sup> ce qui correspond à une puissance d'agitation de 0,25W.

#### **3.2.1. Résultats - Puissance d'agitation et Concentration**

Les cinétiques de dispersion ont été effectuées dans l'eau à une température de 25°C. La puissance d'agitation varie entre 0,25 et 15,1 W, puissance maximale de l'agitateur. La concentration varie entre 0,5% et 2,5%, (pourcentage massique) au-delà de 3% une modification de la viscosité du liquide peut apparaître.. L'équation de lissage des cinétiques de dispersion est :

$$X(t) = A(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{II.18})$$

Les Figure II.s suivantes représentent ces cinétiques de dispersion,

1. à concentration constante

Les Figure II. 25, 26 et 27 représentent les cinétiques de dispersion des trois talcs à une concentration de 1,5%. Sur chacun des graphiques, on constate que plus la puissance d'agitation est faible, plus la dispersion sera lente et moins elle sera complète. De plus, plus le talc est de faible granulométrie, moins sa dispersion est rapide.

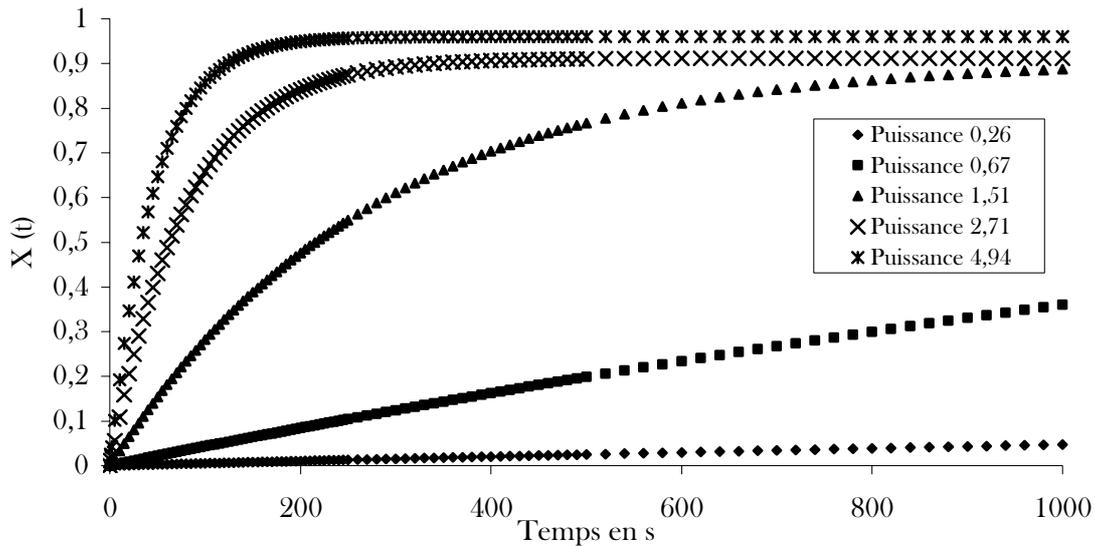


Figure II. 25 : Cinétique de dispersion du talc 3 en fonction de la puissance d'agitation à concentration 1,5%

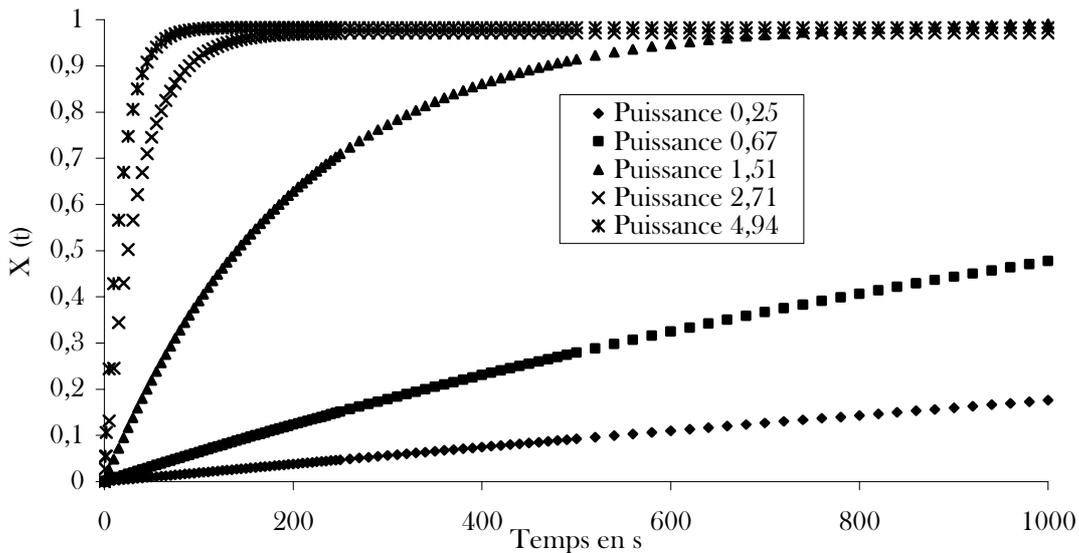


Figure II. 26 : Cinétique de dispersion du talc 2 en fonction de la puissance d'agitation à concentration 1,5%

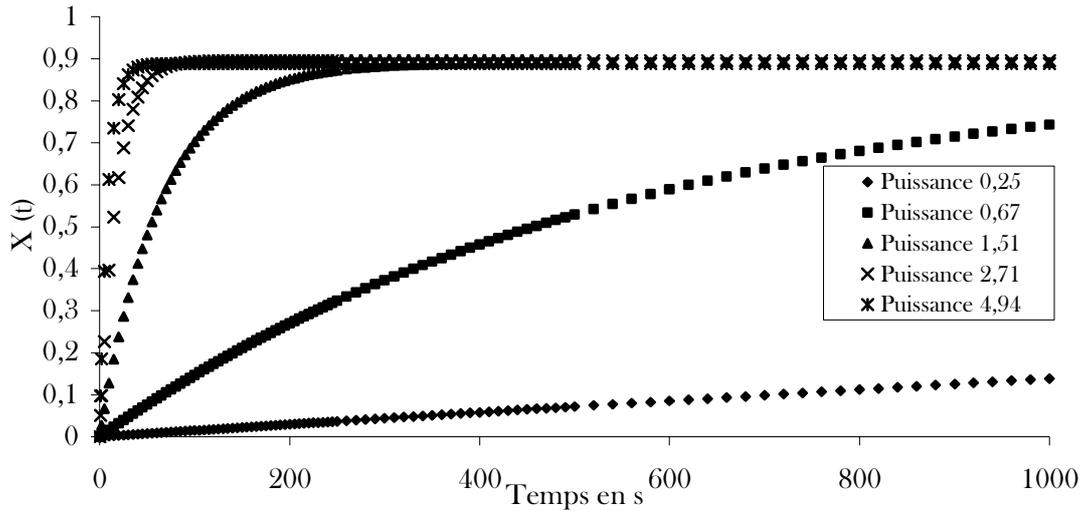


Figure II. 27 : Cinétique de dispersion du talc 1 en fonction de la puissance d'agitation à concentration 1,5%

2. à puissance d'agitation constante

Les Figure II. 28, 29 et 30 représentent les cinétiques de dispersion des trois talcs à puissance d'agitation fixe, 1,51W. Sur ces trois exemples, nous pouvons mettre en évidence que plus la concentration en poudre est faible, plus la dispersion est rapide. Et comme précédemment, plus les talcs présentent une taille de particules importantes, plus leur dispersion sera rapide.

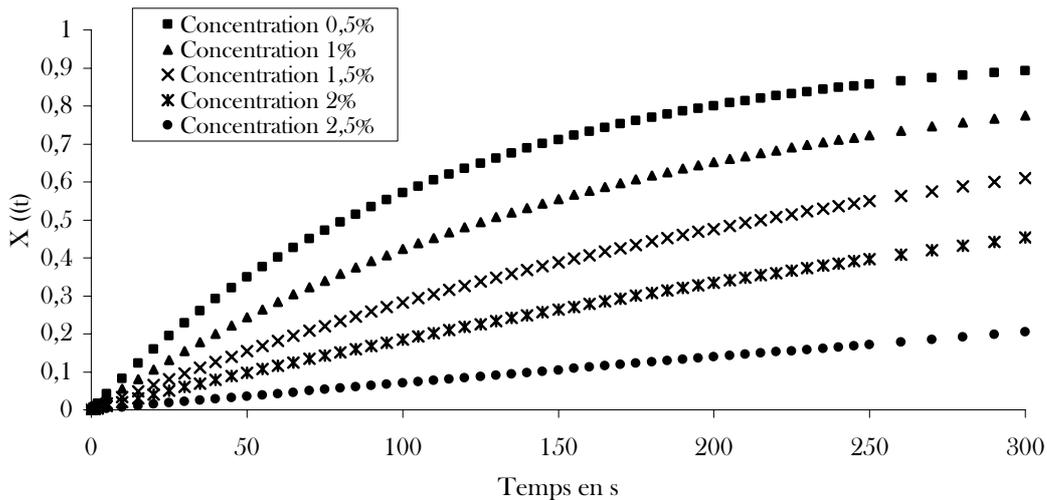


Figure II. 28 : Cinétique de dispersion du talc 3 en fonction de la concentration à puissance d'agitation 1,5W

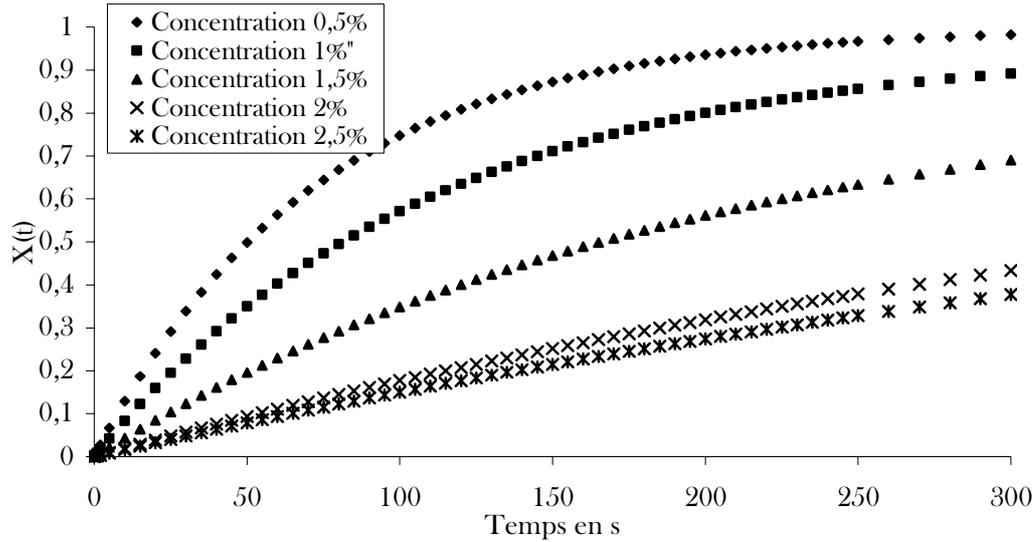


Figure II. 29 : Cinétique de dispersion du talc 2 en fonction de la concentration à puissance d'agitation 1,5W

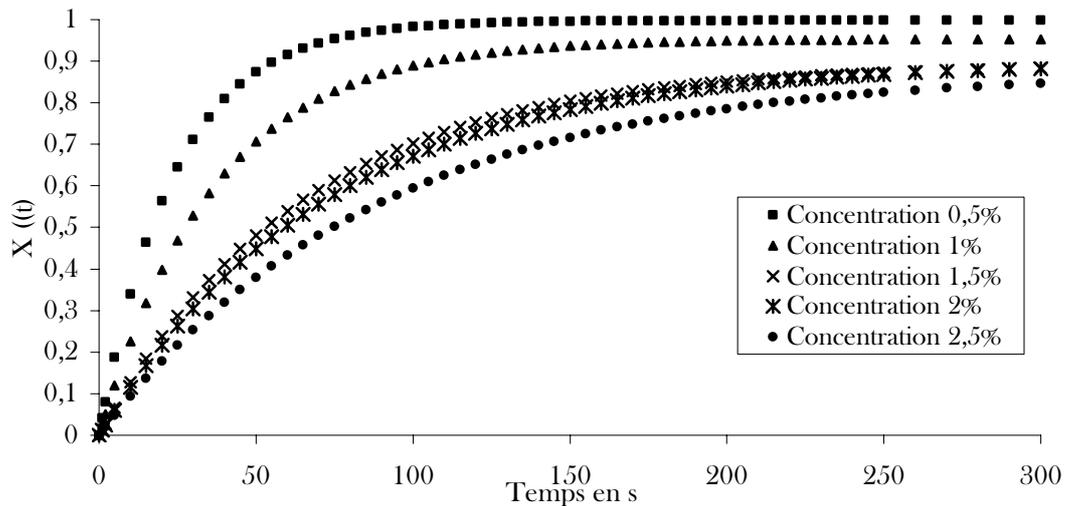


Figure II. 30 : Cinétique de dispersion du talc 1 en fonction de la concentration à puissance d'agitation 1,5W

De ces cinétiques sont extraits les paramètres du modèle exponentiel. Les résultats des données opératoires A et k sont consignés dans les tableaux suivants.

- *Paramètre A*

Tableau 25 : Paramètre A, Talc 1

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,25	1,04	1,06	1,06	0,54	0,67
0,67	0,97	0,95	0,89	0,91	1,06
1,51	1,00	0,95	0,89	0,90	0,88
2,71	0,97	0,97	0,90	0,89	0,86
4,94	0,98	0,96	0,89	0,87	0,87

**Tableau 26 : Paramètre A, Talc 2**

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,25	0,99	0,99	0,9	0,4	0,5
0,67	0,96	0,96	0,9	0,92	0,89
1,51	1	0,96	0,91	0,91	0,92
2,71	0,97	0,98	0,92	0,91	0,89
4,94	0,99	0,96	0,9	0,92	0,94

**Tableau 27 : Paramètre A, Talc 3**

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,25	1,01	0,95	0,23	0,17	0,31
0,67	0,99	0,94	1,05	0,74	0,63
1,51	0,96	0,92	0,91	0,94	1,00
2,71	0,92	0,96	0,91	0,90	0,88
4,94	0,96	0,95	0,96	0,91	0,94

• **Paramètre k**

**Tableau 28 : Paramètre k en fonction de la puissance d'agitation et de la concentration pour le talc 1**

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,3	0,0006	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001
0,7	0,0039	0,0030	0,0018	0,0013	0,0005
1,5	0,0417	0,0270	0,0155	0,0139	0,0114
2,7	0,1058	0,0770	0,0584	0,0437	0,0336
4,9	0,2122	0,1500	0,1170	0,0770	0,0549
7,6	0,3174	0,1794	0,1200	0,0800	0,0604
10,8	0,3852	0,1908	0,1224	0,0830	0,0586
15,1	0,3743	0,1981	0,1242	0,0838	0,0667

**Tableau 29 : Paramètre k en fonction de la puissance d'agitation et de la concentration pour le talc 2**

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,3	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
0,7	0,0022	0,0011	0,0007	0,0005	0,0004
1,5	0,0138	0,0092	0,0049	0,0022	0,0019
2,7	0,0864	0,0473	0,0292	0,0150	0,0135
4,9	0,1336	0,0845	0,0572	0,0401	0,0308
7,6	0,2199	0,1277	0,0709	0,0457	0,0321
10,8	0,2906	0,1301	0,0751	0,0510	0,0330
15,1	0,3078	0,1304	0,0757	0,0521	0,0329

**Tableau 30 : Paramètre k en fonction de la puissance d'agitation et de la concentration pour le talc 3**

P (W)	Concentration (%)				
	0,5	1	1,5	2	2,5
0,3	0,0001	0,0003	0,0002	0,0003	0,0001
0,7	0,0011	0,0009	0,0004	0,0002	0,0002
1,5	0,0091	0,0062	0,0037	0,0022	0,0004
2,7	0,0395	0,0180	0,0128	0,0110	0,0099
4,9	0,0707	0,0392	0,0234	0,0190	0,0133
7,6	0,0862	0,0428	0,0239	0,0192	0,0162
10,8	0,0893	0,0413	0,0241	0,0201	0,0143
15,1	0,0879	0,0446	0,0250	0,0206	0,0145

La description des résultats exposés ci-dessus sera faite dans un premier temps en fonction de la concentration, de la puissance d'agitation et ensuite nous étudierons l'influence de la tension de surface du liquide.

### 3.2.2. Influence de la concentration

- *Paramètre A*

Sur les Figure II. 31 et 32, le choix a été fait de ne pas représenter tous les couples concentration / puissance pour lesquels les valeurs de A étaient proches de 1.

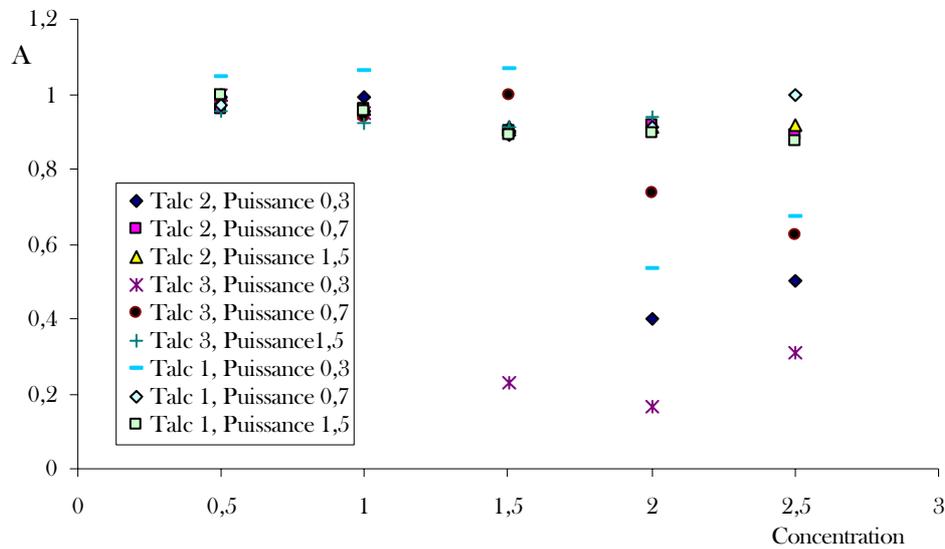


Figure II. 31 : A en fonction de la concentration

L'observation du paramètre A en fonction de la concentration nous montre que pour de faibles concentrations en particules, la dispersion est totale et que lorsque la concentration en particule augmente, toutes les particules ne sont pas dispersées dans le liquide.

On remarque que lorsque la concentration est inférieure à 1,5%, la dispersion est totale. Au-delà de cette concentration, la dispersion n'est pas totale pour les faibles puissances d'agitation et pour les plus faibles tailles de particules. Il est intéressant de représenter ce paramètre en fonction de la surface totale de poudre. La surface totale est la concentration multipliée par la surface spécifique.

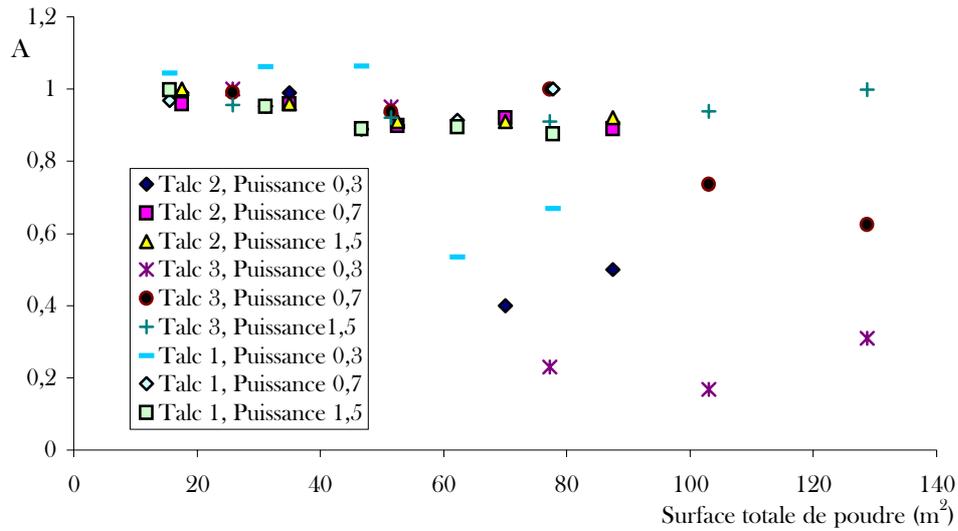


Figure II. 32 : Evolution de A en fonction de la surface totale de la poudre

Pour des surfaces spécifiques inférieures à 60 m<sup>2</sup>/g, la dispersion sera complète même si la puissance d'agitation est faible. Pour des puissances d'agitation supérieures à 1,5W, la dispersion sera complète même si la surface spécifique est très importante, comme cela est le cas pour le talc 3, alors que la surface spécifique est d'environ 130 m<sup>2</sup>/g. Ces résultats seront plus détaillés dans le paragraphe relatif à l'étude de l'influence de la puissance d'agitation. On remarquera sur la Figure II. 32, qu'à surface totale de poudre identique, la puissance d'agitation permettra l'amélioration de la qualité de la dispersion, et à puissance d'agitation identique, la diminution de la surface de la poudre sera favorable à l'optimisation de la dispersion. Donc, deux critères interviennent dans l'évolution du paramètre opératoire A, la puissance d'agitation, dont l'augmentation permettra d'augmenter le paramètre A et la surface spécifique, dont au contraire, l'augmentation entrainera la diminution de A..

- **Paramètre k**

Sur la Figure II. 33, sont représentées les cinétiques de dispersion du talc 3 à différentes concentration. On constate que plus la concentration est faible, plus la cinétique sera rapide.

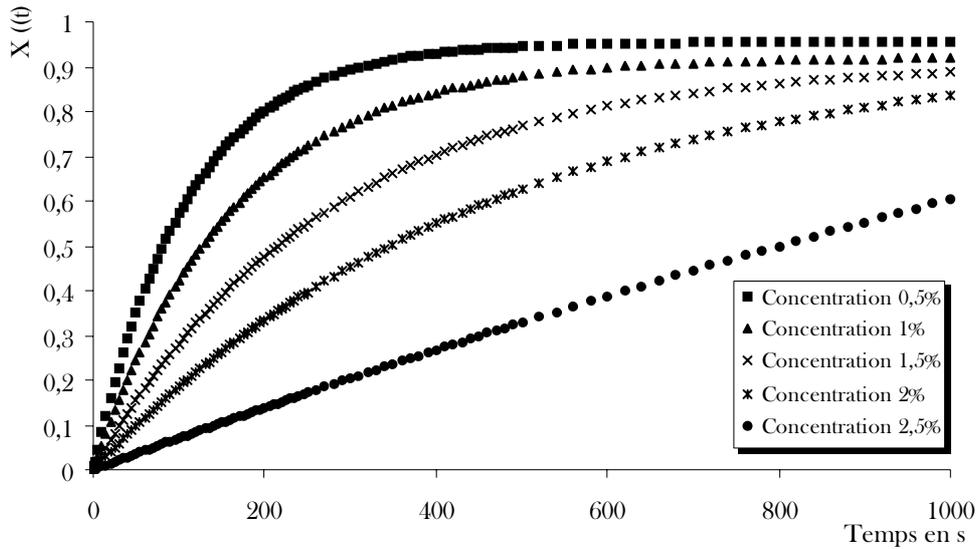


Figure II. 33 : Cinétique de dispersion du talc 3 en fonction de la concentration à puissance d'agitation, 5%

On voit sur la Figure II. 34 que l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la vitesse de dispersion. En effet, plus la quantité de poudre à disperser est importante, plus la surface développée est importante, plus la dispersion sera lente. Un travail plus important sera nécessaire pour le mouillage des particules.

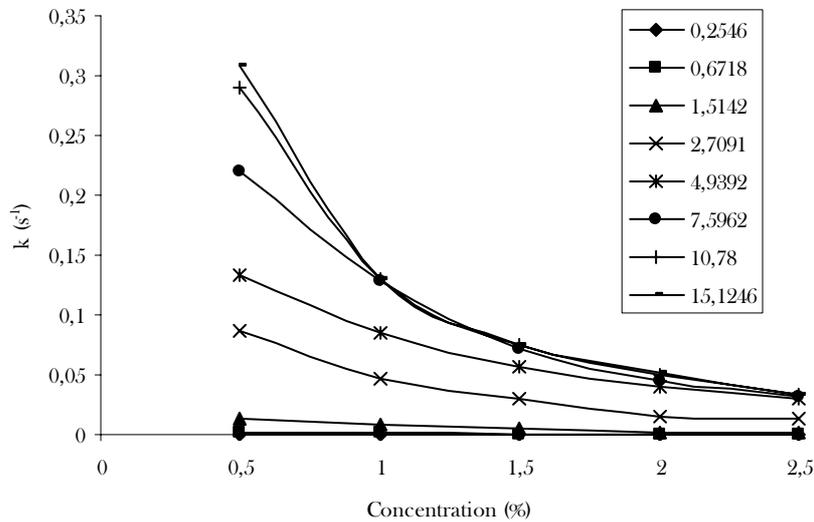


Figure II. 34 : Evolution de k en fonction de la concentration pour le Talc 2

Pour les fortes puissances d'agitation, nous avons constaté que ces courbes avaient une forme d'hyperbole, de formule :  $k = \alpha C^{-1}$ .  $k * C$  est une constante pour un talc donné et une puissance d'agitation élevée donnée.  $\alpha$  représente la vitesse de dispersion en  $g.s^{-1}$ .

### 3.2.3. Influence de la puissance d'agitation

#### 3.2.3.1. Absence d'agitation

Lorsqu'il n'y a pas d'agitation, dans la gamme de granulométrie choisie, aucune particule ne passe la surface du liquide, même après un temps suffisamment long, supérieur à 24 heures. Les paramètres A et k sont tous les deux zéro. Le liquide ne peut pas s'étaler sur le solide. Le travail d'étalement du liquide sur le solide ( $S_{Ls}$ ) est négatif,  $-67 \text{ mJ/m}^2$  et celui du solide sur le liquide ( $S_{sL}$ ) est d'environ  $-18 \text{ mJ/m}^2$ . Donc il n'y a pas d'étalement du liquide sur le solide. Le poids de la masse de poudre n'est pas suffisant pour permettre l'immersion du talc dans l'eau. En effet, bien que la masse volumique vraie soit importante, à la vue de la taille des grains et des masses volumiques apparentes aérées, ce résultat était attendu.

Connaissant les caractéristiques physiques de la poudre, et physico-chimique du système, nous pouvons calculer le temps théorique pour immerger les particules (sans agitation) selon l'équation ci-dessous préalablement démontrée dans le chapitre 1, équation I.16.

$$t = \frac{15(1-\varepsilon)\eta_L h^2}{\varepsilon d \gamma_L \cos \theta} \quad (\text{II.19})$$

t : temps  
 $\eta_L$  : viscosité du liquide  
 h : hauteur de poudre  
 d : diamètre des particules  
 $\gamma_L$  : tension de surface du liquide  
 $\varepsilon$  : porosité

**Tableau 31 : Temps d'immersion théorique des particules sans agitation (s)**

Concentration	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0,5%	2427	3611	8360
1%	9706	14446	33439
1,5%	21839	32503	75238
2%	38825	57783	133756
2,5%	60664	90285	208994

Ces temps sont très importants, de l'ordre de plusieurs heures. A faible concentration, une fois que les particules sont mouillées et étant donné que la densité du talc est presque trois fois celle de l'eau, il devrait être possible de les voir, dans la solution, immergées. Cependant, les expériences menées mettent en évidence que le temps nécessaire à l'immersion est supérieur à celui calculé dans le Tableau 31 puisque, en général, même après 86400 s, aucune particule n'a pu passer l'interface vapeur / liquide ( $A=k=0$ ).

Il est probable que l'on se situe au-delà de la porosité critique. En effet comme les particules arrivent à la surface du solide sous forme d'agrégats, la porosité du lit de poudre est prise en compte. Elle varie de 89 à 93% entre les talcs 1 et 3. La masse apparente du lit de poudre est

très faible est donc le temps de pénétration est très important. On se situe certainement au delà de la porosité critique.

### 3.2.3.2. Evolution de A et k en fonction de la puissance d'agitation

- **Paramètre A**

On remarque sur la Figure II. 35, que pour les faibles puissances d'agitation et les concentrations les plus importantes, le paramètre A n'atteint pas la valeur 1. L'observation en fin de dispersion, montre qu'une quantité plus au moins importante de poudre est présente à la surface du liquide. Donc la puissance d'agitation est insuffisante pour permettre l'immersion des particules. On constate que pour les talcs de granulométrie 9 et 13  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire les talcs 1 et 2, une puissance de d'agitation minimale de 0,5 W est requise pour permettre la dispersion complète des particules. Pour le talc de diamètre particulaire 5  $\mu\text{m}$  (talc 3), il sera nécessaire de fournir une puissance supérieure (1 W) pour permettre sa mise en dispersion complète. Ce dernier échantillon présente en effet une densité apparente aérée faible, de 0,18  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Mais comme nous l'avons vu, les dispersions sont incomplètes seulement à partir d'une certaine concentration.

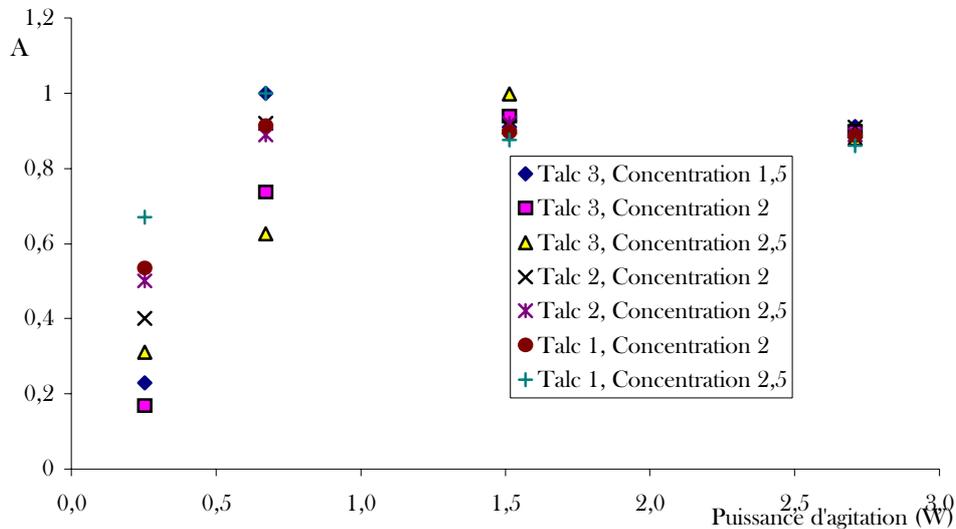


Figure II. 35 : Evolution de A en fonction de la puissance d'agitation

Nous rappelons que les propriétés d'écoulement (indice de Carr et rapport de Hausner) des trois talcs sont très proches et que donc la différence de qualité de dispersion ne peut pas être due à une différence d'écoulement des talcs dans l'entonnoir, qui plus est ce dernier est suffisamment large pour permettre un écoulement rapide de la poudre. Donc la masse volumique peut intervenir mais d'autres facteurs auront une influence sans doute plus importante.

• **Paramètre  $k$**

Sur la Figure II. 36, on constate que l'augmentation de la puissance d'agitation entraîne une augmentation de la vitesse de dispersion.

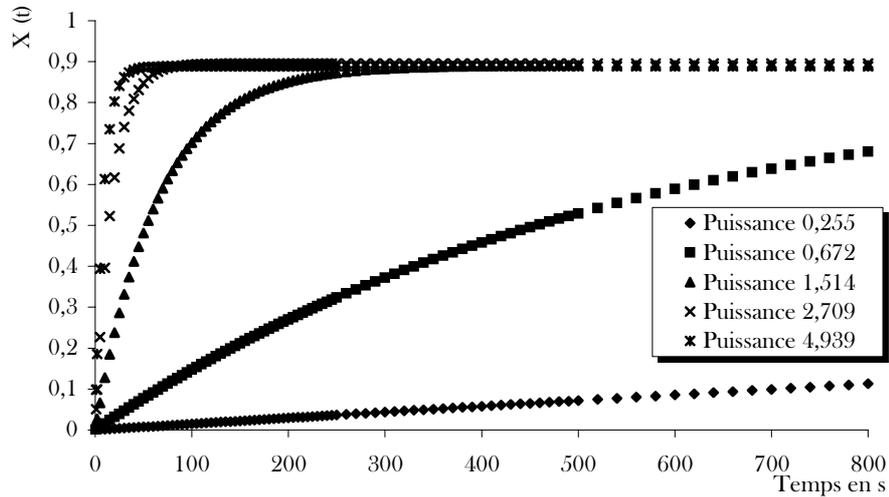


Figure II. 36 : Cinétique de dispersion du Talc 1 en fonction de la puissance d'agitation à concentration à 1,5%

Pour les plus faibles puissances d'agitation, la dispersion n'est pas complète, il semble exister une valeur minimale d'énergie pour permettre le passage des particules de talc au travers de l'interface.

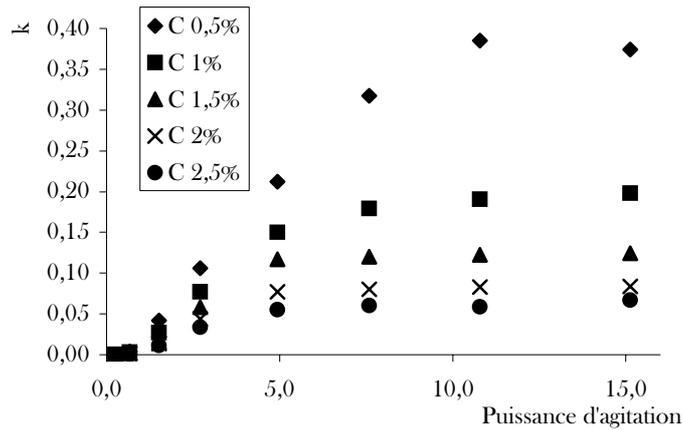


Figure II. 37 : Evolution de  $k$  en fonction de la puissance d'agitation - Talc 1

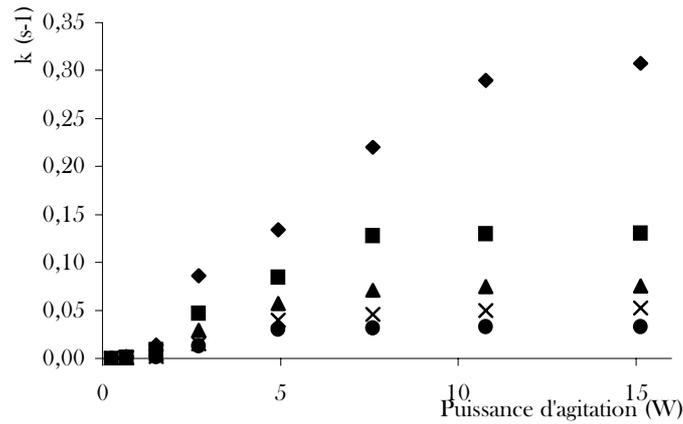


Figure II. 38 : Evolution de k en fonction de la puissance d'agitation - Talc 2

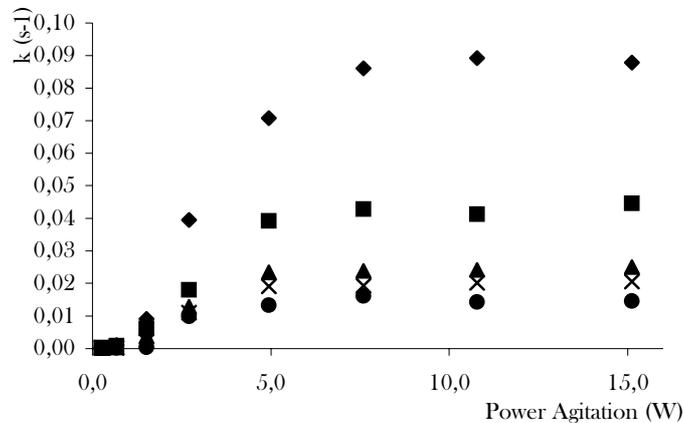


Figure II. 39 : Evolution de k en fonction de la puissance d'agitation - Talc 3

L'observation de la vitesse d'initiation à la dispersion en fonction de la puissance d'agitation montre 3 évolutions différentes. Dans un premier temps, la vitesse augmente faiblement avec la puissance d'agitation. Ensuite k augmente proportionnellement à P pour finir par tendre vers un pallier stable, montrant que l'augmentation de la puissance d'agitation n'améliore plus la vitesse de dispersion.

Ces courbes peuvent être étudiées de deux façons différentes : la première étant par un lissage, proche de la réalité, la seconde par une approximation.

- *Lissage*

Pour chaque talc et pour chaque concentration (Figure II. 37, Figure II. 38 et Figure II. 39), on considère l'allure générale des courbes comme étant une sigmoïde. On va définir des points caractéristiques. Ils sont mis en évidence sur la Figure II. 40.

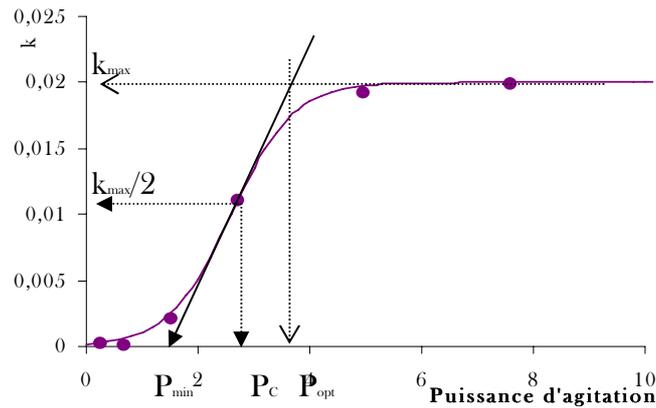


Figure II. 40 : Représentation schématique du lissage de  $k$  en fonction de la puissance d'agitation, Talc 3, concentration 2.

- $k_{\max}$  est la vitesse maximale d'initiation à la dispersion.
- $P_c$ , appelé puissance critique, est la puissance à la moitié de la vitesse d'initiation à la dispersion maximale ( $k_{\max}/2$ ),
- $P_{\min}$  est la puissance minimale de mise en dispersion, c'est à dire la puissance à partir de laquelle la dispersion devient totale, elle correspond à l'abscisse du point de rencontre entre la pente ( $b \cdot k_{\max}/4$ ) au point d'inflexion ( $P_c ; k_{\max}/2$ ) et la droite  $k=0$ .
- $P_{\text{opt}}$  est définie comme étant l'abscisse du point de rencontre entre la pente au point d'inflexion et la droite  $k=k_{\max}$ .

Donc entre  $P=0$  et  $P=P_{\min}$ , la vitesse de dispersion augmente faiblement, entre  $P_{\min}$ , et  $P_{\text{opt}}$ ,  $k$  augmente linéairement à la puissance d'agitation et au-delà de  $P_{\text{opt}}$ , l'augmentation de la puissance d'agitation, n'entraîne plus d'augmentation de la vitesse de dispersion qui est égale à  $k_{\max}$ .

L'équation d'une courbe avec ces caractéristiques correspond à un modèle sigmoïdal logistique défini par :

$$k = \frac{k_{\max}}{1 + \exp(-b(P - P_c))} \quad (\text{II.20})$$

- **Approximation**

Ici, nous considérons que la vitesse de dispersion est nulle jusqu'à la puissance minimale, ensuite elle augmente proportionnellement à la puissance d'agitation, avec une pente de  $k_{\max} \cdot b/4$ , et passant par le point ( $P_{\min}, 0$ ) jusqu'à une puissance optimale, point de coordonnées ( $P_{\text{opt}} ; k_{\max}$ ) et finit par être constante au-delà.

- ***Ecart entre l'approximation et le lissage***

Pour faire un choix, nous avons regardé les écarts entre les deux possibilités.

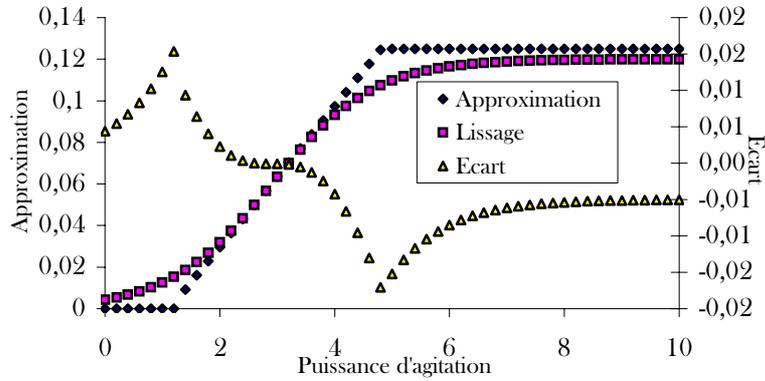


Figure II. 41 : Talc 1, concentration 1

Comme on le remarque sur cette Figure II. 41, l'approximation engendre des écarts très importants aux valeurs des puissances minimales et optimales. A la puissance minimale, la différence est de 100% (même ordre de grandeur que la vitesse d'initiation à la dispersion) et à la puissance optimale il est de 20%. Pour cette raison, nous avons choisi de faire un lissage.

3.2.3.2.1. Interprétation des paramètres du lissage :

- ***Puissance critique :***

La puissance critique est définie entre les puissances optimales et minimales, sa valeur est de :

$$P_c = \frac{P_{\min} + P_{\text{opt}}}{2} \quad (\text{II.21})$$

Cette puissance suit presque la même décroissance pour tous les talcs.

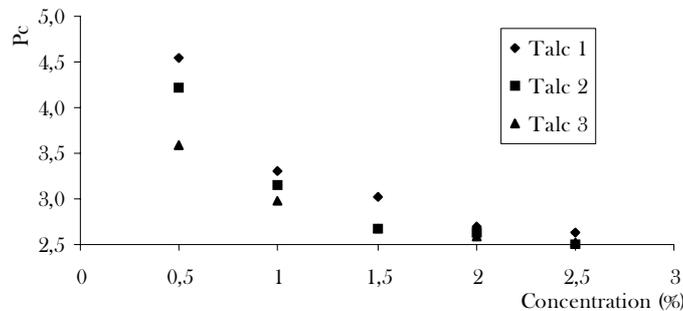


Figure II. 42 : Evolution de Pc

**Tableau 32 : Puissance critique**

Pc	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0,5	4,6	4,2	3,6
	3,3	3,2	3,0
1,5	3,0	2,7	2,7
2	2,7	2,6	2,5
2,5	2,6	2,5	2,5

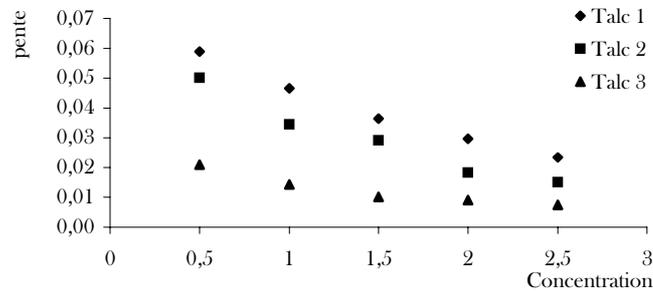
Lorsque la concentration est faible, Pc diminue fortement avec la concentration, lorsque la concentration augmente, la puissance tend vers une constante indépendante du type de talc.

• **Pente :**

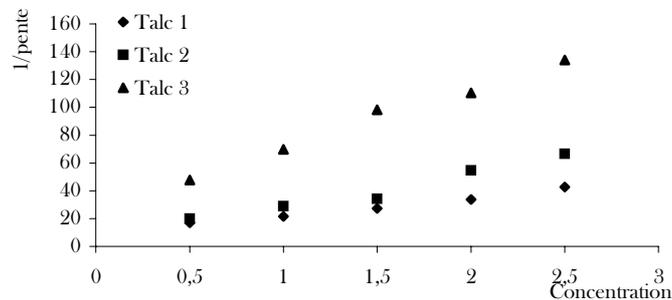
La pente de la droite est :

$$pente = k_{\max} / (P_{\text{opt}} - P_{\text{min}}) \quad (\text{II.22})$$

Plus la concentration est faible, plus la pente au point d'inflexion est importante, comme on le voit sur la Figure II. 43 autrement dit, plus la puissance d'agitation augmente, plus la vitesse d'initiation à la dispersion augmente. En effet, la vitesse d'initiation à la dispersion augmente plus rapidement avec la puissance d'agitation lorsque peu de poudre est présente dans le milieu. Moins il y a de matière à disperser, plus l'effet de l'agitation sera conséquent.



**Figure II. 43 : Evolution de la pente en fonction de la concentration**



**Figure II. 44 : Evolution de l'inverse de la pente en fonction de la concentration**

Si on s'intéresse à la dimension de cette pente, on met en évidence que c'est l'inverse d'une énergie. En regardant l'énergie pour chaque concentration, on constate que plus la concentration augmente, plus l'énergie à mettre en œuvre est importante.

- **Paramètre b**

On peut donc interpréter mathématiquement le paramètre b.

$$b = \frac{4}{P_{opt} - P_{min}} \quad (II.23)$$

Ainsi, l'expression de la vitesse de dispersion en fonction de la puissance d'agitation devient :

$$k = \frac{k_{max}}{1 + \exp\left(-\frac{4P}{P_{opt} - P_{min}} + \left(2 \frac{P_{opt} + P_{min}}{P_{opt} - P_{min}}\right)\right)} \quad (II.24)$$

Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de l'influence de la concentration, aux puissances d'agitation élevées, la vitesse de dispersion est inversement proportionnelle à la concentration. On en déduit que  $k_{max} * C = \alpha_{max}$ .

$$k = \frac{\alpha_{max}}{C} \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{4P}{P_{opt} - P_{min}} + \left(2 \frac{P_{opt} + P_{min}}{P_{opt} - P_{min}}\right)\right)} \quad (II.25)$$

On peut conclure de cette relation que plus la concentration est élevée, plus la vitesse sera faible.

### 3.2.3.2.2. Puissances caractéristiques

- **Puissance Minimale d'agitation**

La puissance minimale de mise en dispersion est différente pour chaque talc mais sensiblement la même pour une granulométrie donnée en fonction de la concentration comme on le voit avec le Tableau 33.

**Tableau 33 : Puissance minimale des différents talcs**

Concentration (%)	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0,5	1,32	1,42	1,52
1	1,27	1,41	1,47
1,5	1,37	1,39	1,50
2	1,32	1,41	1,54
2,5	1,33	1,43	1,51
Moyenne	1,322	1,412	1,508

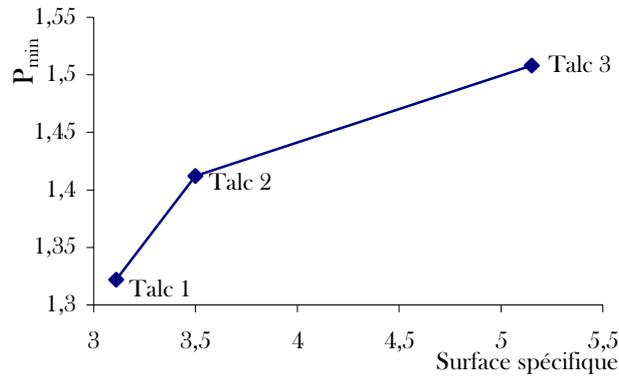


Figure II. 45 : Evolution de  $P_{\min}$  en fonction de la surface spécifique de l'échantillon

Comme nous le voyons dans le Tableau 33 et sur la Figure II. 45, la puissance minimale à la mise en dispersion est inversement proportionnelle à la granulométrie du talc ou encore proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. Plus la surface spécifique développée est importante, plus la puissance minimale de mise en dispersion est importante.

- *Puissance Optimale d'agitation*

Tableau 34 : Puissance optimale des différents talcs

Concentration (%)	Talc 1	Talc 2	Talc 3
0,5	7,77	7,01	5,67
1	5,35	4,89	4,47
1,5	4,66	3,96	3,86
2	4,05	3,87	3,64
2,5	3,94	3,56	3,52

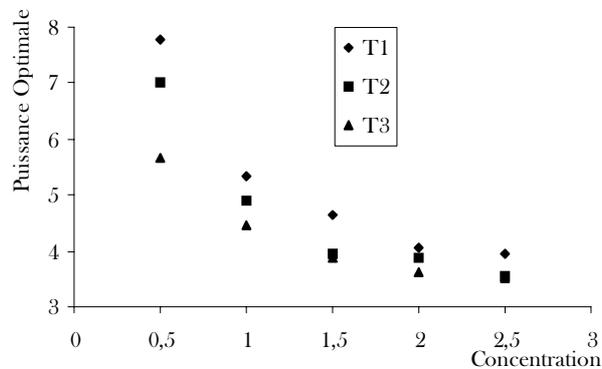


Figure II. 46 : Evolution de la puissance optimale d'agitation en fonction de la concentration

On constate que plus la concentration en particules augmente, plus la puissance optimale d'agitation est faible. Ce résultat semble être paradoxal.

Mais, comme nous l'avons mis en évidence, la puissance optimale d'agitation se situe à l'abscisse du point de rencontre entre la pente au point d'inflexion et la droite  $k=k_{\max}$ . Bien évidemment, plus la concentration est faible, plus  $k_{\max}$  est importante est plus cette puissance sera grande. Dans ces conditions il est normal que la puissance optimale d'agitation soit supérieure pour de plus faibles concentration en talc.

### 3.2.3.3. Discussion

Le calcul de l'énergie nécessaire à la mise en dispersion est effectué grâce à l'équation I.5. Cependant, étant dans le cas de particules de tailles très faibles,  $\Delta G_K$ , changement en énergie cinétique de la particule qui tombe dans le liquide et  $\Delta G_P$  est le changement de l'énergie potentielle associée aux forces de gravité et de flottabilité, sont négligeables devant le changement d'énergie interfaciale due à l'adhésion à l'immersion et à l'étalement.

$$\begin{aligned}\Delta G_K &= -\frac{\pi}{6} D^3 (\rho_s - \rho_v) gh \\ \Delta G_P &= -\frac{\pi}{6} D^4 \left[ \rho_s - \frac{1}{2} (\rho_v + \rho_L) \right] g \\ \Delta G_I &= -\pi D^2 \gamma_{LV} \cos \theta\end{aligned}\tag{II.26}$$

On considère que  $\Delta G_K$  et  $\Delta G_P$  sont négligeables devant  $\Delta G_I$ . On calcule donc  $\Delta G_I$  mais en utilisant non pas une approximation de la surface mais en remplaçant  $\pi D^2$  par  $m^* S_{\text{BET}}$ .

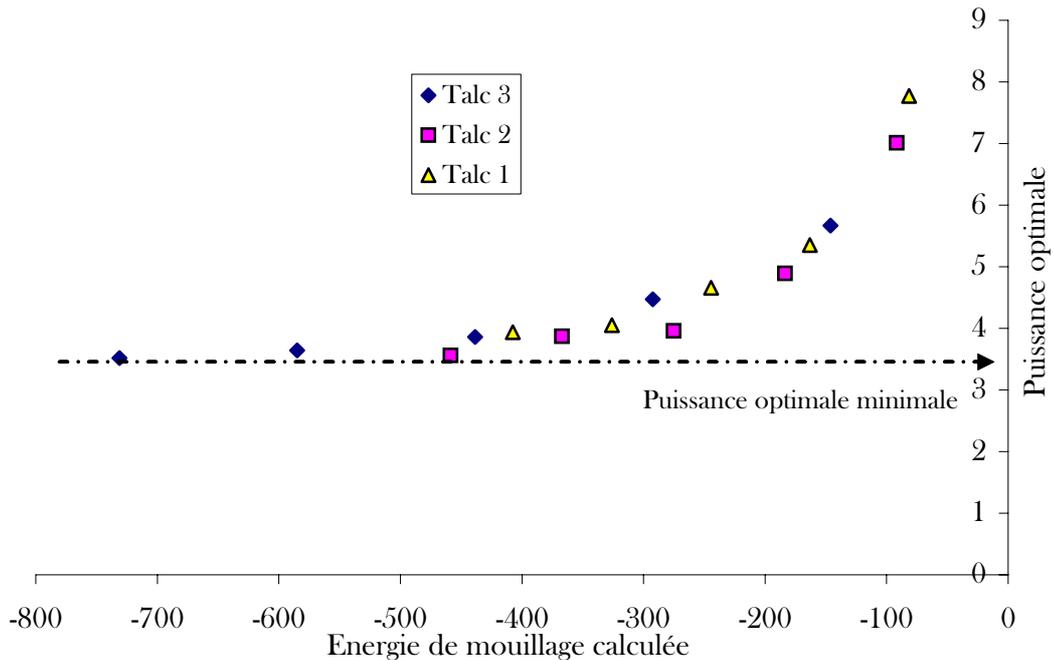


Figure II. 47 : Puissance optimale en fonction de l'énergie de mouillage calculée

Plus l'énergie de mouillage théorique sera importante, plus la puissance optimale sera faible. On remarque sur la Figure II. 47, qu'il existe une puissance optimale minimale.

On ramène donc cette puissance à la surface totale des particules. Les talcs sont alignés sur la même droite quelque soit leur granulométrie. On en déduit ainsi que la puissance optimale de mise en dispersion des particules est proportionnelle à la surface totale développée par la poudre. Etant donnée que les particules choisies présentent des propriétés de surface identique, il existe aussi une relation entre l'énergie de mouillage calculée avec le modèle de passage de l'interface, la puissance optimale et la surface spécifique.

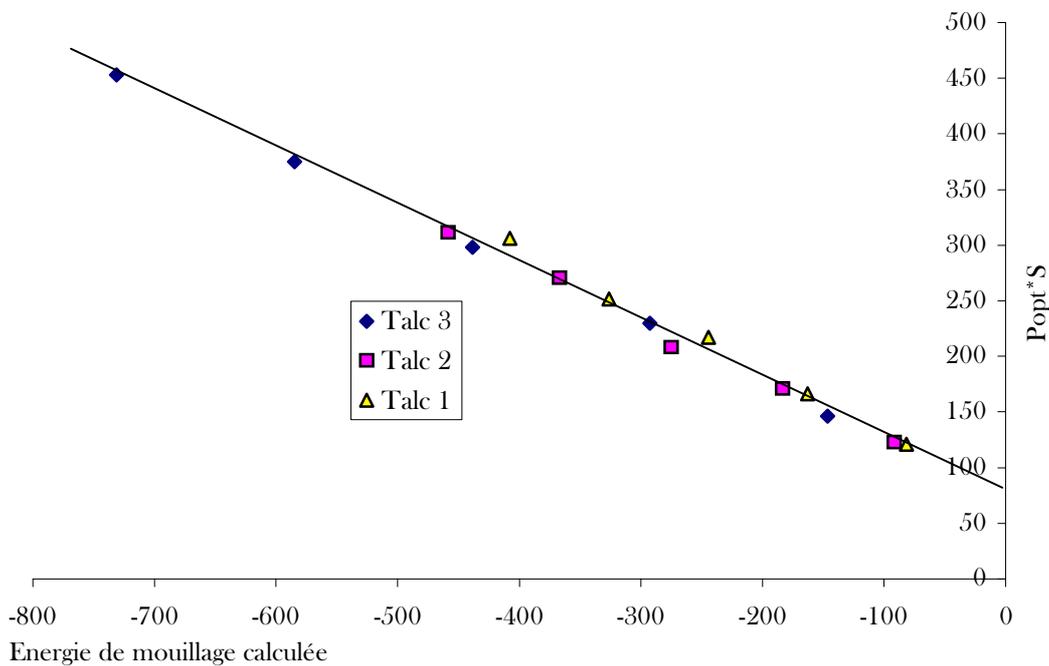


Figure II. 48 : Comparaison de la puissance en fonction de l'énergie de mouillage calculée

Une relation linéaire est obtenue entre la puissance optimale de dispersion et l'énergie de mouillage calculée. Cette fonction affine a pour équation :  $P_{opt} * S_T = -0,5E_T + 79$ .

Le coefficient de régression est  $R^2 = 0,996$ .

La puissance optimale de mise en dispersion du talc dans l'eau dépend donc uniquement de la surface du solide et de l'énergie de mouillage.

$$P_{opt} = -0,5 * W_T + \frac{79}{S_T} \quad (\text{II.27})$$

Ainsi pour ce produit, la puissance d'agitation est optimisée, dans une gamme de granulométrie allant de 1 à environ 20  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette taille, les effets du poids seront trop importants et permettront le passage immédiat des particules.

On pourrait donc penser qu'il est préférable d'ajouter la poudre à disperser par petite quantité plutôt qu'en une seule fois. Cependant, cela va dépendre exclusivement de la poudre. En effet pour le talc, nous constatons que l'augmentation de la concentration entraîne une augmentation de la tension de surface du liquide. Plus la dispersion avance plus la tension de surface la freine.

### 3.2.3.4. Temps de dispersion

Les temps de dispersion sont calculés simplement à l'aide du lissage des cinétiques de dispersion :

$$X(t) = A * [1 - \exp(-k * T_d)] \longrightarrow Td = -\frac{1}{k} \ln\left(1 - \frac{X(t)}{A}\right) \quad (\text{II.28})$$

Ils sont déterminés pour une valeur de X(t) égal à 0,9 c'est-à-dire 90% des particules sont dispersées.

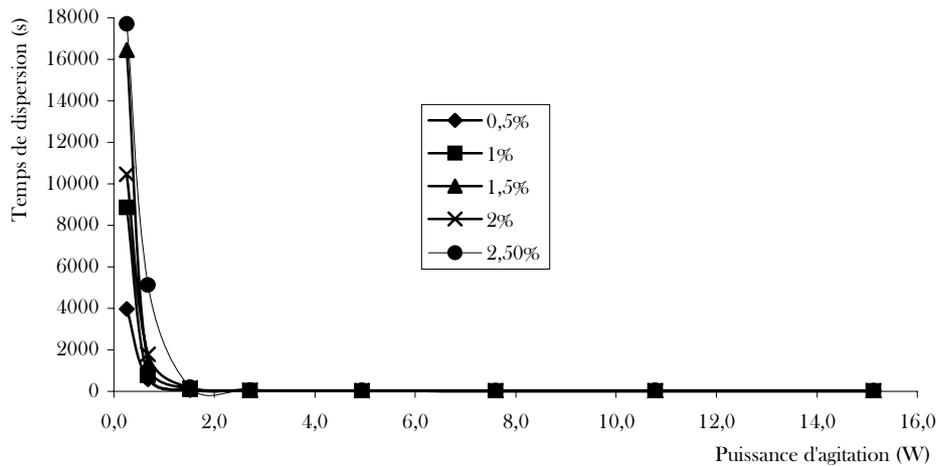


Figure II. 49 Temps de dispersion de talc 1 en fonction de la puissance d'agitation

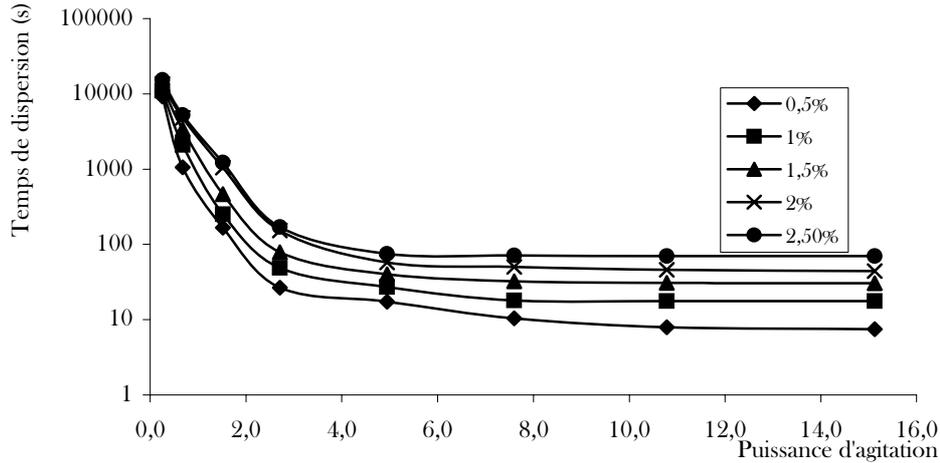


Figure II. 50 Temps de dispersion talc 3 en fonction de la puissance d'agitation, échelle logarithmique

Le temps de dispersion diminue donc avec la puissance d'agitation. On constate qu'à forte puissance d'agitation le temps de dispersion tend vers 0. Au vue des équations préalablement mises en place, on peut en déduire une relation entre le temps de dispersion et la puissance d'agitation. On accède au temps de dispersion en fonction de la puissance d'agitation en substituant  $k$  de l'équation ((II.25)) dans l'équation ((II.18))

$$Td = -\ln\left(1 - \frac{X(t)}{A}\right) * \left[ 1 + \exp\left(-\frac{4}{P_{opt} - P_{min}} \left[ P - (P_{opt} + P_{min})/2 \right] \right) \right] \frac{1}{k_{max}} \quad (II.29)$$

Une très bonne corrélation est obtenue entre ces résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Les trois graphiques ci-dessous représentent les résultats calculés en fonction des résultats expérimentaux. Les droites extérieures représentent un taux d'erreur de 8%.

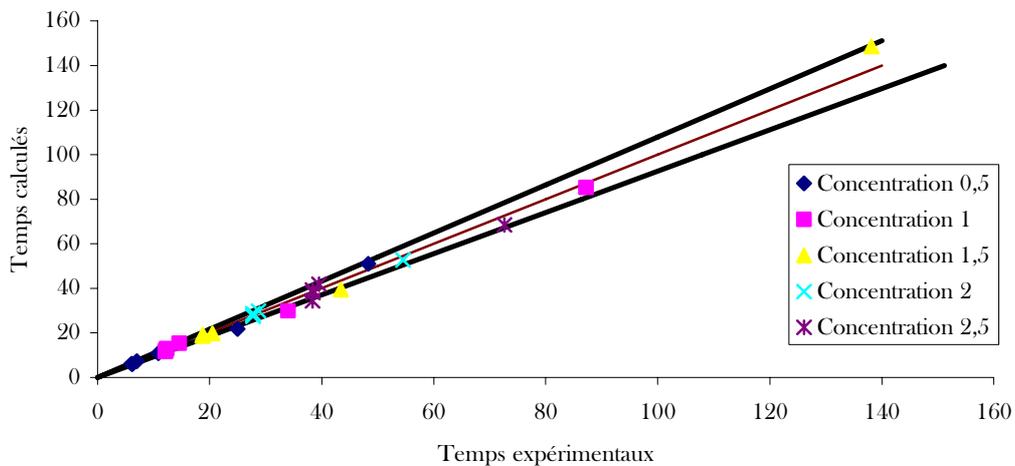


Figure II. 51 : Comparaison des temps de dispersion du talc 1

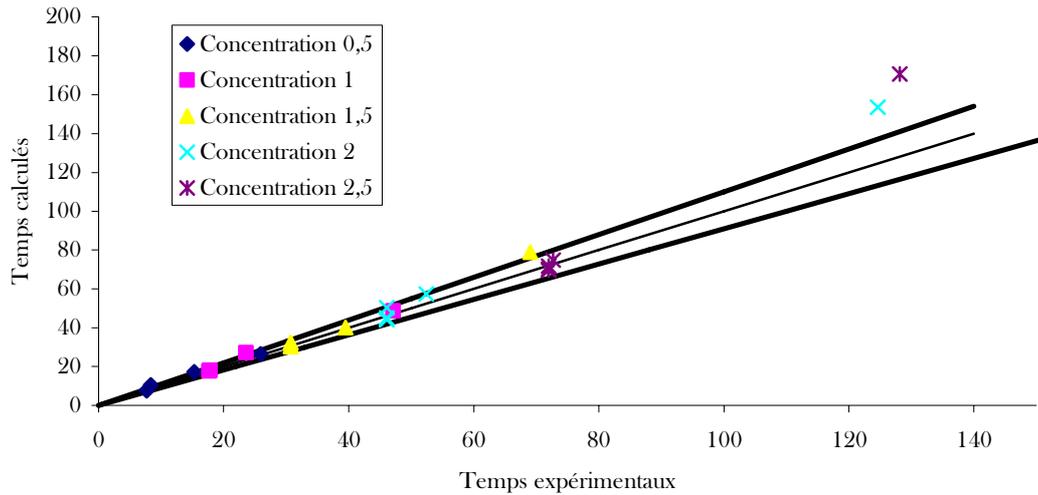


Figure II. 52 : Comparaison des temps de dispersion du talc 2

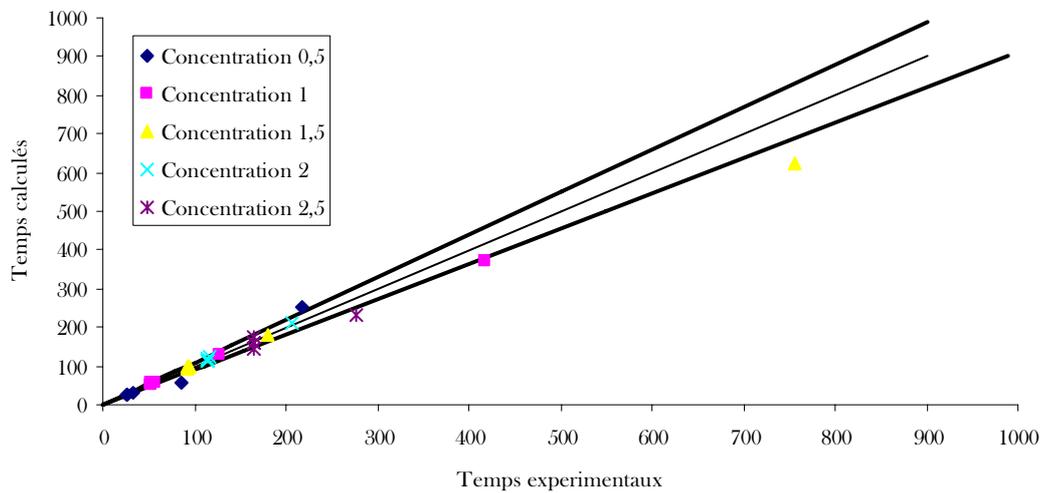


Figure II. 53 : Comparaison des temps de dispersion du talc 3

La corrélation est meilleure pour le talc de plus importante granulométrie. En effet ces résultats ont été tracés pour une valeur de A de 0,9. Pour ce paramètre la limite de validation du modèle est entre 0,9 et 1. Si les puissances d'agitation sont trop faibles, la dispersion n'est pas totale est donc le temps de dispersion ne peut pas être calculé.

De plus, le temps de dispersion augmente proportionnellement à la concentration comme on le voit sur la Figure II. 54. Il est bien sûr inversement proportionnel à la vitesse d'initiation à la dispersion en  $\text{g.s}^{-1}$  maximale.

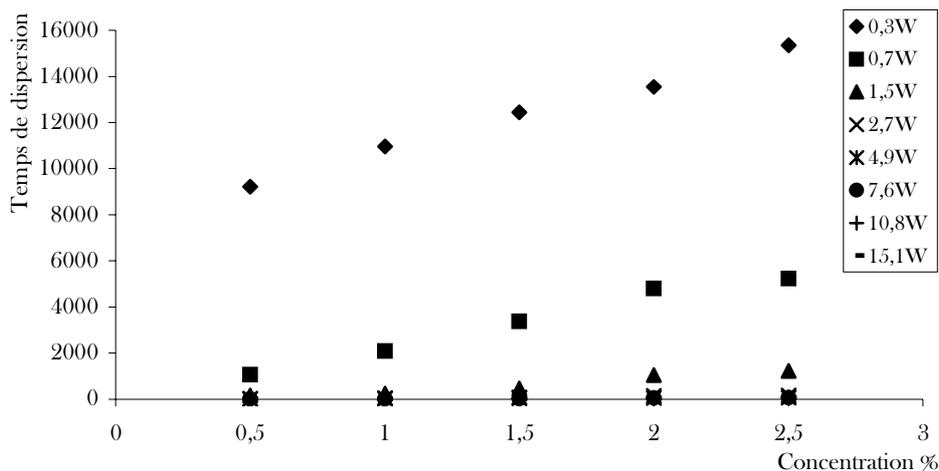


Figure II. 54 : Temps de dispersion en fonction de la concentration - Talc 2

### 3.2.3.5. Conclusion

Deux comportements ont été montrés. La vitesse de dispersion, caractérisée par  $k$  et la qualité de dispersion, caractérisée par  $A$  augmentent avec la puissance d'agitation et diminuent avec la concentration. Les équations mises en évidence dans le premier chapitre nous permettent de prédire que l'énergie à mettre en œuvre pour disperser les particules, augmente avec la concentration. Ce qui est conforme au résultat obtenu expérimentalement.

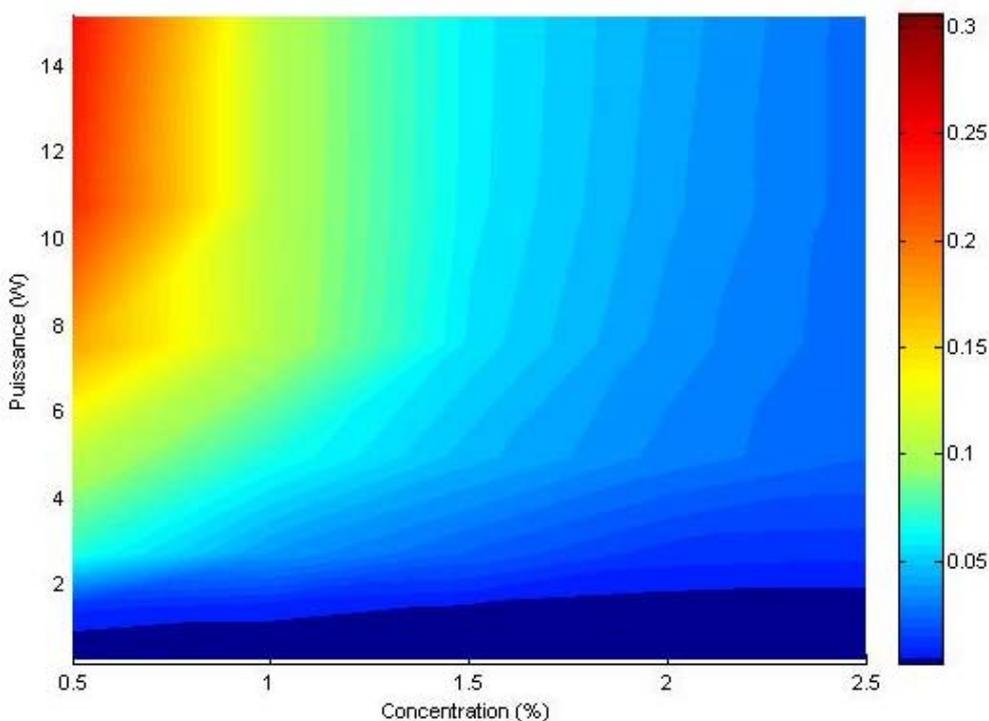


Figure II. 55 : Représentation de  $k$  en fonction de la puissance d'agitation et de la concentration pour le talc 9

Il est intéressant d'avoir mis en évidence qu'il existe une gamme de puissance d'agitation étroite dans laquelle la dispersion peut être optimisée.

La vitesse d'agitation maximale  $k_{max}$  est rapidement identifiable en ce plaçant à une puissance d'agitation suffisamment élevée. Pour améliorer la vitesse de dispersion, il est important de diminuer la surface à mouiller ainsi que d'augmenter les interactions entre la poudre et le liquide (diminution de  $\gamma_{lv} \cdot \cos\theta$ ). Nous allons donc maintenant étudier l'influence de la diminution de la tension de surface du liquide.

### 3.2.4. Influence de la tension de surface du liquide sur les cinétiques de dispersion

#### 3.2.4.1. Préparation des solutions aqueuses

Les solutions utilisées sont des mélanges eau - isopropanol. Comme cela a été montré dans la partie relative à l'étude des tensions de surface de solides divisés, la préparation de mélange d'eau et d'isopropanol nous permet de balayer des tensions de surface dans une gamme intéressante. Les mélanges choisis sont récapitulés dans le Tableau 35 ainsi que les angles de contact entre ces mélanges et les poudres, ces résultats sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie 1.

**Tableau 35 : Angle de mouillage**

Pourcentage en iPr	Tension de surface du mélange	$\cos \theta$
0	72,80	0,052
2	61,11	0,065
5	50,72	0,087
7	46,90	0,101
10	42,86	0,139
15	38,26	0,309

#### 3.2.4.2. Cinétiques de dispersion

Les cinétiques de dispersion ont été effectuées aux tensions de surface citées dans le Tableau 35 ci-dessus.

La puissance d'agitation est fixée à 8 tours.s<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une puissance de 0,2 W. Cette vitesse d'agitation est supérieure à la vitesse de mise en suspension minimale définie par Zwietering. Bien que l'étude de cette puissance d'agitation ait montré que les dispersions n'étaient jamais totales et très lentes, il a été préférable de se placer justement à cette puissance d'agitation pour étudier l'influence de la tension de surface du mélange. De plus on admet que la tension de surface du liquide et la puissance d'agitation sont deux paramètres indépendants.

La concentration choisie est de 0,5%. La concentration et la tension de surface sont des paramètres indépendants.

Bien que la granulométrie de la poudre ne soit pas liée à son énergie de surface, il est intéressant de comparer l'influence de la tension de surface du liquide pour les trois granulométries dans le but de mettre en évidence des comportements similaires ou différents.

Comme la Figure II. 56 le montre, la tension de surface du mélange influence les cinétiques de dispersion. Plus  $\gamma_{LV}$  est forte, plus la dispersion est lente.

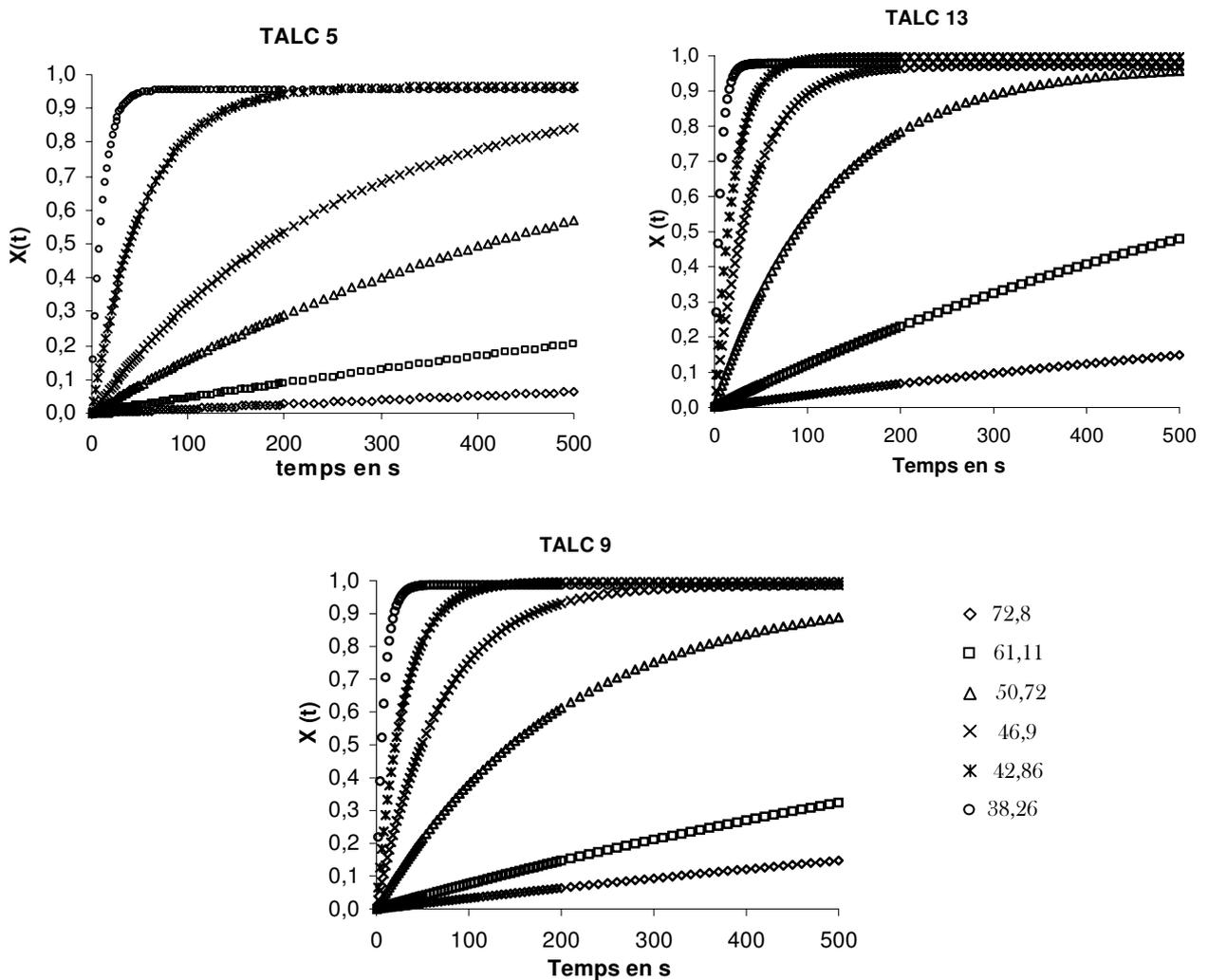


Figure II. 56 : Cinétique de dispersion à vitesse d'agitation 9 tours/s et à concentration 0,5% à différentes tensions de surfaces.

### 3.2.4.3. Vitesse d'initiation à la dispersion

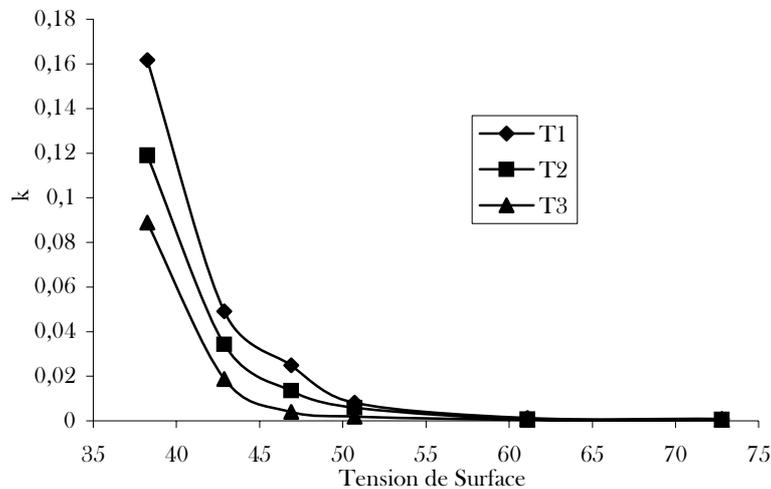
On étudie l'évolution de  $k$  pour les 3 granulométries en fonction de la tension de surface. Les valeurs de  $A$  et  $k$  du modèle sont résumées dans le Tableau 36:

**Tableau 36 : Paramètres  $A$  et  $k$  en fonction de la tension de surface du liquide**

Tension de Surface	Talc1		Talc 2		Talc 3	
	A	k (s <sup>-1</sup> )	A	k (s <sup>-1</sup> )	A	k (s <sup>-1</sup> )
72,8	0,41	9,1E-04	0,60	6,3E-04	0,61	2,2E-04
61,1	1,00	1,3E-03	0,92	7,7E-04	1,00	4,3E-04
50,7	0,97	8,2E-03	0,97	5,9E-03	0,94	1,9E-03
46,9	0,97	2,5E-02	0,99	1,4E-02	0,97	4,0E-03
42,9	1,00	4,9E-02	1,00	3,4E-02	0,96	1,9E-02
38,3	0,98	1,6E-01	0,99	1,2E-01	0,95	8,9E-02

Les valeurs de  $A$  ne seront pas étudiées ici car dès que l'on diminue la tension de surface du liquide la dispersion est complète.

Cette étude est comparable au principe de mesure de l'énergie de surface des solides divisés par la méthode de Stevens (Stevens P. & Gypen L., 1974), le passage spontané de l'interface se produit à des tensions de surface proches de celle de l'énergie de surface du solide.



**Figure II. 57 : Evolution de  $k$  en fonction de la tension de surface du liquide**

On remarque une diminution brutale de  $k$  en amont de l'énergie de la poudre, le point de courbure se situe pour les 3 talcs à environ 45. Cette valeur est assez proche de la valeur de l'énergie de surface du talc. Quand la tension de surface du liquide est supérieure à l'énergie de surface du solide, la vitesse d'initiation à la dispersion diminue de façon beaucoup plus lente et tend vers la vitesse de dispersion de la poudre dans l'eau. De plus, la dispersion n'est jamais

totale avant une vitesse minimale (déterminée précédemment) alors que si la tension de surface du mélange diminue légèrement, la dispersion devient complète.

### 3.2.4.4. Investigation de paramètres caractéristiques

- *Angle de contact minimal en fonction de la tension de surface du liquide.*

Cet angle a été décrit dans le premier chapitre et schématisé sur la Figure ci-dessous.

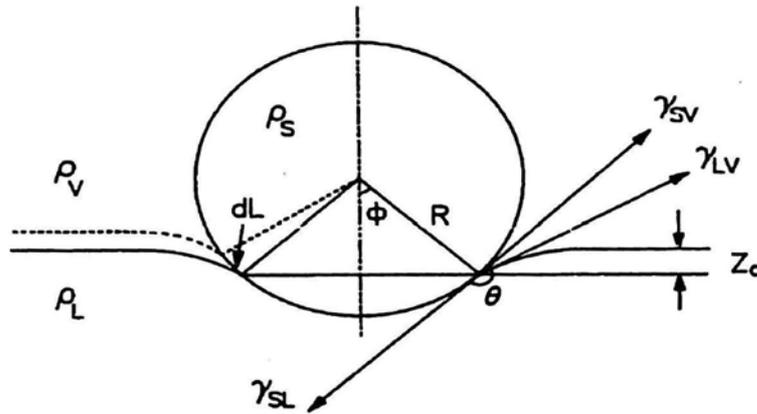


Figure II. 58 : Représentation d'une particule sphérique à l'interface liquide / vapeur (Diao J. & Fuerstenau D.W., 1991)

$$\cos \theta_{\min} = 1 - \frac{D^2}{6\gamma_{LV}} g(\rho_S - \rho_L) \quad (\text{II.30})$$

Tableau 37 : Angles de contact minimaux (°)

Tensions de surface	73	61	51	47	43	38	35	32	30
Talc 3	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,18
Talc 2	0,21	0,23	0,25	0,26	0,27	0,29	0,30	0,31	0,32
Talc 1	0,30	0,33	0,36	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47

Les angles de contact minimaux supportant une particule sont très faibles. Ils augmentent avec la taille des particules et avec la tension de surface du liquide. Ces angles sont très faibles car la taille des particules est de l'ordre du micron, donc leur poids est très faible. Ces angles de mouillage n'ont pas été atteints dans notre étude.

- *Angle d'équilibre*

Les angles d'équilibre sont calculés par la résolution de l'équation :

$$(\cos \theta + \cos \phi) + \frac{D^2 g}{6\gamma_{LV}} \left[ (\rho_s - \rho_v) - \frac{1}{4}(1 - \cos \phi)^2 (2 + \cos \phi)(\rho_L - \rho_v) \right] = 0 \quad (\text{II.31})$$

**Tableau 38 : Angle d'équilibre**

Tension de surface	73	61	51	47	43	38	35	32	30
Angle d'équilibre	93	94	95	96	98	108	120	133	150

Les résultats sont identiques pour tous nos diamètres de particules (la variation est inférieure à 0,01°).

Plus l'angle d'équilibre augmente, plus la particule s'immerge. La particule va donc pénétrer de façon plus spontanée dans le liquide lorsque sa tension de surface diminuera. Cependant son immersion n'est pas spontanée, il faudrait que l'angle d'équilibre soit supérieur de 180°. L'agitation demeure nécessaire pour les particules de très faibles tailles comme celles utilisées ici.

- **Temps de pénétration et de dispersion**

Les temps de pénétration théorique sont calculés à l'aide de l'équation suivante. Les temps de dispersion sont calculés avec l'équation de modélisation des cinétiques.

$$t = \frac{15(1 - \varepsilon)\eta_L h^2}{\varepsilon d \gamma_L \cos \theta} \quad (\text{II.32})$$

**Tableau 39 : Comparaison entre le temps de pénétration théorique et le temps de dispersion expérimentaux**

Tension de surface	Temps de pénétration théoriques			Temps de dispersion expérimentaux		
	Talc 13	Talc 9	Talc 5	Talc 13	Talc 9	Talc 5
72,8	3267	4862	11253	2530	3655	10466
61,11	3113	4633	10725	1771	2990	5355
50,72	2802	4171	9654	281	390	1212
46,9	2611	3885	8993	92	164	576
42,86	2076	3089	7151	47	68	121
38,26	1046	1557	3603	14	19	26

Les temps de pénétration théoriques sont bien supérieurs au temps expérimentaux.

### 3.2.4.5. *Energie de mouillage - Vitesse de dispersion*

On remarque sur la Figure II. 60 que dans un premier temps, k augmente lentement lorsque le travail de mouillage diminue. Ensuite, il augmente de façon linéaire. Plus le travail nécessaire au passage de l'interface est faible, plus la vitesse de dispersion est importante.

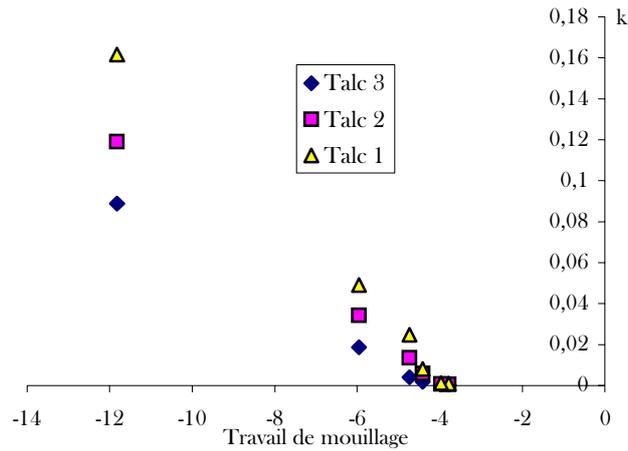


Figure II. 59 : Travail de mouillage en fonction de la vitesse de dispersion

Si on s'intéresse à la vitesse de dispersion en fonction du travail de mouillage, on constate exactement le même phénomène. Plus l'énergie de mouillage sera faible, c'est-à-dire, plus l'énergie nécessaire au passage de l'interface sera faible, plus la vitesse de dispersion sera importante..

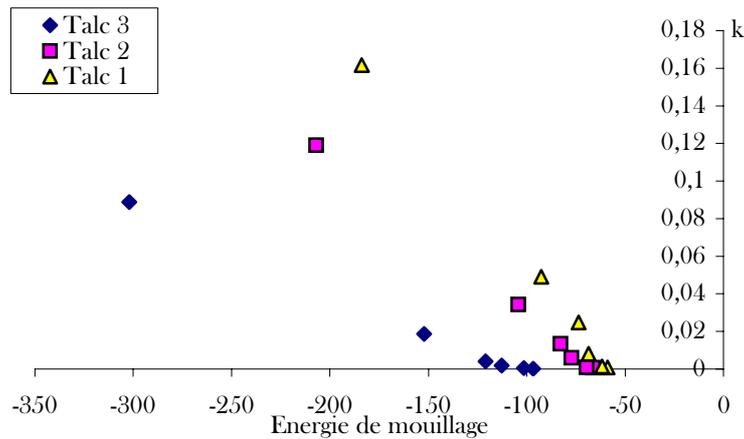


Figure II. 60 : Evolution de la vitesse de dispersion en fonction de l'énergie de mouillage

Si l'on regarde cette l'influence de la diminution de l'énergie de mouillage sur le diamètre des particules, on remarque que plus la taille des particules est importante, plus l'augmentation de la vitesse de dispersion est importante. La contribution granulométrique sur la vitesse de dispersion reste donc importante, vu que la diminution de la tension de surface influe sur une surface totale inférieure.

Pour mieux comprendre ces phénomènes pouvant de prime abord paraître paradoxaux, nous avons regardé l'évolution des travaux d'adhésion, d'immersion, d'étalement ainsi que leur somme en fonction de la tension de surface du liquide. Sur ce graphique, les valeurs de

tensions de surface inférieures à 24 sont hypothétiques et présentes uniquement pour illustrer les notions suivantes.

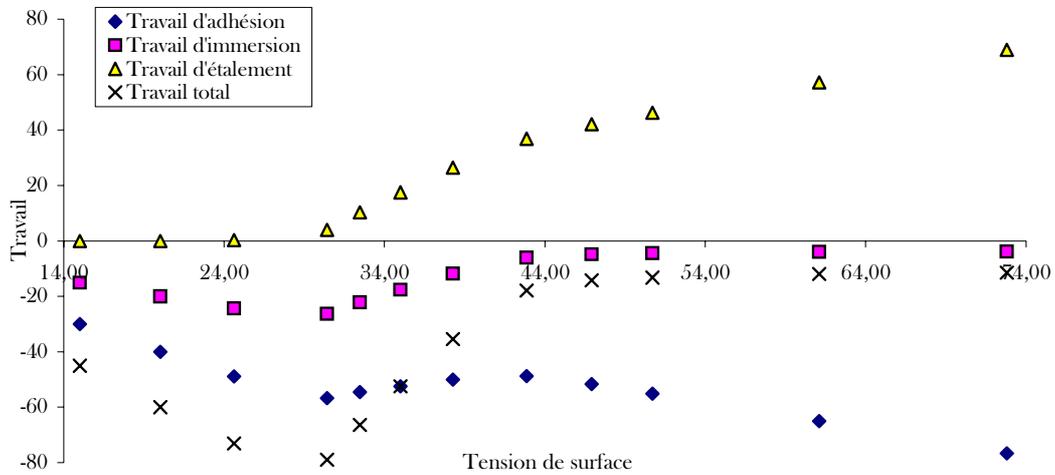


Figure II. 61 : Evolution des travaux d'adhésion, immersion et étalement en fonction de la tension de surface du liquide.

Sur la Figure II. 61, on remarque des comportements différents pour les différentes contributions. Lorsque la tension de surface du mélange diminue, les travaux d'immersion et d'étalement diminuent. Ils sont donc favorables à la dispersion des particules. Par contre le travail d'adhésion augmente de façon significative (de -76 à -50 mJ.m<sup>-2</sup>) pour des tensions de surface comprises entre 72 et 38. Bien que sa valeur demeure négative, sa contribution engendre une faible diminution du travail total de dispersion pour les tensions de surfaces supérieures à 46mJ.m<sup>-2</sup>. (Valeur proche de la tension de surface des échantillons de talc).

Pour des tensions de surface inférieures à la tension de surface critique, l'angle de mouillage est de 0, le travail d'étalement continue à diminuer jusqu'à atteindre la valeur de 0. Le travail d'adhésion est de  $-2\gamma_{LV}$  et le travail d'immersion de  $-\gamma_{LV}$ . Etant donné que  $\gamma_{LV}$  diminue, la somme de ces deux derniers travaux augmentent et donc le travail total augmente. Sur la Figure II. 60, on remarque que l'évolution de k semble suivre l'évolution du travail total. Dans un premier temps, k augmente faiblement avec la tension de surface du liquide, ensuite l'augmentation est plus rapide, ce propos est aussi illustré par la Figure II. 57.

Plus le travail de mouillage est faible, plus la vitesse de dispersion est grande. Donc, ces résultats nous laissent supposer que k continuera d'augmenter jusqu'à atteindre la valeur de la tension de surface critique du solide étudié en dispersion et ensuite k diminuera.

### 3.2.4.6. Conclusion

La diminution de la tension de surface du liquide permet d'augmenter la vitesse de dispersion des particules. Dans un premier temps, cette augmentation est faible, jusqu'à atteindre l'énergie de surface moyenne réelle du solide. Ensuite elle est plus importante et linéaire dans le domaine expérimental étudié.

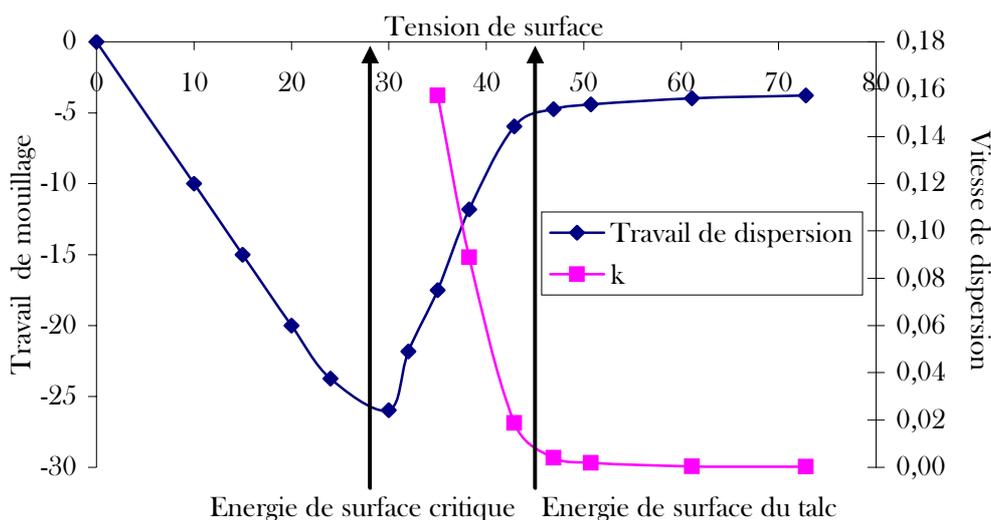


Figure II. 62 : Evaluation de la vitesse et du travail de dispersion en fonction de la tension de surface

En conclusion, lorsque l'on veut améliorer la dispersion d'une poudre en diminuant la tension de surface du liquide, il est important de se placer entre l'énergie de surface moyenne réelle du solide et sa tension de surface critique déterminée par la méthode de Zisman. Au regard de la Figure II. 62, nous pouvons supposer que pour de plus faibles tensions de surface d'liquide, la vitesse de dispersion ré-augmenterait car le travail de mouillage des particules de poudre serait plus important en particulier à cause de l'augmentation des travaux d'adhésion et d'immersion.

### 3.3. CONCLUSION

Le talc est une poudre hydrophobe présentant deux types de surface plus ou moins énergétiques. Son énergie de surface moyenne se situe aux environs de  $47 \text{mJ.m}^{-2}$ .

Dans cette étude de la dispersion du talc en milieu aqueux, nous avons étudié différents paramètres, liés à la poudre et au liquide : la taille des particules, la concentration et la tension de surface du liquide ; et lié au procédé : la puissance d'agitation.

D'un point de vue procédé, il a été mis en évidence l'existence d'un intervalle de donnée idéal entre des valeurs de puissance minimale de mise en dispersion et de puissance appelée

optimale de dispersion. La puissance minimale n'évolue pas en fonction de la concentration et reste constante pour une granulométrie donnée. En dessous de cette valeur la dispersion risque d'être incomplète. La puissance optimale dépendra de la surface totale des particules, elle-même fonction de la concentration et de la surface spécifique des particules. Elle dépendra aussi du travail à mettre en œuvre pour disperser des particules en milieu liquide. Ce travail est la somme des travaux d'adhésion, d'immersion et d'étalement, il est fonction de l'énergie interfaciale solide / liquide et de l'énergie de surface du solide. Se placer au dessus de cette valeur est inutile car une augmentation de la puissance d'agitation au-delà de la puissance optimale n'entraîne pas d'augmentation de la vitesse de dispersion et sera une perte en énergie.

Pour la poudre, la diminution de la surface spécifique sera un élément favorable à la dispersion. La surface à mouiller sera inférieure et donc un travail moins important sera requis pour faire pénétrer les particules dans le liquide. En général, une augmentation du diamètre particulaire est conjointe à une diminution de la surface spécifique. Cependant si la taille des particules est trop grande les phénomènes seront très différents. Le passage de l'interface vapeur / liquide sera facile sous l'effet du poids, mais l'énergie à mettre en œuvre sera nécessaire pour décoller les particules du fond de la cuve.

Lorsque la concentration en particules augmente, la dispersion est plus lente. La surface totale de poudre qui doit traverser l'interface est supérieure. Un autre paramètre intervient, la puissance à laquelle le liquide est soumis sera utilisée pour maintenir le liquide en mouvement mais aussi pour maintenir les particules en suspension dans le liquide. Plus la concentration est importante, plus une fraction importante de la puissance sera absorbée par les particules et donc plus la dispersion sera lente.

Pour finir, l'influence de la tension de surface du liquide sur le comportement des poudres en dispersion a été étudiée. Nous avons mis en évidence l'existence d'un intervalle de tension de surface du liquide préférentiel. L'extrema correspond à l'énergie de surface de la poudre. Jusqu'à cette valeur, la diminution de la tension de surface du liquide entraîne une faible diminution du travail de mouillage et une faible augmentation de la vitesse de dispersion. En effet, le travail d'adhésion augmente lorsque la tension de surface diminue jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de l'énergie de surface du solide. Ensuite, le travail total de mouillage diminue puisque les trois contributions diminuent, alors la vitesse de dispersion augmente linéairement à cette décroissance. Bien que les expérimentations n'aient pas été menées à des tensions de surface inférieures, nous pouvons supposer qu'au-delà de la tension de surface critique du solide, minima, la vitesse de dispersion ré-augmentera.

Avec ces résultats, nous pouvons envisager de prédire la puissance d'agitation et la tension de surface optimales pour disperser la poudre connaissant la surface totale et l'énergie de surface du solide.

## 4. BIBLIOGRAPHIE

- Armenante P.M. & Nagamine E.U.** (1998) Effect of low off-bottom impeller clearance on the minimum agitation speed for complete suspension of solids in stirred tanks. *Chemical Engineering Science* **53**(9), 1757-1775.
- Ayala R.E., Casassa E.Z. & Parfitt G.D.** (1987) A study of the applicability of the capillary rise of aqueous solutions in the measurements of contact angles in powder systems. *Powder Technology* **51**, 3-14.
- Buckton G.** (1986) Assessment of the wettability of powders by use of compressed powder discs. *Powder Technology* **46**, 201-208.
- Comard M.P.** (2001) Caractérisation de surfaces solides hétérogènes. In *Génie des procédés*: Institut national polytechnique de Lorraine.
- Costanzo P.M., Giese R.F. & Van Oss C.J.** (1990) Determination of acid-base characteristics of clay mineral surfaces by contact angle measurements implications for the adsorption of organic solutes from aqueous media. *Journal Adhesion science technology* **4**(4), 267-275.
- Giese R.F., Costanzo P.M. & Van oss C.J.** (1991) The surface free energy of talc and pyrophyllite. *Physical Chemical Minerals* **171**, 611-616.
- Godet L.** (2001) Broyage fin du talc par jet d'air opposés. In *Génie Chimique-Génie des procédés*: Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Helmy A.K., Ferreira E.A. & de Bussetti S.G.** (2005) The surface energy of talc. *Journal of colloid and interface science* **285**, 314-317.
- Klein Larsen C., Gaserod O. & Smidsrod O.** (2003) A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powder. *Carbohydrate Polymers* **51**, 125-134.
- Kravtchenko T.P., Renoir J., Parker A. & Brigand G.** (1999) A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloïd powders. *Food Hydrocolloïds* **13**, 219-225.
- Luangtana-Anan M. & Fell J.T.** (1987) Surface free energy determinations of powders. *Powder Technology* **52**, 215-218.
- Malandrini H** (1996) Une étude thermodynamique de l'énergie superficielle des solides divisés - Détermination de la tension superficielle de poudres talco-chloriteuses. In *Chimie théorique, Physique, analytique*: Université Montpellier II.
- Malandrini H, Clauss F., Partyka S. & Douillard J.M.** (1997) Interactions between Talc particles and water and organic solvents. *Journal of colloid and interface science* **194**(1), 183-193.
- Michalski M.-C., Hardy J. & Saramago B.J.V.** (1998) On the surface free energy of PVC/EVA Polymer blends: Comparison of different Calculation methods. *Journal of colloid and interface science* **208**, 319-328.
- Michot L.J.** (1990) Propriétés Physico-chimiques superficielles du talc et de la chlorite. In *Géoscience et matières premières*, p. 185p. Nancy: Institut National Polytechnique de Nancy.
- Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K.** (1999) *Adsorption by powders and porous solids*.
- Roustan M, P.J.-C., Line A** Agitation. Mélange: Concept de base. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* **J 3 800**, 1-22.
- Saad A., Papirer E., Balard H. & Siffert B.** (1995) Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gaz chromatography. *Journal of colloid and interface science* **175**, 212-218.
- Schrader M.E. & Yariv S.** (1990) Wettability of clay minerals. *Journal of colloid and interface science* **136**(1), 85-94.

- Stevens P. & Gypen L.** (1974) Wettability of powders. *Pharm development, belgium* **51**, 150-155.
- Terada K. & Yonemochi E.** (2004) Physicochemical properties and surface free energy of ground talc. *Solid state ionics* **172**, 459-462.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Murphy V.G., Norris J., Chaudhury M.K. & Good R.J.** (1993) Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, pp. 269-284. Edited by K.L. Mittal.
- Villieras F., Michot L.J., Bardot F., Chamerois M., Eypert-Blaison C., Francois M., Gérard G. & Cases J.-M.** (2002) Surface heterogeneity of minerals. *C.R. Geoscience* **334**, 597-609.
- Yekeler M., Ulusoy U. & Hiçyilmaz C.** (2004) Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability. *Powder and bulk engineering* **140**, 68-78.
- Zbik M. & Smart R St C.** (2002) Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution: nano-morphology and nano-bubble entrapment. *Minerals Engineering* **15**, 277-286.



---

## **Chapitre III**

# **Influence de la mise en forme par agglomération sur la dispersion**

---



## CHAPITRE III

### INFLUENCE DE LA MISE EN FORME PAR AGGLOMERATION SUR LA DISPERSION

L'étude de la dispersion de particules libres a été exposée dans le chapitre précédent. Il a déjà été mentionné que dans l'industrie, l'amélioration de la dispersion d'une poudre pouvait être effectuée par une mise en forme préalable. De prime abord, il pourrait sembler paradoxal d'assembler par des ponts solides les particules dans le but de mieux les dissocier par la suite.

L'agglomération va permettre d'ajouter à la poudre des composés améliorant sa dispersion. Le principe étant le même que lors de l'addition d'agents diminuant la tension de surface du liquide. C'est ce que nous avons fait dans le chapitre précédent.

**La première partie de ce chapitre sera une étude bibliographique.** Nous verrons initialement pourquoi la formulation permet d'améliorer les cinétiques de dispersion. Ensuite quelles sont les techniques utilisées aujourd'hui dans l'industrie pour instantanéiser les poudres. Pour clore cette étude, un rappel des mécanismes mis en place lors de la granulation sera fait.

**La deuxième partie présente la granulation effectuée dans un mélangeur granulateur à haut cisaillement.** Avec cette technique nous avons pu étudier l'influence de la taille des agglomérats et de la quantité de tensioactifs présents dans le liant de granulation.

**La troisième partie décrira un procédé de mise en forme très innovant, l'atomisation - lyophilisation,** puisque créé à l'échelle du laboratoire à l'Université en Leeds en Grande Bretagne et jamais jusqu'alors utilisé dans un but de former des agglomérats secs. Ces agglomérats seront caractérisés et ensuite leur comportement en dispersion sera étudié.

Ensuite de façon brève, ces méthodes seront comparées. Nous verrons l'influence effective de ces mises en forme sur le comportement en dispersion par rapport aux particules primaires de poudre.

Cette étude sera pour finir conclue et quelques perspectives mises en avant.

## 1. AGGLOMERATION ET DISPERSION : LES INTERETS

Il a été mis en évidence dans le second chapitre que l'immersion des particules au sein du liquide était coûteuse en énergie et freinait la dispersion des poudres. L'agglomération permettra d'augmenter la taille des particules, donc leur poids, ce qui facilitera leur immersion. Il est possible, voire obligatoire d'ajouter des composés pour pouvoir granuler par voie humide (par opposition à l'agglomération par voie sèche : la compaction). Ces additifs présentent un intérêt pour la dispersion comme cela exposé ci-dessous.

### 1.1.FORMULATION

Deux principales familles d'additifs nous intéresseront dans cette partie formulation. Les tensioactifs, pour leurs propriétés de mouillage et les polymères types polyéthylène glycol (PEG) car ils induisent la formation de ponts solides de très bonne solubilité entre les particules.

#### 1.1.1. Utilisation de tensioactifs

Comme nous le savons, les tensioactifs permettent d'abaisser la tension de surface du liquide ou l'énergie de surface de la poudre. Ainsi, la barrière énergétique de l'interface gaz/liquide sera plus facile à franchir, les temps de mouillage seront moins importants. La lécithine est un tensioactif naturellement présent dans le soja. Elle est couramment utilisée pour améliorer la mouillabilité des poudres alimentaires. L'effet de l'utilisation de lécithine a été étudié par Freudig, (Freudig B *et al.*, 1999), de deux façons : ajouté dans le liquide directement ou mélangé à la poudre. Il est préférable d'ajouter la lécithine dans la poudre plutôt que dans le liquide en concluent ces auteurs. On ne l'utilise pas à plus de 3% car des modifications de goûts pourraient apparaître. Bien que la lecithination soit interdite en Europe, elle est utilisée en Nouvelle Zélande pour instantanéiser le lait entier.

#### 1.1.2. Le polyéthylène glycol

En général, la lyophilisation d'un mélange à base de polyéthylène glycol (PEG), ne supprime pas ce polymère du produit final même dans des conditions de sublimation très poussées. (Amin K. *et al.*, 2004). Les PEG de plus hauts poids moléculaires donnent des lyophilisats de meilleure apparence. Et de plus, ces derniers seront par la nature même de la lyophilisation, poreux. En effet, des pores apparaissent pendant la sublimation et correspondent au départ de l'eau.

L'étude de la dissolution de norfloxacine, mélange physique norfloxacine plus PEG, et de dispersion solide de norfloxacine et PEG 6000 montre que la vitesse de dissolution est fortement augmentée dans les dispersions solides, et très légèrement dans les mélanges physiques par rapport à la matière première d'origine. (Guyot M. *et al.*, 1995)

De la même façon, Betageri (Betageri G.V. & Makarla K.R, 1995) constate que la dissolution de glyburide était largement améliorée par la mise en forme de cette poudre, que l'on s'intéresse aux dispersions solides obtenues par fonte ou par solvant, ou encore par lyophilisation après un passage à l'état liquide suivi d'une congélation. L'utilisation de PEG de plus haut poids moléculaire améliore la dissolution. Plusieurs raisons sont avancées, entre autre le changement dans les propriétés de mouillage car le polymère présente des propriétés de surfactant. Et de plus, il inhibe la formation de cristaux ce qui facilite la dissolution. De plus, l'augmentation de la concentration en PEG améliore la dissolution (Verheyen S. *et al.*, 2002). Une étude de Uhland (Uhland S.A. *et al.*, 2003) relative à l'amélioration de la redispersion d'agglomérats montre que l'augmentation en concentration du polymère permettra une augmentation de la redispersion. Par contre, en étudiant des PEG de poids moléculaires de 300 à 6000, ils déduisent que plus le poids moléculaire augmente, plus la redispersion est faible. Il introduit aussi la dissolution du PEG qui est un facteur améliorant la redispersion de la poudre. Pour les agglomérats de dioxyde de titane, ils introduisent aussi la notion de pression osmotique. L'amélioration de la redispersion par développement d'une pression osmotique est supérieure aux forces de cohésion. Le PEG présente un haut potentiel osmotique dans l'eau. Lheritier (Lheritier J. *et al.*, 1995) étudie la mouillabilité de particules de revêtement par un film de PEG. Ce dernier modifie en effet l'hydrophobicité des particules. Et ainsi l'angle de contact diminue lorsque la quantité de PEG augmente. Il ne faut pas oublier que le PEG se dissout très vite.

Sur le même principe, la polyvinyl pyrrolidone, très employée en pharmaceutique, peut aussi être utilisée pour améliorer la dispersion ou la dissolution du Praziquantel, (De la Torre P. *et al.*, 1999), ou encore celle de l'albendazole, (Tarrado S. *et al.*, 1996).

## **1.2. LES PROCÉDES INDUSTRIELS**

De prime abord, il peut sembler paradoxal d'agglomérer une poudre pour mieux la disperser. Alors que le but de la dispersion est d'individualiser les particules au sein d'un liquide, de nombreuses études, citées ci-après, montrent qu'il est préférable d'agglomérer ces particules primaires pour pouvoir les redisperser plus rapidement. Cette singularité s'explique pourtant très facilement. La granulation permet la création d'une porosité interparticulaire, intragranulaire. L'addition de liant, substance soluble de préférence, permettra la diminution de la surface à mouiller. La masse de poudre, soumise à l'énergie de gravitation, va augmenter

et, par la même, contrer l'énergie nécessaire au passage de l'interface gaz/liquide. De plus les poudres non agglomérées ont tendance à faire des grumeaux.

Bien que nous nous intéressons non pas directement aux procédés de fabrication des poudres instantanées mais au côté plus formulateur et analytique de la dispersion des poudres, un rappel sur les techniques d'agglomération utilisées dans l'industrie est nécessaire :

Dès les premiers travaux sur la dispersion des poudres (Peebles D.D., 1958), l'intérêt de la granulation a été souligné. Due Jensen (Due Jensen J., 1975) rappelle les différentes techniques d'instantanéisation. Nombreuses sont celles encore utilisées de nos jours. Les autres découlent de l'amélioration de ces quelques appareils. On citera donc les deux plus importantes.

### 1.2.1. Agglomération par jet de vapeur -steam jet agglomeration

Ce principe a été utilisé pour la première fois par Peebles en 1958. Un brevet a été déposé par la société Nestlé. Ce pionnier développe en 1958 un instantaniseur dont le principe a été repris par Nestlé pour l'agglomération de poudre de lait, chocolat et soupes. Les principales caractéristiques de ce granulater - instantaniseur « moderne » par remouillage sont les suivantes :

- **Mouillage** de la surface des particules avec de la vapeur, de l'eau atomisée ou les deux
- **Agglomération**, les particules entrent en collision à cause de la turbulence et adhèrent les unes aux autres en formant de clusters.
- **Re-séchage** à l'air chaud
- **Refroidissement**
- **Tamisage**

Le principe a, par la suite, été amélioré en granulater par jet de vapeur, schématisé sur la Figure III. 1. Les particules mouillées sont libres de mouvement et entrent en collision les unes avec les autres et forment ainsi des agglomérats. Les installations utilisent les 2 principes ci dessus. La poudre est alimentée dans un tube vertical par le haut, et une ou plusieurs aiguilles sont placées près du haut. Les écoulements de la poudre et du liquide sont parallèles. Cela est utile, à la fois au mouillage des particules et aussi à leur mouvement les unes par rapport aux autres. Les particules sont refroidies et donc la condensation se fait entre le liquide et les particules froides. Il y a donc formation de gouttes par condensation de la vapeur et cela peut entraîner une collision avec les particules primaires selon deux mécanismes différents : condensation de la vapeur sur les particules froides et collision des particules grâce aux gouttes des liquides. La température des particules est importante car elle détermine la quantité d'eau

qui va être condensée. Plus la température sera faible, plus il y aura condensation. Avec cette technique les probabilités de collision entre particules sont plus faibles. Il existe aussi une vitesse critique que les particules ne doivent pas excéder. L'intensité du gaz injecté, son angle d'inclinaison et sa distance par rapport à l'alimentation en poudre seront des paramètres influençant l'agglomération (Hogekamp S. *et al.*, 1996).

La partie basse du tube sert au séchage. Cette partie peut aussi être reliée à un lit fluidisé.

Le séchage des agglomérats engendre la recristallisation des substances dissoutes dans les ponts liquides entre les particules primaires. Les ponts liquides vont donc être remplacés par des ponts solides de structures amorphes dépendant du taux de séchage et de la température (Schuchmann H., 1995). Les agglomérats sont donc stabilisés et suffisamment résistants pour résister aux attritions durant le transport.

L'avantage de cette technique est de ne pas présenter d'agglomérats trop denses comparés aux autres techniques (cela est défavorable aux propriétés instantanées). Cette technique présente aussi un temps de séjour assez court comparé aux techniques de lit fluidisé. Ces dernières engendrent des produits de moins bonne qualité à cause de la perte de composants volatiles tels que les saveurs.

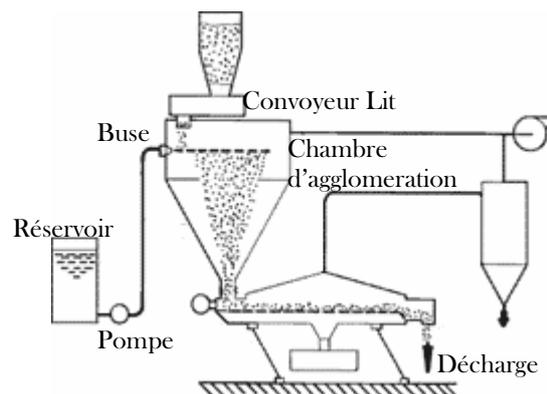


Figure III. 1 : Schéma d'un atomiseur

### 1.2.2. Séchage -spray drying

Dans ce procédé, le produit de départ est une solution, suspension ou une pâte. Ce produit est atomisé et les gouttelettes sont séchées par évaporation de l'eau et des autres composants. L'atomisation du liquide se fait par un pulvérisateur tournant. Le séchage se fait avec de l'air chaud introduit par le haut du spray drier. Les fines seront récupérées en fin de séchage, et le refroidissement se fera par un lit fluidisé. Ainsi, les fines et les agglomérats de tailles trop faibles pourront être récupérés à l'aide d'un cyclone. L'inconvénient de cette technique est l'obligation de remettre la poudre en solution avant un nouveau cycle. Et elle reste peu au point à cause de la détérioration des propriétés gustatives du produit.

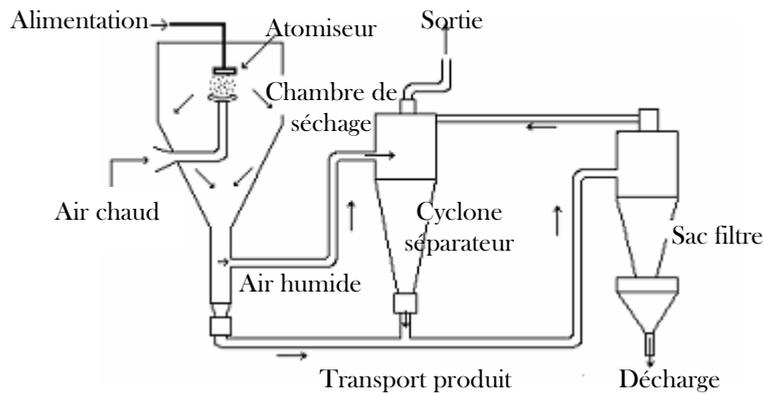


Figure III. 2 : Schéma d'un spray dryer

Un nouvel équipement allie les propriétés du spray drier avec un véritable agglomérateur. La complexité des interactions des paramètres du procédé est la principale cause de difficulté de cet équipement. L'atomisation, le mélange spray et air chaud température et humidité relative, le séchage des gouttes de suspension et la collision des particules engendrent la coalescence ou la collision des particules. Le projet EDECAD, (Efficient Design and Control of Agglomeration in spray Drying) a pour but de prédire l'agglomération dans le spray drier (Verdurmen R.E.M. *et al.*, 2004).

### 1.3. THEORIE DE L'AGGLOMERATION PAR VOIE HUMIDE

La formation de grains de poudre à partir de particules élémentaires se fait par agglomération et nécessite donc la formation de liens entre les particules. Augmenter la taille des grains est généralement intéressante pour maîtriser la forme des particules, leur taille, leur apparence, mais aussi pour améliorer les propriétés mécaniques ou encore pour donner au produit des propriétés spécifiques.

Bien que certaines poudres puissent s'agglomérer sous l'action d'une contrainte mécanique seule comme dans la compression, l'agglomération nécessite souvent l'utilisation d'un liant liquide.

Après avoir établi la nature des forces pouvant exister dans un grain ainsi que les différents états d'hydratation, il sera possible de comprendre les mécanismes de l'agglomération.

#### 1.3.1. Nature des Forces interparticulaires dans les agglomérats

##### 1.3.1.1. Les ponts solides

Les points de contact entre les particules solides peuvent se former de différentes façons lors de l'ajout d'un liant : par transfert de matière entre les particules si la température est

proche de la température de fusion d'un des composants, par réaction chimique, par recristallisation de substances dissoutes, ou encore par dépôt de particules colloïdales en suspension dans le liant.

### ***1.3.1.2. Forces d'enchevêtrement***

Des enchevêtrements mécaniques peuvent apparaître dans le cas de particules ayant une structure géométrique non sphérique (fibrillaires, lamellaires, dendritiques).

### ***1.3.1.3. Forces d'attraction entre deux particules***

Elles sont principalement résultantes des forces d'attraction moléculaires, des forces électriques et des forces magnétiques. Les forces de Van der Waals (moléculaires) agissent à courtes distances. Les forces de valence sont la résultante de recombinaison entre atomes et molécules mis en contact. Les électriques sont dues à la double couche électrique présente autour de chaque particule. Les magnétiques interviennent essentiellement dans les particules ferromagnétiques.

### ***1.3.1.4. Forces d'adhésion d'un liant et forces de cohésion d'un pont liquide***

Les liquides très visqueux sont souvent utilisés pour leurs forces d'adhésion et de cohésion très forte à l'interface solide-liant. Ce sont des ponts liquides immobiles.

La formation de ponts liquides peut aussi se faire à cause de la tension de surface pour les liquides de faibles viscosités. Ces ponts sont nécessaires à la formation de futurs ponts solides. La force de cohésion qui en résulte est donc liée aux paramètres caractéristiques du mouillage, comme l'équation suivante le montre. Ce sont des ponts liquides mobiles.

$$F_c = \frac{\pi d \gamma_{LV}}{1 + \tan \theta / 2} \quad (\text{III.1})$$

d : diamètre des particules, supposé nulle entre les sphères

$\gamma_{LV}$  : tension de surface du liquide

$\theta$  : angle de contact entre la poudre et le liant

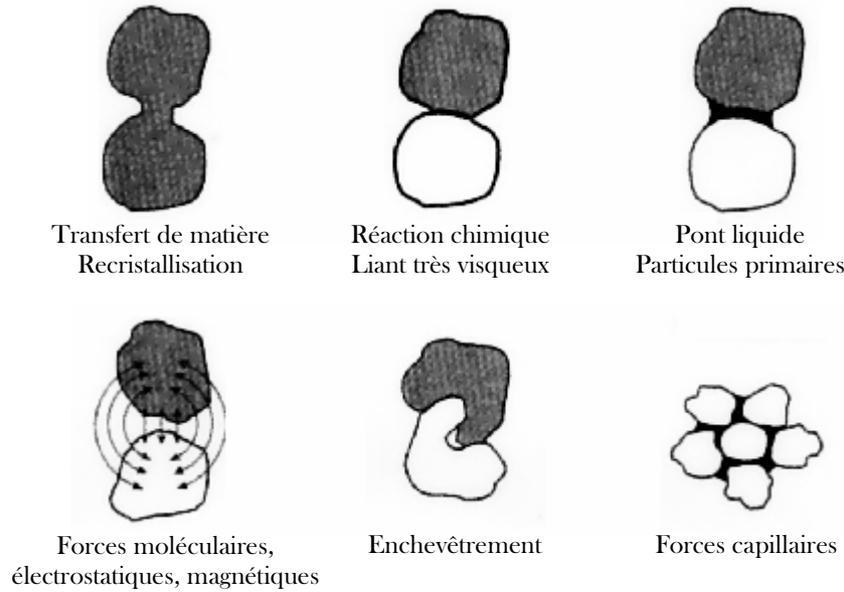


Figure III. 3 : Représentation schématique des forces interparticulaires dans les agglomérats, (Pietsch W., 1991)

En conclusion, les ponts liquides sont essentiels en granulation humide, ils sont souvent antérieurs à la formation de ponts solides par exemple par recristallisation de substances dissoutes. Les ponts solides apparaissant après le séchage sont nécessaires pour assurer la cohésion finale des agglomérats. Leurs forces sont généralement supérieures à celles des ponts liquides.

### 1.3.2. Etat de saturation liquide des grains

Pendant la granulation, la saturation des grains en liquides évolue avec la teneur en liant (l'état d'hydratation) du mélange. Selon, Newitt (Newitt D.M. & Conway-Jones J.M., 1958), il existe 3 états de l'eau au cours d'une granulation : Cette évolution se déroule en 6 étapes pour Pietsch (Pietsch W., 2003).

Certaines de ces étapes sont différenciées par leur taux de saturation  $S$ , défini comme étant le pourcentage de volume interstitiel occupé par le liquide.

$$S = \frac{V_{TL}}{\varepsilon \cdot V_{TS}} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $\varepsilon$  : porosité du milieu  
 $V_{TL}$  : Volume total de liquide au sein du milieu granulaire  
 $V_{TS}$  : Volume total des particules dans le milieu

**Etat 1** : Dans cet état théorique, les particules sont complètement sèches, cette configuration n'existe pas dans des conditions normales de température et de pression.

**Etat 2 :** La concentration en liquide est très faible, elle s'adsorbe sur des sites préférentiels. Ce phénomène se produit à la pression atmosphérique, une couche d'eau est adsorbée à la surface des particules.

**Etat 3 : Etat pendulaire :** La quantité de liquide à la surface des particules augmente. Il y a formation de ponts liquides aux points de contact entre les particules solides. La résistance des agglomérats est définie par la résistance statique des ponts pendulaires. Cet état est caractérisé par un taux de saturation  $S < 25\%$  pour un empilement aléatoire.

**Etat 4 : Etat funiculaire :** c'est un état de transition entre l'état pendulaire et capillaire, les ménisques de liquide peuvent coalescer et les espaces interparticulaires, les pores, sont partiellement saturés.

**Etat 5 : Etat capillaire :** La saturation théorique en liquide est plus élevée ( $S > 100\%$ ), elle correspond, avec le remplissage de tous les espaces interparticulaires, à la formation de ménisques concaves à l'extrémité des pores, à la surface de l'agglomérat. Les liaisons sont de type liquide mobile et immobile.

**Etat 6 : Etat de goutte :** Les particules ne sont pas en contact entre elles, elles se retrouvent soit en surface, soit à l'intérieur de la goutte. Les gouttes présentent une faible résistance. Si le liquide n'est pas mouillant vis à vis de la poudre, il peut exister un état de pseudo goutte ou de l'air est emprisonné à l'intérieur de la goutte.

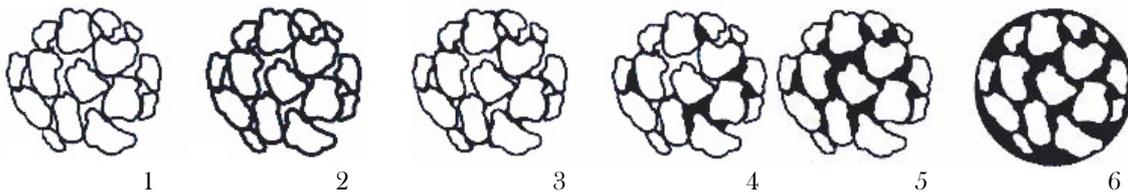


Figure III. 4 : Etat de saturation liquide des grains, (Pietsch W., 2002)

### 1.3.3. Formation des liaisons interparticulaires, Mécanisme d'agglomération

Deux types d'approche des mécanismes de granulation existent. La première est une approche traditionnelle reprise par Pietsch (Pietsch W., 2002) et la seconde plus moderne de Iveson (Iveson S.M. *et al.*, 2001a).

#### 1.3.3.1. Approche traditionnelle

L'agglomération selon Sastry et Fuersteneau (Sastry K.V.S. & Fuersteneau D.W., 1973) se déroule en trois étapes.

La première est la nucléation, c'est à dire, le rassemblement de particules élémentaires isolées en un agrégat élémentaire. Elle entraîne une réduction du nombre de particules élémentaires.

Ensuite vient la croissance des agglomérats élémentaires. Elle peut se faire par deux mécanismes :

- Par **coalescence** : adhésion de deux ou plusieurs agrégats élémentaires pour former des granules dont la porosité sera plus importante, le nombre de particules reste le même.
- Par **enrobage : adhésion** de particules élémentaires sur des granules déjà existants afin d'obtenir, des granules plus grands en taille et moins poreux, le nombre de granules diminue, mais le nombre de particules reste le même.

Certains auteurs ont montré qu'il existait une limite entre la nucléation et la croissance qui se situerait aux environs de 70% de liant.

Après l'agglomération, les agrégats peuvent subir une étape de désagglomération. Cette diminution de taille se fait par éclatement, l'agglomérat se retrouve à l'état de particules élémentaires. Le mécanisme inverse de la nucléation se déroule lorsque les liaisons interparticulaires ne sont pas assez fortes, ou encore par brisure. Dans ce cas un agrégat se casse en entités de tailles inférieures. La désagrégation limite la croissance par coalescence car les granules gros et poreux se cassent facilement. Il existe aussi l'attrition qui est le résultat de l'érosion des granules, elle donne environ le même nombre d'agrégats mais aussi des particules élémentaires. Un dernier phénomène peut apparaître, c'est l'abrasion par transfert d'une petite quantité de matière d'un granule à un autre.

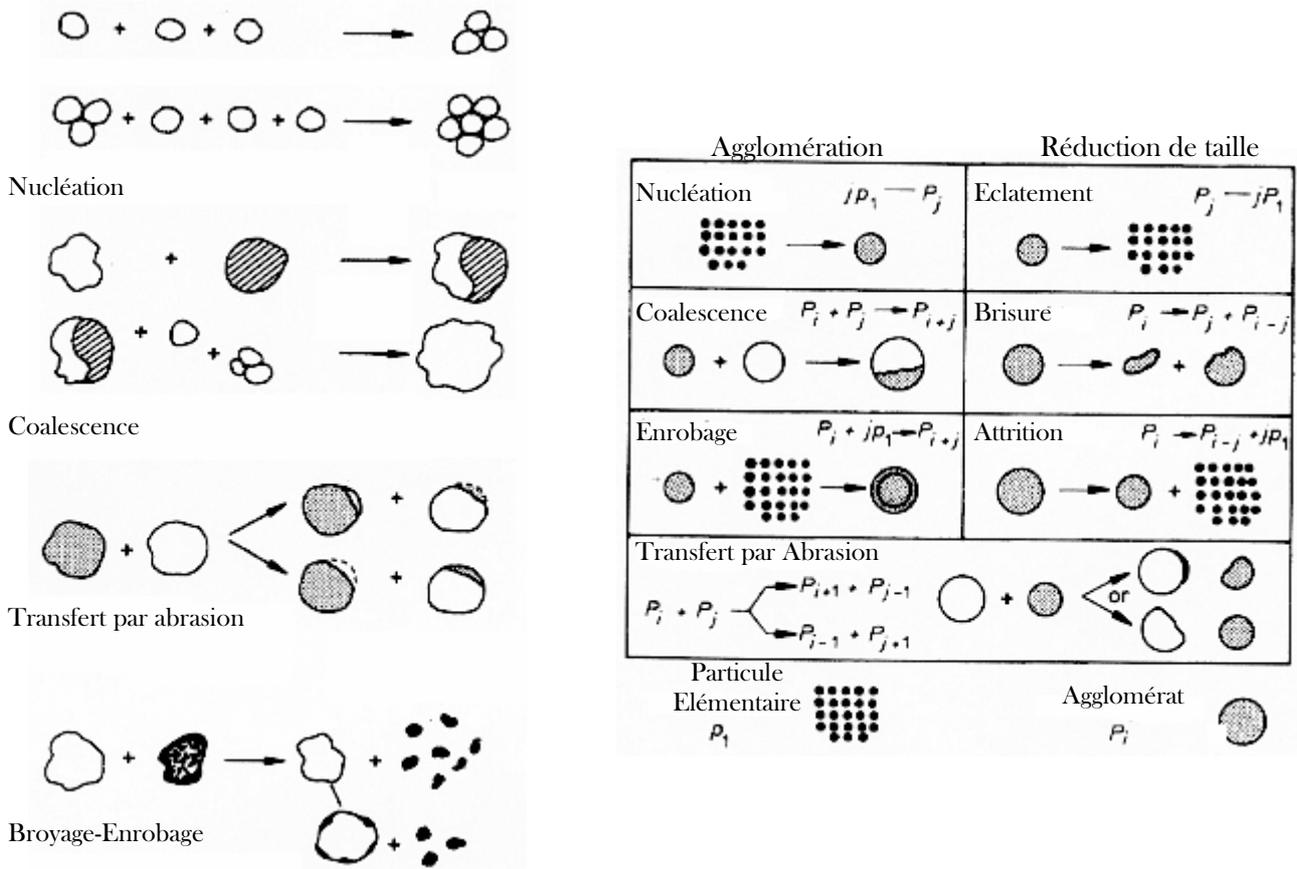


Figure III. 5 : Mécanisme de changement de taille (approche traditionnelle), (Sastry K.V.S. & Fuerstenau D.W., 1973)

### 1.3.3.2. Approche Moderne

La seconde approche concernant l'augmentation de taille par agglomération a été développée par Iveson et Lister (Iveson S.M. *et al.*, 2001a).

#### 1.3.3.2.1. Mouillage et Nucléation

Ils définissent comme première étape le **mouillage** et la **nucléation**, dans laquelle le liquide mis en contact avec la poudre est distribué et forme des **nucléi**. Les cinétiques de nucléation sont fonction du rapport entre la taille des gouttes et la taille des particules. En effet, si la taille des gouttes est supérieure à celle des particules, la nucléation se fait par immersion des petites particules dans les gouttes, les pores du nuclei sont saturés. Si la taille des gouttes est inférieure à celle des particules, la nucléation se fait par distribution des gouttes à la surface du solide, de l'air peut donc être enfermé dans les nuclei. La cinétique de mouillage dépend donc de la pénétration du liquide dans le lit de particules.

#### 1.3.3.2.2. Consolidation et Croissance

Une fois que la poudre est mouillée et que les premiers nucléi sont formés, la **consolidation** et la **croissance** ont lieu. Elles se produisent aux instants où les collisions entre deux granules ou entre un grain et la poudre initiale mènent à leur **densification** ou à leur grossissement par coalescence et/ou enrobage. Si on s'intéresse à la saturation des pores en liquide et à la capacité des grains à se déformer au cours des impacts on va avoir à deux étapes, la consolidation et la croissance.

- **La consolidation**

Après une certaine dispersion des grains dans le liquide, la croissance n'est plus possible. En effet, il n'y a plus assez de liquide en surface pour permettre la croissance par coalescence. La consolidation des grains au cours des collisions modifie leur structure interne (Schaefer T., 2001) (diminution de taille et de porosité, expulsion de l'air interstitiel et donc diminution de volume). Le liquide présent à l'intérieur des pores est expulsé et se retrouve donc en surface ce qui permet la croissance par coalescence.

Cette étape est influencée par le liquide, sa quantité, sa tension de surface et la taille de la poudre, donc par différents types de force : visqueuses, capillaires et interparticulaires. Pour cette raison, il est très difficile de connaître avec exactitudes et de pouvoir prédire le taux de consolidation pour un système matériau/procédés choisi.

- **La croissance**

Elle peut être considérée comme une succession de **coalescence/rupture**. Il existe deux approches fondamentales pour prédire la coalescence de deux particules en collision.

Dans la première, les grains sont considérés libres de mouvement et présentent d'importantes propriétés élastiques. La coalescence a lieu si l'énergie cinétique de collision est entièrement dissipée (sinon les grains rebondissent). C'est la **croissance par induction** qui prend place pour de faibles taux de déformation, les granules sont donc indéformables, et ne peuvent coalescer que si le liant recouvre leur surface. Si ces étapes sont réussies, aucun des impacts suivant ne peut casser l'agglomérat formé.

Dans une seconde approche, on considère que les grains en collision sont en contact pour un temps fini. Il peut donc se développer des liens entre les grains. C'est la **croissance régulière**. Elle se déroule lorsque le taux de déformation est plus grand, dans ce cas, les grains coalescent facilement car se déforment (déformation plastique) facilement et libèrent de l'énergie. Cette énergie crée une aire de contact et maintient donc les grains assemblés. La coalescence permanente peut avoir lieu si les liens sont assez résistants pour résister aux collisions et aux cisaillements.

La croissance des grains dépend de leur capacité à se déformer et de la disponibilité du liquide en leur surface.

En résumé, la croissance des grains est influencée par différents paramètres, la quantité de liquide (plus de liquide favorise la coalescence et engendre des grains plus gros), les propriétés du liquide (influence la dispersion mais aussi la consolidation des grains comme la viscosité), les propriétés des grains, leur déformabilité, leur taille (plus ils seront gros, plus la croissance sera rapide), la disponibilité du liquide en surface et la résistance aux collisions. Les paramètres procédés interviennent aussi ; en effet, le cisaillement imposé influence la fréquence et l'énergie des collisions et donc indirectement la cinétique et le type de croissance.

Selon ces auteurs, le passage de la nucléation à la croissance régulière se produit pour des taux de liant d'environ 80 à 90%. Par contre le passage de la nucléation à la croissance par induction se produit à taux de liant 100% (état capillaire).

#### 1.3.3.2.3. Attrition et Fractionnement

Une dernière étape **d'attrition** et de **fractionnement** des granulés secs ou humides se produit sous l'effet du cisaillement dans le granulateur ou pendant la manipulation. Deux modèles ont été développés, le premier considérant qu'il faut que l'énergie cinétique externe apportée soit suffisante pour déformer et casser les grains dans le plan de cisaillement (Tardos G.I. *et al.*, 1997). Le second considère que la rupture s'exprime par une relation entre l'énergie cinétique de l'impact et l'énergie absorbée par la déformation plastique des grains (Kenningley S.T. *et al.*, 1997).

Les mécanismes de rupture sont intéressants car ils permettent d'obtenir une distribution de taille plus resserrée.

#### 1.3.3.2.4. Conclusion

On résume la croissance des grains en trois phases. Dans un premier temps, les particules inertes acquièrent une **réactivité**, ensuite elles peuvent donc **s'agglomérer**, et une fois que la taille a atteint son maximum, des phénomènes de **rupture** apparaissent. Donc la nucléation a lieu lorsqu'il n'y a pas assez de liquide pour promouvoir la croissance. La coalescence avec une période d'induction se caractérise par une faible croissance pendant laquelle les grains se consolident pour permettre une croissance rapide. Pendant la croissance en phase stationnaire, la taille des grains augmente linéairement au cours du temps. Dans la zone de rupture, les grains formés sont cassés car leur résistance est trop faible, existence d'une taille critique. La croissance se fait alors par rupture. Ainsi, la granulation humide devient non plus un procédé relevant de l'alchimie, mais relève d'une ingénierie quantitative. (Lister J.D., 2003)

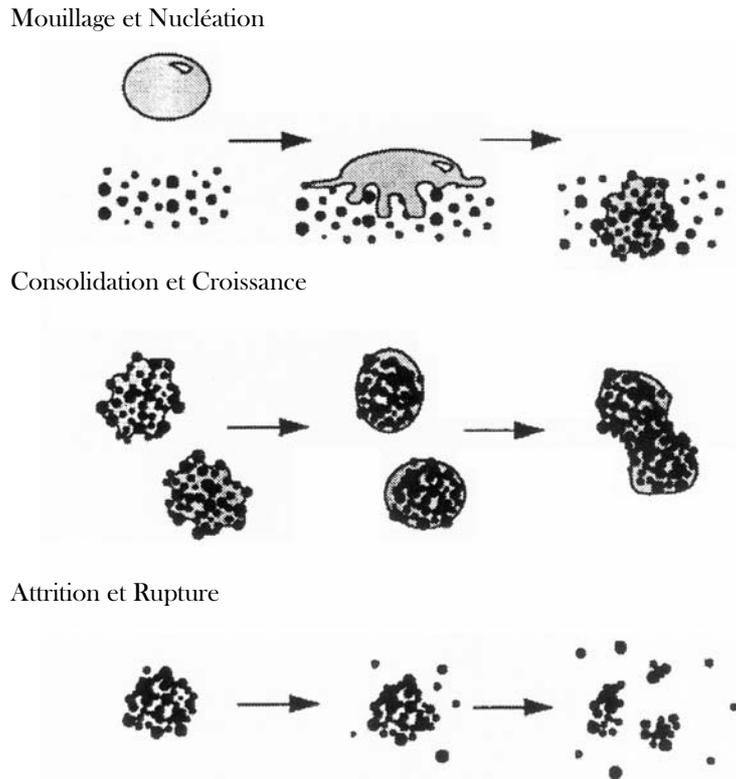


Figure III. 6 : Mécanisme de changement de taille (approche moderne), (Iveson S.M. *et al.*, 2001a)

Les différents régimes de croissance peuvent être représentés sur une carte. On s'intéresse pour cela à la saturation des pores en liquide en fonction de la capacité des grains à se déformer, définie par le nombre de Stokes qui représente le rapport entre l'énergie cinétique et la dissipation visqueuse.

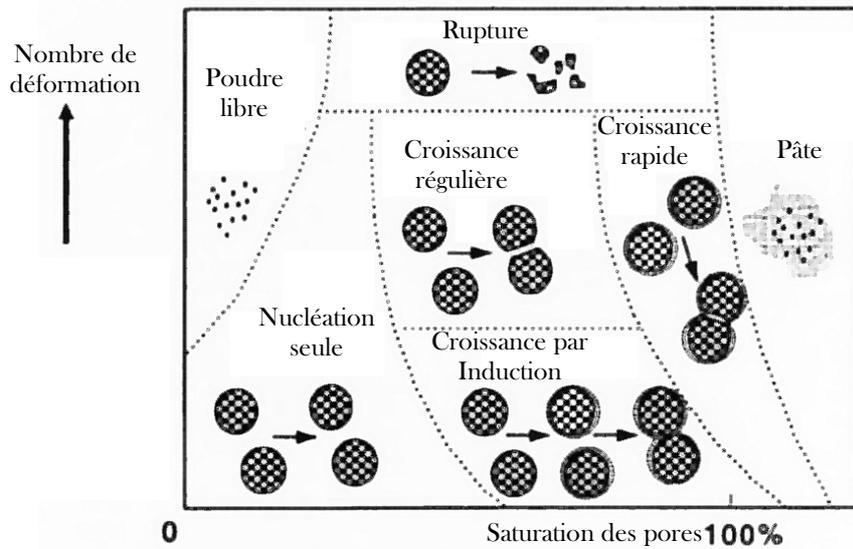


Figure III. 7 : Carte de croissance des grains, Aptitude à la déformation en fonction de la saturation des pores, (Iveson S.M. *et al.*, 2001b)

### 1.3.4. Puissance consommée par le moteur

Si l'on suit la puissance motrice pendant l'ajout du liant de granulation au cours du temps, on détermine les passages entre les différents états de l'eau. Lorsque la quantité de liant augmente, la quantité d'agglomérats augmente, les agrégats sont plus durs et leur surface plus adhésive. Cette technique permet d'optimiser la quantité de liant en fonction de la qualité des agglomérats obtenus.

- La **phase 1** correspond au **mélange** de la poudre initiale, le taux de liant est de 0. La consommation de la puissance motrice est donc constante. Après le temps suffisant au mélange de la poudre, on commence l'addition du liant et la seconde phase débute.
- La **phase 2** correspond au **début d'ajout du liant**. La courbe de consommation de la puissance commence à augmenter. Elle est due à l'addition de la masse du liant liquide et à la cohésivité croissante de la masse de poudre. Des ponts liquides se forment ainsi que des nucléi et donc les premiers agglomérats. Elle est définie entre les deux points de saturation  $S_2$  et  $S_3$ .
- La **phase 3** correspond à la **simultanéité des mécanismes de croissance par enrobage, broyage-enrobage et coalescence en régime de croissance régulière**. C'est la phase la plus importante et on considère que lors de cette phase, les agglomérats atteignent des tailles et des qualités acceptables.
- La **phase 4** correspond à un **excès de liquide local**. Elle correspondrait à la coalescence par induction. Elle est très bien caractérisée par son point final  $S_5$ , qui représente le sur-mouillage. Il est en général recommandé de ne pas aller dans cette phase. Pour la détermination quantitative de la croissance des agglomérats en fonction de la quantité de liant ajoutée, une saturation relative est définie :

$$S_R = \frac{(S_i - S_2)}{(S_5 - S_2)} \quad \text{(III.3)}$$

$S_R$  est égale à 1, lorsque  $S_i = S_5$

- La **phase 5** débute avec l'**état capillaire**. Cette phase est à éviter car elle entraîne la formation de congglomérats de grandes tailles, humides et collants.

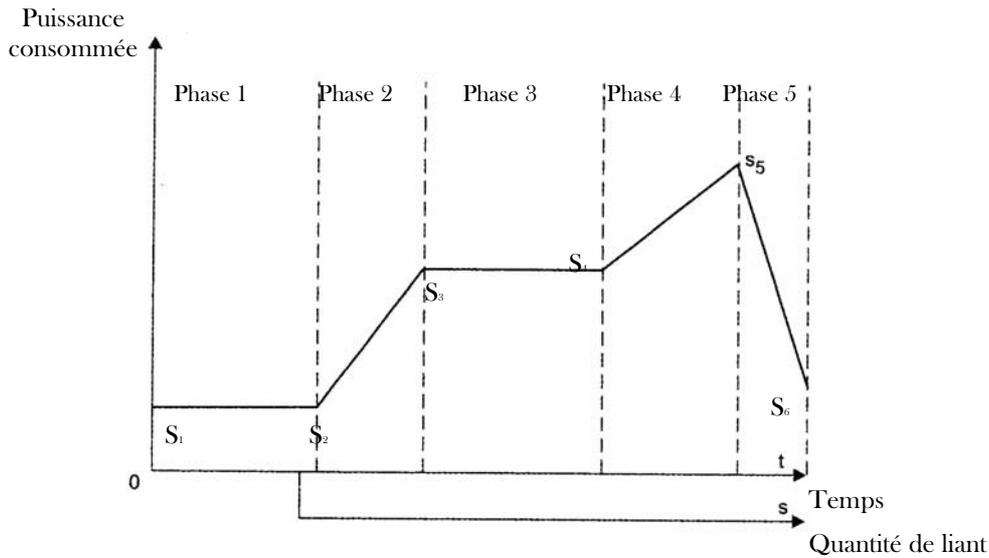


Figure III. 8 : Evolution de la puissance consommée en fonction de la quantité de liant

Une autre technique permettant d'optimiser la qualité des agglomérats obtenus a été développée par Miwa (Miwa A. *et al.*, 2000). Ces auteurs utilisent un capteur infrarouge pour mesurer la quantité d'eau en surface des poudres, et en traçant un graphique représentant la réponse du capteur en fonction de la quantité d'eau pour chaque excipient, ils déterminent la quantité à ajouter pour la granulation.

### 1.4. CONCLUSION

Dans cette première partie nous avons mis en évidence l'impact de la mise en forme sur l'amélioration des propriétés de dispersion des poudres. On constate l'importance accordée aux différents procédés dans la littérature. Cependant peu d'études existent sur l'influence de paramètres caractéristiques de la granulation sur la dispersion en milieu liquide (tension de surface du liant, taille des agglomérats). Il était, de plus, important de décrire les mécanismes de l'agglomération par voie humide que l'on utilisera dans la seconde partie de ce chapitre.

La laméllarité des particules primaires de talc, rend cette poudre difficile à granuler. En effet, la formation de ponts entre les particules est rendue difficile car les feuillets ont tendance à glisser les uns sur les autres. Quel que soit le mode de granulation testé, il est souvent obligatoire d'ajouter un liant. Martin (Martin P.J. *et al.*, 2004), étudiant la rhéologie de pâte à base de talc, utilise un tensioactif anionique qui jouera le rôle de liant et aussi celui de dispersant. Comme nous ne voulons pas modifier dans une large proportion les propriétés de surfaces de la poudre élémentaire, nous avons utilisé un liant classiquement utilisé en granulation. La seconde difficulté pour granuler du talc est son hydrophobicité car pour faire de la granulation humide il est plus facile d'avoir une poudre qui se mouillera facilement comme cela a été mis en évidence ci-dessus.

## 2. GRANULATION EN MELANGEUR A HAUT CISAILLEMENT

De prime abord, il peut sembler paradoxal de granuler dans le but de re-disperser au moyen d'un mélangeur à haut cisaillement. Cependant, cette technique de mise en forme nous permet d'ajouter de faible quantité de liquide, de densifier la poudre et donc de faciliter son immersion.

### 2.1. ETUDE PRELIMINAIRE

#### 2.1.1. Choix des solutions

Le talc utilisé pour cette mise en forme est de diamètre 8,7  $\mu\text{m}$ , ses caractéristiques ont été détaillées dans le chapitre 3. Les liants choisis sont des mélanges de polyéthylène glycol 20000 et de sodium dodécylsulfate. Le taux de PEG dans la solution est fixé à 5%, cette solution a le ratio minimal qui permet aux granules de garder leur forme après le séchage. Pour choisir les quantités de SDS, nous avons étudié les paramètres d'étalement. Les caractéristiques des solutions choisies sont résumées dans le Tableau III. 1. Elles présentent toutes une quantité de PEG 20000 de 5%.

**Tableau III. 1 : Caractéristiques des liants utilisés**

Quantité de SDS	$\gamma_L$	$\theta$	$\gamma_{sl}$	$S_{sl}$	$S_{ls}$
0	64,2	79	36	-17,9	-52,3
0,1%	33,7	63	32	-44,7	-18,1
0,2%	31,8	61	32	-47,1	-16,7
0,5%	35,7	59	29	-39,7	-17,2
1%	35,4	53	26	-37,0	-13,9
2%	35,2	42	21	-32,7	-8,9
5%	34,5	15	14	-26,3	-1,2

Les angles de contact sont mesurés par la technique de la montée capillaire sur le talc seul et les coefficients d'étalement calculés avec les formules décrites dans le chapitre 2.

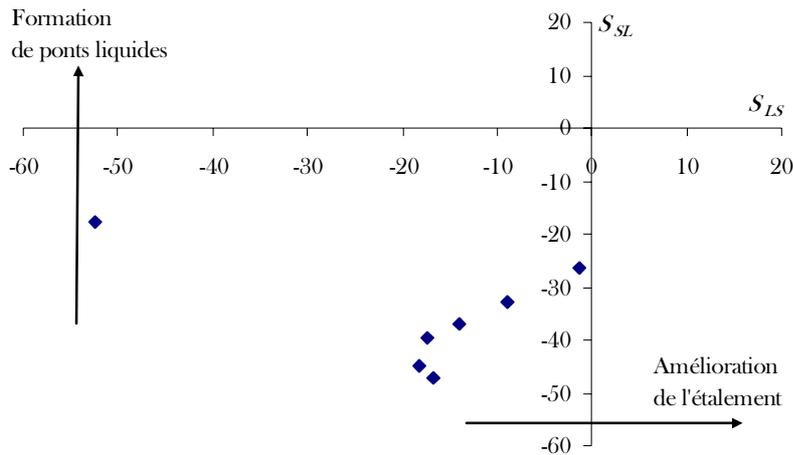


Figure III. 9 : Paramètres d'étalement des liants choisis

Les solutions choisies ne nous placent pas dans le cas d'un étalement parfait du liquide sur le solide. Cependant on constate que l'augmentation de la teneur en SDS améliore l'étalement du liant sur la poudre, facilitant ainsi l'agglomération.

### 2.1.2. Etude au rhéomètre à mesure de couple

En mise en forme par agglomération classique, il est important de déterminer les caractéristiques optimales de la granulation. Pour ce faire, nous avons utilisé un rhéomètre à mesure de couple Mixer Torque Rheometer MTR-1 de Caleva®. Cet appareil permet l'étude des propriétés rhéologiques d'un mélange au cours de son hydratation progressive, sous l'effet d'un cisaillement défini. Ainsi sont déterminés le ratio de mouillage, la vitesse d'ajout de liant et encore la vitesse de rotation des pales.

Le MTR se compose d'une cellule de mélange contenant deux pâles d'agitation portées sur un bras de 10 cm de longueur. La gamme de torsion est comprise entre 0 et 10 Nm. Il comporte aussi un distributeur de liant. Les ajouts de liant se font de façon discontinue dans la cuve. Le volume d'eau ajouté et la durée du mélange entre 2 apports d'eau définissent les conditions d'hydratation. Le temps de mélange entre deux additions d'eau doit permettre l'homogénéisation du mélange. Le couple est mesuré à une fréquence d'acquisition donnée à la fin de chaque phase de mélange.

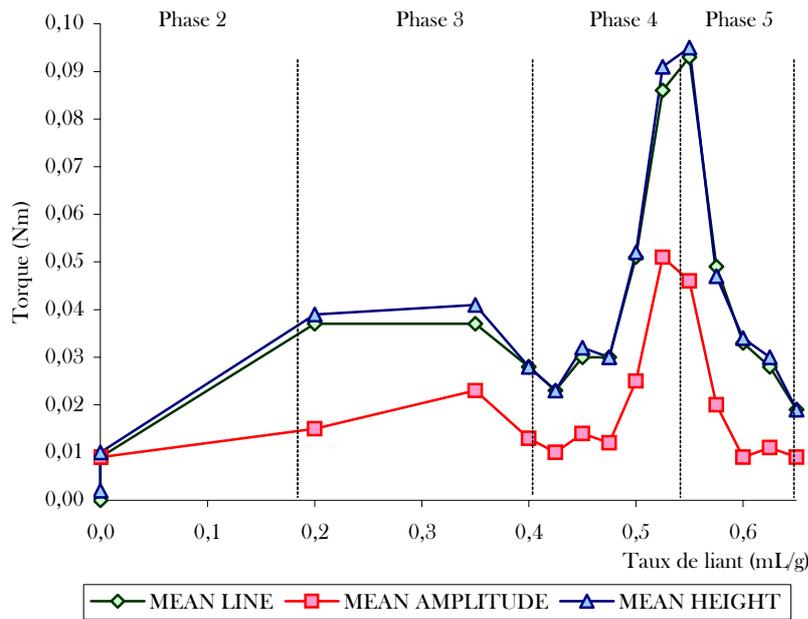


Figure III. 10 : Rhéologie de la poudre de talc (liant solution aqueuse de PEG 5%)

Dans un rhéomètre à mesure de couple, les variations de viscosités sont suivies grâce à l'évolution du couple de torsion qui représente les forces d'interactions avec les particules. Le profil du couple mesuré permet d'accéder à deux paramètres, la moyenne, caractéristique de la consistance du mélange et l'amplitude qui traduit l'homogénéité du mélange.

Comme nous l'avons détaillée lors de la partie bibliographique de ce chapitre, la phase 3 caractérise les mécanismes de croissance par enrobage et coalescence en régime de croissance régulière. A ce stade les agglomérats présentent des propriétés acceptables. Lors de la phase 4 il y a un excès de liquide local. Par expérience, lors du passage du MTR au granulateur à haut cisaillement, le ratio théorique de liant doit être légèrement diminué. Le ratio de mouillage utilisé sera donc de 0,2 mL/g, ce qui correspond au taux de liant du début de la phase 2. Le débit choisi est de 15 mL/min.

Bien que les taux d'étalement soient largement modifiés lors de l'augmentation de la quantité de SDS, aucun changement notable dans le ratio de liant n'est constaté.

## 2.2. GRANULATION

### 2.2.1. Mode opératoire

Le granulateur Diosna® est un mélangeur de type batch composé d'une cuve d'axe vertical de capacité de 2 litres. Elle est munie d'une double enveloppe pour permettre la régulation de la température par circulation d'eau. Elle est surmontée d'un couvercle. La pale d'agitation, reliée à un moteur d'une puissance de 0,75kW est constituée de trois bras. L'appareil est équipé d'un couteau émoteur horizontal, entraîné par un moteur triphasé d'une puissance de

0,25kW, dont le rôle est de broyer les grumeaux et de compacter la matière humidifiée. L'alimentation de la poudre en liant se fait à l'aide d'une pompe péristaltique Petro gas ® modèle flocon 1003. La température à l'intérieur de la cuve est mesurée au moyen d'un thermocouple au contact du mélange.

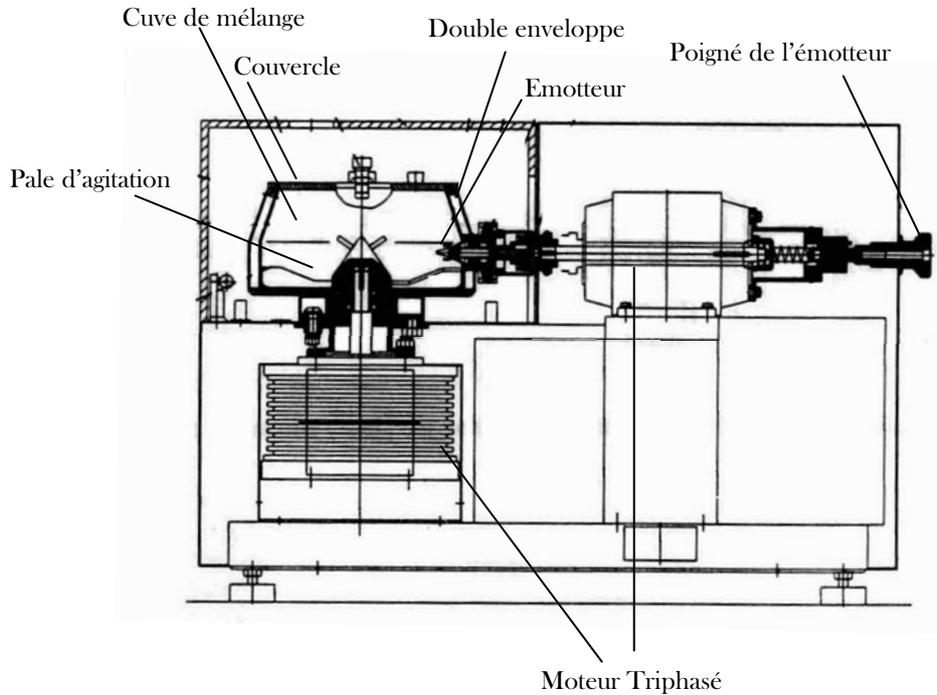


Figure III. 11 : Schéma du mélangeur granulateur Diosna

La poudre de talc utilisée est très cohésive, cela à été montré dans le chapitre 3. Le volume de la cuve du DIOSNA ne permet pas la granulation de quantités supérieures à 200 g. La quantité de liant utilisé est donc de 40 mL.

Différents tests ont été réalisés pour mettre au point le programme. Celui choisi est détaillé dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Programme du granulateur (rpm)

Phase	Vitesse mélangeur	Vitesse émotteur	Temps
1	300	200	300
2	800	500	180
3	500	200	300

Il est évident que le talc, matériau lamellaire va être difficile à granuler. Les agglomérats obtenus seront certainement friables. Leur séparation par classe de tailles sera difficile pour cette raison. En conséquence, ils ont été tamisés immédiatement après la granulation.

Les classes choisies sont exposées dans le Tableau ci-dessous :

**Tableau III. 3 : Classe granulométrique des agglomérats (en  $\mu\text{m}$ )**

0 - 125	125 - 250	250 - 315	315 - 500
500 - 630	630 - 800	800 - 1000	1000 - 2000

## 2.2.2. Caractéristiques des agglomérats

A cause de la fragilité des grains, certaines analyses, comme la mesure de porosité, n'ont pas donné de résultats fiables.

### 2.2.2.1. Propriétés de surface

La masse volumique vraie est de 2,8 pour tous les échantillons. Elle est identique à celle du talc seul. Les quantités de PEG et de talc sont trop faibles pour modifier cette donnée.

La surface spécifique moyenne déterminée par analyse à l'argon est de  $3 \text{ m}^2/\text{g}^1$ , ( $\pm 0,2$ ).

La détermination de la composante dispersive des agglomérats a été effectuée avec la DVS-2 de SMS® en utilisant la même méthode utilisée pour les talcs dans le chapitre 2.

Pour déterminer avec exactitude la pression d'équilibre d'étalement, nous la déterminons entre les pressions 0 et la pression théorique à laquelle la monocouche est formée. Cette pression est déterminée à l'aide de la droite BET. On a considéré que cette droite était une fonction affine de pente a et d'ordonnée à l'origine b. On détermine une constante  $c = 1 + (a/b)$ . La pression à la monocouche est  $P/P_0 = -1/(\sqrt{c} + 1)$ .

Les résultats sont consignés dans le Tableau III. 4 :

**Tableau III. 4 : Composante dispersive de l'énergie de surface des échantillons**

Echantillon	SS <sub>(Hexane)</sub>	(P/P <sub>0</sub> ) <sub>monocouche</sub>	$\pi e$	$\gamma_d$
PEG 5%	2,96	0,39	10,5	30,39
SDS 0,1%	2,88	0,34	9,2	28,85
SDS 0,2%	4,08	0,35	9,7	29,43
SDS 0,5%	3,57	0,32	11,8	32,10
SDS 1%	4,27	0,33	8,9	28,37
SDS 2%	3,3	0,32	9,3	28,98
SDS 5%	4,34	0,32	6,8	25,94

Nous considérons que tous les échantillons présentent la même surface spécifique. Les composantes dispersives des énergies de surface sont quasiment les mêmes sauf l'échantillon

SDS5% qui présente une composante spécifique dispersive inférieure aux autres. En théorie, nous aurions pu continuer à augmenter la quantité de SDS dans le liant. Cependant il nous a semblé préférable de ne pas aller au-delà de 5% pour des raisons pratiques, difficultés de dissolution de SDS et au-delà d'une certaine valeur la tension de surface du liant ré-augmente à cause d'impuretés.

Les analyses ont été faites sur une seule gamme de taille, mais quelques expérimentations complémentaires sur des mélanges de granules contenant 5% de SDS montrent des pressions d'équilibre d'étalement de 5 à 7,4 ce qui correspond à des composantes dispersives d'énergie de surface de 23,7 à 26,4 mJ.m<sup>2</sup>.

2.2.2.2. Morphologie

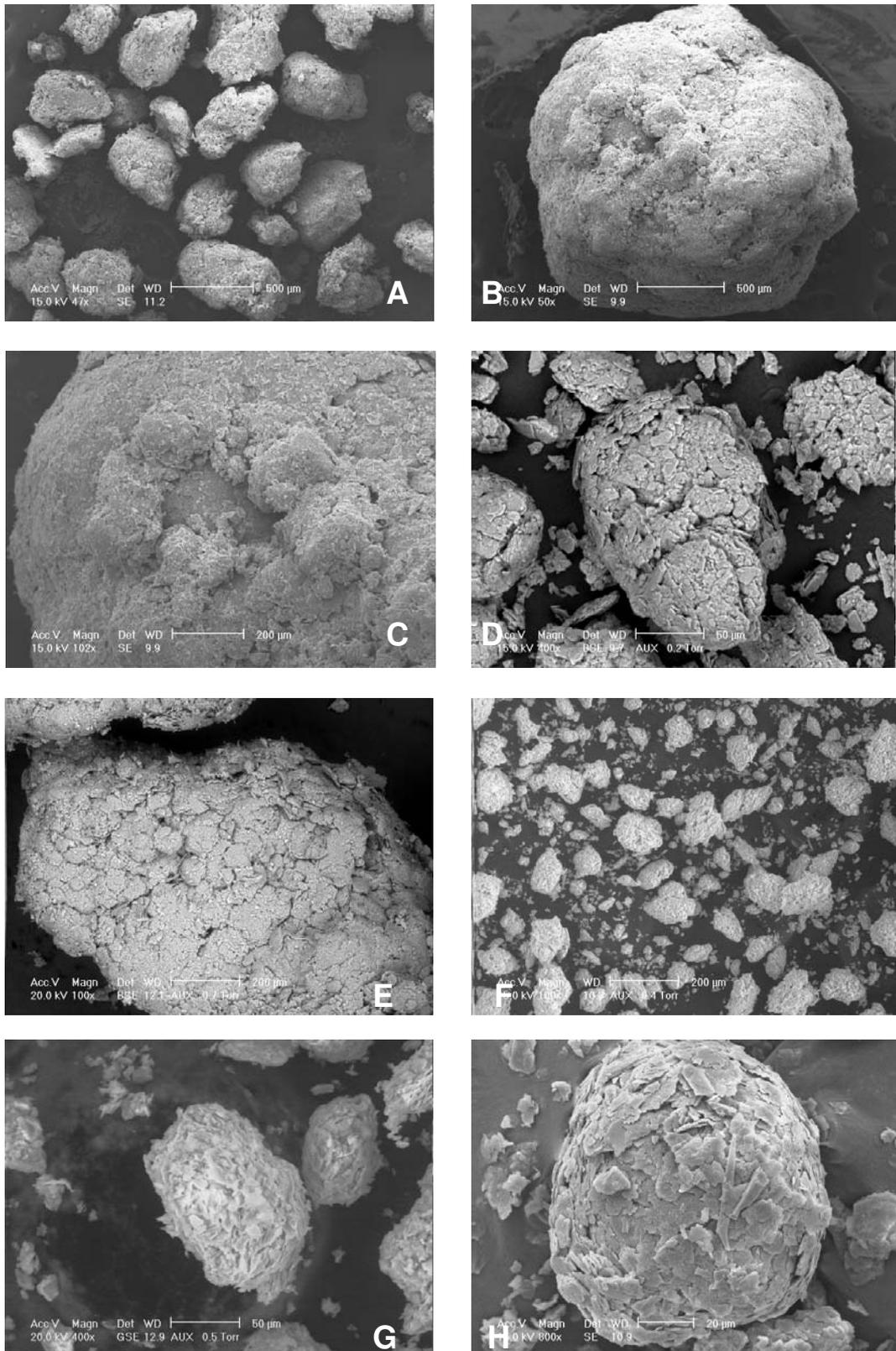


Figure III. 12 : Photographie MEB des agglomérats Diosna

La photographie A est l'échantillon contenant 1% de SDS, la fraction granulométrique est 250 à 500  $\mu\text{m}$ . On voit que les granules ne sont pas sphériques. Ils ne semblent pas présenter de porosité. Ceci est confirmé avec les photographies suivantes.

Les B et C sont issues de l'échantillon contenant 0,5% de SDS ils ont un diamètre compris entre 1 et 2 mm. Sur ces deux images il semble que les agglomérats aient subi une croissance par enrobage coalescence. Des agglomérats de tailles inférieure auraient coalescé pour former des agglomérats de tailles supérieures.

La photographie D ne contient pas de SDS, la classe granulométrique est 500 à 1000  $\mu\text{m}$ . On constate comme précédemment que des entités de tailles inférieures sont visibles.

Sur la E, échantillon 0,2% de SDS, classe 500 à 1000  $\mu\text{m}$ , on voit que la forme n'est pas sphérique. La même constatation que pour les B et C peut être faite, les agglomérats semblent former de plusieurs agrégats élémentaires.

L'image F représente une vue d'ensemble des agglomérats contenant 0,5% de SDS dans la fraction granulométrique 0 à 250  $\mu\text{m}$ . On constate que les particules sont très disparates.

Les G et H représentent les plus fines classes granulométriques (0 à 125  $\mu\text{m}$ ). Elles contiennent respectivement 0,1 et 5 % de SDS.

Les granules de taille comprise entre 0 et 125  $\mu\text{m}$  sont sphériques et denses. Leur surface est constituée de particules assemblées les unes aux autres de façon très denses. Ceci nous laisse penser que ces granules ont été formés par nucléation puis se sont densifiés.

Les granules de tailles supérieures ont une forme moins sphérique. Ils sont formés d'assemblages de granules de plus petites tailles (nucléi). Les particules viennent se loger dans les espaces intergranulaires. Ces granules ont été formés par coalescence entre les nuclei et enrobage. Ces deux phénomènes se produisent simultanément. Le phénomène d'enrobage est un phénomène continu qui consomme les fines. Donc tant qu'il reste de la poudre, ce phénomène a lieu.

Les agglomérats ayant été mis en forme avec comme liant une solution ne contenant que du PEG, semblent présenter des nucléi encore plus denses que les autres. Il semblerait aussi que la coalescence entre les nucléi ait formé des granules plus fragiles.

### 2.2.2.3. Teneur en SDS

Les teneurs théoriques en SDS dans les agglomérats sont résumées dans le Tableau III. ci-dessous :

**Tableau III. 5 : Teneur théorique en SDS**

PEG 5%	SDS 0,1%	SDS 0,2%	SDS 0,5%	SDS 1%	SDS 2%	SDS 5%
0	0,02%	0,04%	0,1%	0,2%	0,4%	1%

Comme nous n'avons pas pu déterminer avec exactitude que le SDS était effectivement présent dans les agglomérats, le liquide dans lequel ont été faites les dispersions a été analysé. Nous avons donc mesuré le taux de sodium présent dans ces solutions et sommes remontés au taux de SDS théorique.

Cette analyse a été faite au moyen d'un spectromètre de flamme Varian SpectrAAS-400 Zeeman, avec une lampe à sodium.

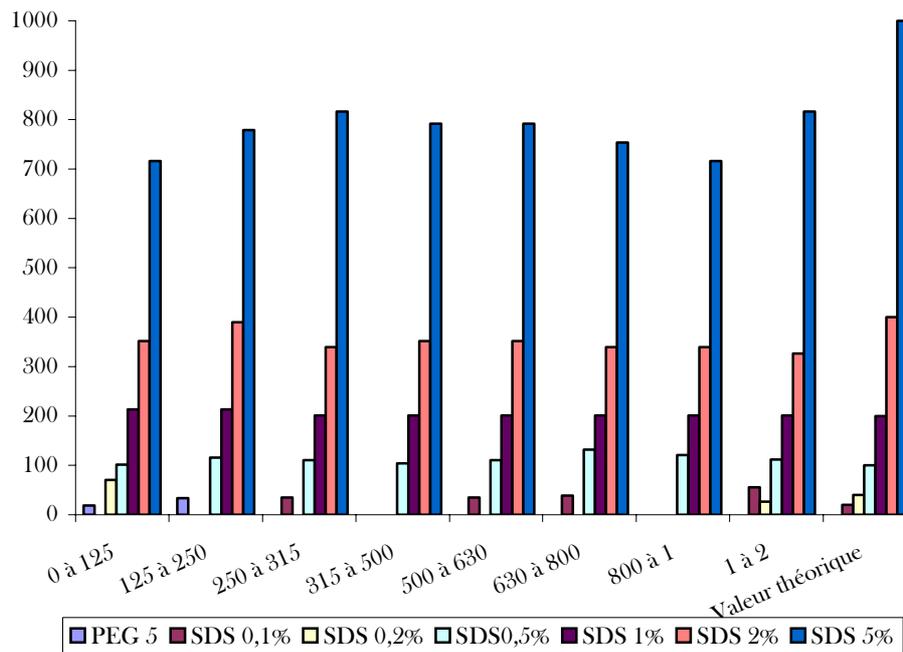


Figure III. 13 : Teneur en SDS des solutions de dispersion (en mg/L)

Malgré l'absence de détection par microanalyse X, nous pouvons assurer que les agglomérats contiennent le taux de SDS effectivement ajouté lors de la granulation. Le liant a donc été réparti de façon uniforme dans les granules. Cette vérification était nécessaire car lors de précédents travaux il a été montré que la répartition du liant n'était pas systématiquement homogène (Cordier F., 2000).

De même, des analyses en TG-DSC nous montrent que le taux de PEG est compris entre 0,75 et 1,05. Le taux théorique étant de 1%.

## 2.3. DISPERSION

Deux techniques ont été utilisées pour étudier les cinétiques de dispersion des granules.

La première est la technique d'étude de la dispersion classiquement utilisée dans notre étude, le capteur à fibre optique.

La seconde est une déviation de l'Insitac<sup>®</sup> en ligne EPCS (Ensemble Particle Concentration and size). Ce système permet la mesure de la distribution de taille de particules. En parallèle est placé le banc Malvern<sup>®</sup> Spraytec pour la mesure rapide en temps réel de la taille des particules. Cet appareil utilise la théorie de la diffusion de Mie, et nous permet ainsi d'accéder aux diamètres  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  des particules ainsi qu'à l'obscurité, fonction de la concentration des particules en suspension.

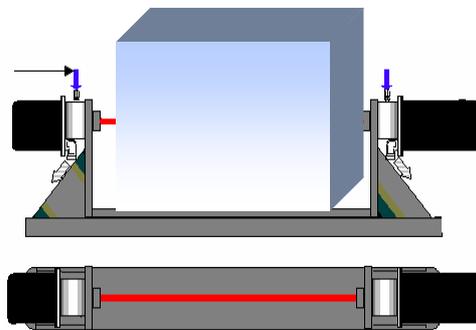


Figure III. 14 : Schéma de l'analyseur Insitac

La mesure est faite dans une cuve rectangulaire de dimension 5\*10 cm. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. La vitesse de rotation est minimale pour éviter la sédimentation des particules. Une masse constante de poudre d'environ 0,05 g est ajoutée dans 1 litre d'eau distillée avec l'aide d'un tamis à maille d'environ 1 mm c'est-à-dire de maille légèrement inférieure à la taille des granules pour pouvoir les retenir. Ainsi, nous observons la désagglomération (par érosion ou cassure) des granules sans tenir compte du travail nécessaire à leur immersion.

Dans un premier temps l'évolution de la taille des grains obtenue avec l'insitac sera analysée, ensuite nous étudierons les temps de dispersion obtenu avec l'insitac et le capteur à fibre optique.

### 2.3.1. Analyse des diamètres

La première constatation immédiate est que la taille finale des grains ne correspond pas à la taille des particules primaires (8,7  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat est visible avec l'Insitac comme nous pouvons le voir sur les figures suivantes.

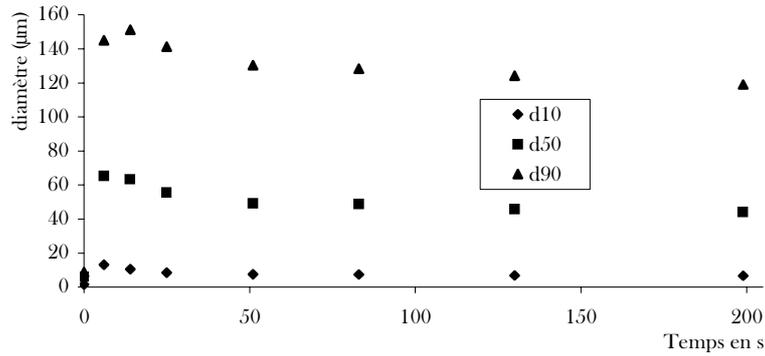


Figure III. 15 : Evolution des diamètres au cours de la dispersion, échantillon SDS5%, fraction 630-800 µm

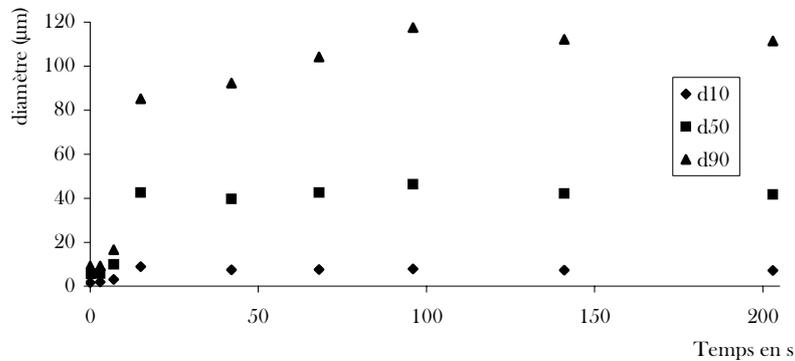


Figure III. 16 : Evolution des diamètres au cours de la dispersion, échantillon PEG 5%, fraction 630-800 µm

Sur les Figure III. 15 et Figure III. 16, on remarque que dans les premières secondes le diamètre des grains reste constant et similaire au diamètre des particules de talc. Cependant l'obscurité diminue. Ceci signifie que la concentration en particules primaires de talc augmente. On peut en déduire que les granules s'érodent en surface. On considère que les particules, moins bien tenues par l'agglomérat, se détachent dans un premier temps, ceci est le cas pour tous les échantillons. Ensuite, pour l'échantillon SDS 5%, l'agglomérat se fractionne en particules de diamètres inférieurs. Et ces particules vont ensuite s'éroder jusqu'à une taille minimale, qui est sensiblement identique pour tous les échantillons et environ égale à 50µm. Pour l'échantillon PEG 5%, la durée de l'augmentation du diamètre est beaucoup plus longue, voir même pour certains échantillons, le diamètre se stabilise sans diminuer. On peut donc considérer que l'agglomérat se casse en agglomérats de tailles inférieures. Les agglomérats auraient donc été formés par un mécanisme de coalescence. Cette hypothèse est confirmée par l'examen des photos au MEB. Il est possible que les agglomérats se cassent jusqu'à atteindre la taille des nucléi. Ce mode de croissance engendre la formation de granules denses. Leur densification est augmentée pendant l'enrobage. Donc nous ne retrouvons pas le diamètre initial car le liquide ne peut pas pénétrer dans les espaces interparticulaires.

- **Influence du SDS**

Les granulés ne contenant que du PEG semblaient plus fragile que les granulés contenant du SDS. Or on remarque sur la Figure III. 16 que le temps de rupture des agglomérats est plus long que sur la Figure III. 15. Le SDS permettrait un meilleur étalement de l'eau, liquide dispersant, sur les agglomérats. Elle pourrait donc pénétrer plus facilement dans les interstices. Les agglomérats se retrouvant à l'état de nucléi plus rapidement. Ensuite ces nucléi sont érodés comme nous allons le voir avec la Figure ci-dessous.

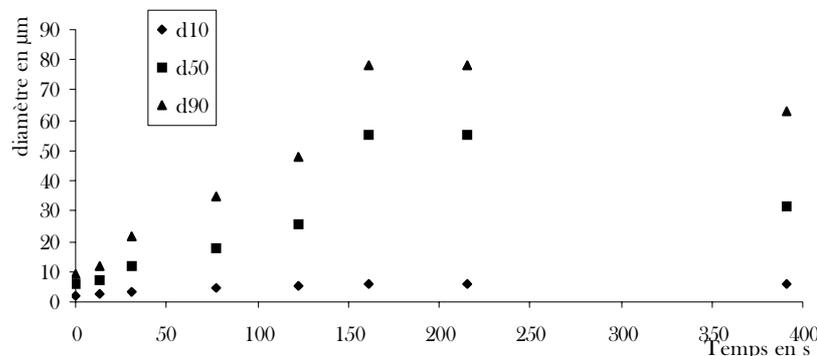


Figure III. 17 : Evolution des diamètres au cours de la dispersion, échantillon SDS 2%, fraction 0 - 125 µm

La Figure III. 17 représente l'évolution des diamètres caractéristiques pour une fraction granulométrique de faible taille. Si comme nous l'avons considéré dans le paragraphe 2.2.2.2 de ce chapitre, ces agglomérats sont en fait des nucléi, ils présentent une densité particulière très élevée. La force de cohésion entre ces particules est très importante. Le liquide dispersant ne pourra pas pénétrer à l'intérieur de ces agglomérats primaires.

L'échantillon ne contenant que du PEG, évolue de façon différente comme on peut le voir sur la Figure III. 18. Les particules de talcs sont retrouvées à leur état initial. Dans l'étude bibliographique relative à l'agglomération, nous avons montré que la diminution de la tension de surface du liant (ajout de tensioactif) permettait une densification plus rapide. Les nucléi auraient donc été formés plus rapidement et les temps de mélange étant les mêmes, il est possible que la densification soit plus faible lorsque la tension de surface du mélange est plus forte. Cette hypothèse expliquerait que les agrégats élémentaires soient plus fragiles lorsqu'il n'y a que du PEG dans la solution et puissent donc se fragmenter à l'état de particules originelles.

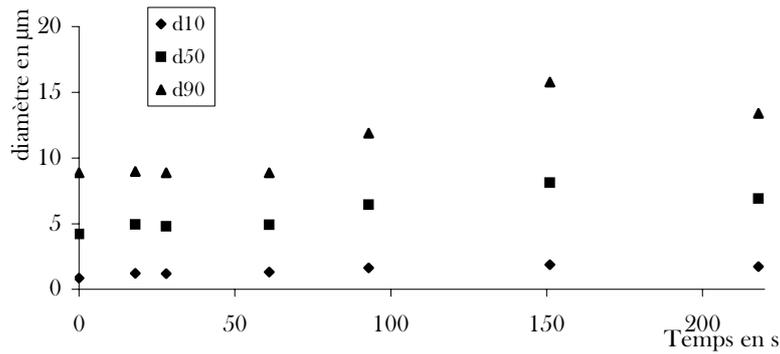


Figure III. 18 : Evolution des diamètres au cours de la dispersion, échantillon PEG 5%, fraction 0 - 125 µm

## 2.3.2. Temps et vitesse de dispersion

### 2.3.2.1. *Insitac*

La Figure III. 19 représente la décroissance de l'obscurité en fonction du temps, au cours de la dispersion.

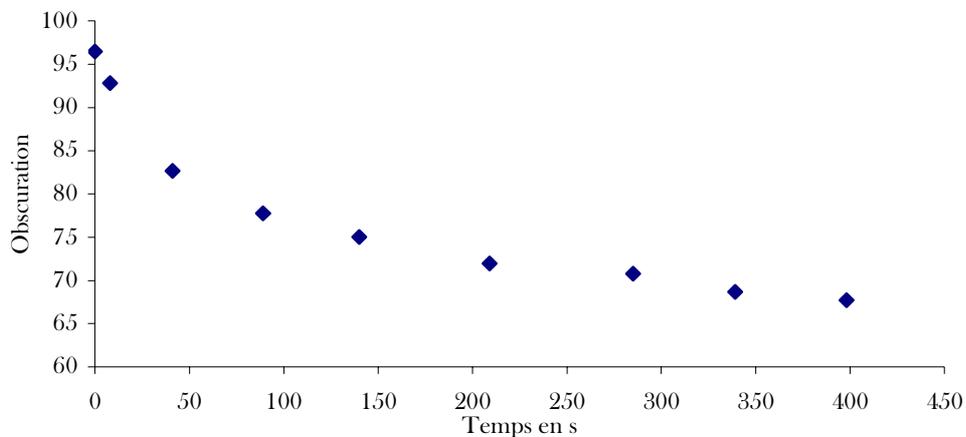


Figure III. 19 : Evolution de l'obscurité au cours du temps

Nous avons divisé l'obscurité au temps  $t$  par l'obscurité minimale dans le but d'avoir des résultats compris entre 0 et 1, cette courbe est représentée par la Figure III. 20. Les temps de dispersion sont pris pour une obscurité « adimensionnée » de 0,1. Ce qui correspond à 90% de l'obscurité initiale.

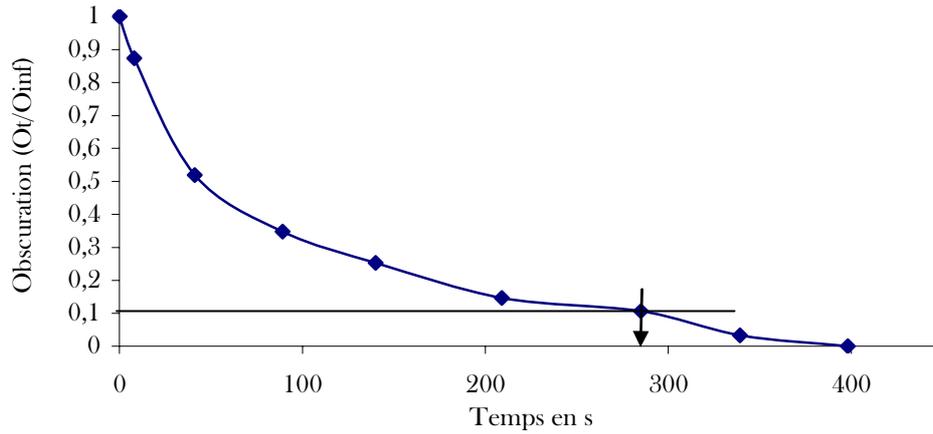


Figure III. 20 : Evolution de l'obscurité « adimensionnée »

Les temps de dispersion extraits via l'insitec sont répertoriés dans le Tableau III. 6.

Tableau III. 6 : Temps de dispersion à 90% mesurés avec l'insitec

	PEG	5%		2	1	0,5	0,2	0,1
0-125	120,4	15,7	0-250	67,6	72,4	101,0	115,4	133,0
125-250	840,9	14,1	250-500	26,9	54,5	73,4	79,9	116,7
250-315	462,0	14,2	500-1000	18,1	21,1	51,7	76,3	86,8
315-500	96,8	11,5	1000-2000	23,0	46,6	55,0	78,0	98,7
500-630	89,5	15,2						
630-800	112,0	17,6						
800-1000	256,0	17,3						
1000-2000		19,0						

Les temps de dispersion pour les agglomérats ne contenant que du PEG sont supérieurs, même pour les particules de faibles tailles. Ces données ne sont pas représentées sur la figure suivante à cause de l'échelle des ordonnées. Nous savons par contre que l'état final est différent pour ces échantillons. Le PEG 5% 0-125  $\mu\text{m}$  se retrouve comme nous venons de le voir au diamètre des particules de talc. Ce qui n'est le cas pour aucune autre classe.

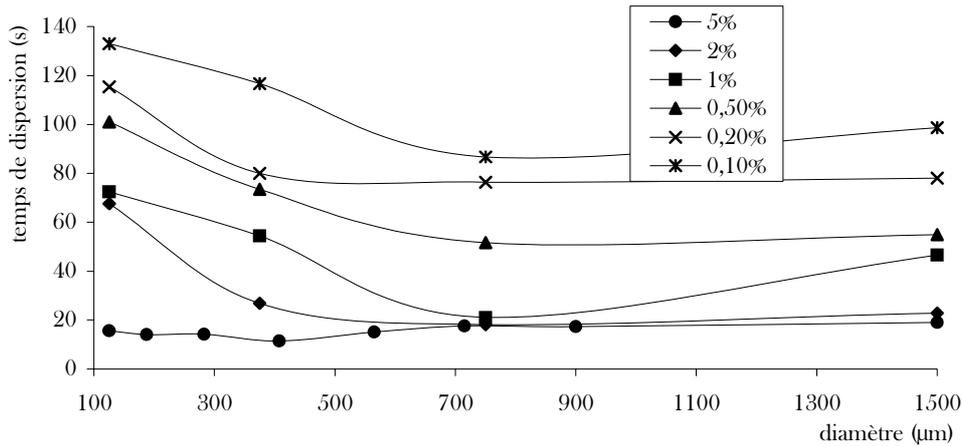


Figure III. 21 : Temps de dispersion en fonction du diamètre des granules

On voit très nettement sur le Tableau III. 6 et la Figure III. 21 que la quantité de SDS présente dans les granulés a une influence très nette sur la vitesse de désagglomération. Plus elle est importante, plus le temps de dispersion diminue. Une autre constatation peut être faite. Le temps de dispersion diminue avec le diamètre des agglomérats jusqu'à une valeur critique et ensuite réaugmente. Les granulés de tailles les plus importantes auraient subi un mécanisme d'enrobage. Il est possible que cela soit défavorable à la dispersion par absence d'espaces interstitiels. Nous allons essayer de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses par l'analyse de la dispersion par le capteur à fibre optique.

### 2.3.2.2. Capteur à fibre optique

La dispersion des particules a été faite à une concentration de 1%. Les paramètres A et k du modèle de dispersion sont analysés ici.

- **Analyse du paramètre k**

**Tableau III. 7 : Paramètre k**

	0	0,1	0,2	0,5	1	2	5
0-125	0,01	0,03	0,08	0,21	0,19	0,19	0,20
125-250	0,04	0,10	0,43	0,48	0,49	0,67	0,69
250-315	0,10	0,14	0,32	0,56	0,59	0,57	0,55
315-500	0,08	0,10	0,15	0,27	0,41	0,65	1,79
500-630	0,07	0,19	0,21	0,25	0,57	0,54	0,87
630-800	0,05	0,08	0,10	0,23	0,48	0,42	0,89
800-1	0,05	0,07	0,09	0,25	0,44	0,57	0,61
1-2	0,03	0,04	0,04	0,06	0,09	0,11	0,14

Pour nous permettre de mieux comprendre ces résultats, Les temps de dispersion ont été calculés et sont représentés sur les Figure III. 22 et Figure III. 23.

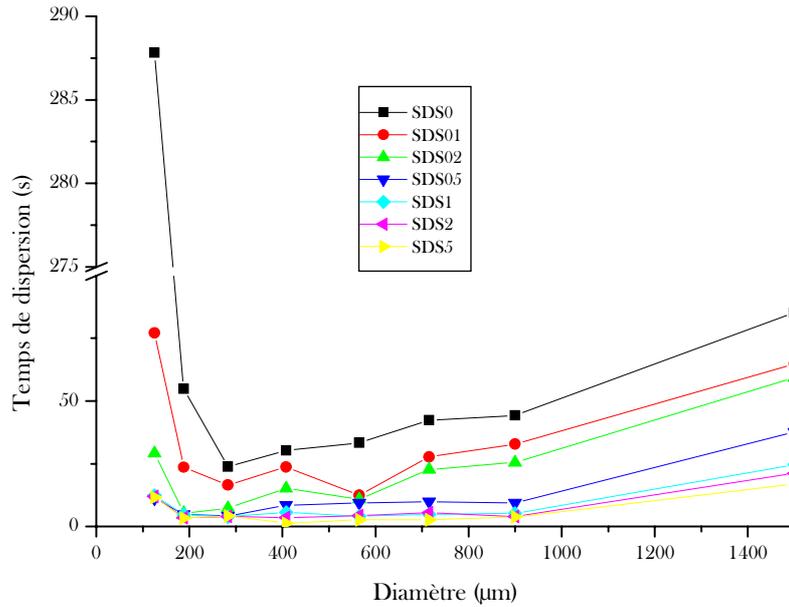


Figure III. 22 : Temps de dispersion des agglomérats en fonction de leur diamètre

Dans un premier temps, le temps de dispersion diminue avec le diamètre des granules, ensuite il semble se stabiliser pour enfin ré-augmenter. Donc sur cette première Figure on met très nettement en évidence l'existence d'un diamètre optimal. Il est sensiblement le même pour tous les mélanges effectués. On remarque aussi que plus la quantité de SDS est importante, plus le temps de dispersion est faible. L'influence de la quantité de SDS est qualifiable mais demeure difficile à quantifier.

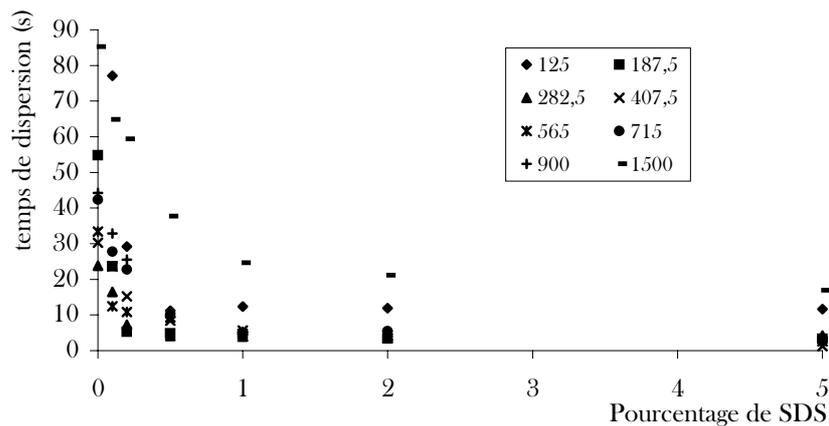


Figure III. 23 : Temps de dispersion des agglomérats en fonction de leur pourcentage de SDS

Sur cette seconde représentation on observe notamment que la classe granulométrique qui se disperse le mieux est la classe 125-250  $\mu\text{m}$  et celle qui se disperse le moins bien est la classe 1000-2000  $\mu\text{m}$ . De prime abord, on pourrait penser que plus les particules ont un diamètre

important, plus leur poids sera important et donc leur immersion facilitée. Cependant cette hypothèse pourrait être valide si les agglomérats subissaient tous le même mode de croissance ce qui n'est, par principe, pas le cas avec un mélangeur granulateur à haut cisaillement. Les particules les plus grosses ayant subi un enrobage, elles seront plus difficiles à désagglomérer. Il faudra donc supprimer la première couche et ensuite casser l'agglomérat en nucléi pour finalement détruire ces derniers. Le temps de dispersion est donc évidemment supérieur. De la même façon, les particules élémentaires, nucléi, seront d'une densité supérieure donc plus difficile à fracturer.

Nous pouvons de plus confirmer que des quantités, même minimales, de SDS permettent d'accélérer de façon significative la vitesse de dispersion.

La décroissance du temps de dispersion en fonction de la quantité de SDS tend vers une valeur limite. En effet il y a très peu de différence entre 2% de SDS et 5% de SDS. Il aurait été intéressant d'utiliser un liant plus concentré en SDS pour vérifier cette hypothèse.

- **Analyse du paramètre A**

Sur la Figure III. 24, on remarque que la totalité des particules de talcs n'est pas retrouvée dans la solution. Pour les particules de plus faibles diamètres, on a pu constater en fin d'expérimentation qu'une quantité de particules était restée en surface.

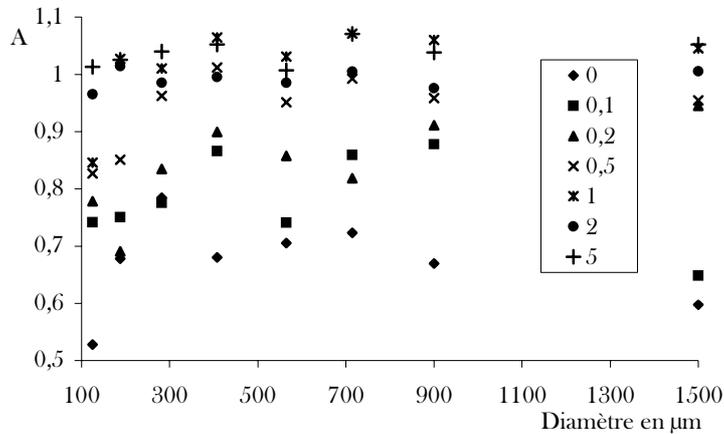


Figure III. 24 : Evolution du paramètre A en fonction du diamètre des agglomérats

Comme cela est montré lors de l'expérience, la réponse du capteur est plus faible lorsque le diamètre des particules augmente. Sachant que toutes les particules ont pénétrés dans le liquide, que le mouvement ne permettrait pas aux particules de se réagglomérer, on en déduit que les agglomérats n'ont pas été cassés. Ce résultat est confirmé par les expériences menées à l'insitec qui nous confirme que le diamètre moyen des particules est de 50µm. Les hypothèses formulées sont confirmées. Pour les plus fortes concentrations en SDS, les résultats obtenus avec le capteur à fibre optique et l'insitec ne sont pas totalement comparables car la dynamique

du fluide est différente. Dans le cas du capteur le nombre de Reynolds nous indique que nous sommes dans le cas d'un régime turbulent mais dans le cas de l'insitec, ce nombre ne peut pas être déterminé. Cependant, il est certainement inférieur. Donc les particules ont peut être été individualisées lors de cette expérimentation ce qui n'était pas le cas lors des expériences menées avec l'autre technique d'analyse.

## ***2.4. CONCLUSION***

La mise en forme des particules de talcs par mélangeur granulateur à haut cisaillement permet de créer des particules denses et d'ajouter un liant, améliorant la dispersion en très faible quantité. La croissance des agglomérats se fait par différents mécanismes plus ou moins favorables à la re-dispersion. Il est important de minimiser la densification des particules les plus fines. Et diminuer les nombres de ces dernières. Les particules de tailles les plus importantes nécessitent un temps de dispersion plus important. Il sera intéressant de ne formuler que des particules de tailles comprises entre 150 et 600  $\mu\text{m}$  pour optimiser leur re-dispersion. De plus, dans notre cas, il suffit d'avoir une quantité supérieure ou égale à 1% de SDS pour s'assurer que tous les agglomérats se retrouveront à l'état de particules élémentaires quelque soit la taille des agglomérats. L'addition de tensioactif, si elle ne diminue pas l'énergie de surface des particules, diminuera la tension de surface du liquide, améliorant obligatoirement la dispersion des particules.

### **3. AGGLOMERATION DE PARTICULES DE TALC PAR « ATOMISATION LYOPHILISATION »**

Pour étudier la redispersion, il n'est pas opportun de choisir une granulation sèche (de type compaction) car il est évident que celle-ci ne sera pas favorable à la re-dispersion. Nous avons granulé les particules de talc par mélangeur - granulateur à haut cisaillement. L'inconvénient de ce procédé est qu'il crée essentiellement des particules denses. Le choix a été fait d'étudier la mise en forme de talc par une *technique expérimentale innovante*, puisque jamais utilisée pour agglomérer des particules. L'atomisation de solution de talc suivie d'une lyophilisation a été mise en place à l'université de Leeds en Grande Bretagne, au laboratoire « Institute for particle science and engineering »

La lyophilisation se déroule en trois étapes : la préparation des solutions, leur congélation et le séchage. La caractérisation des échantillons ainsi que leur comportement en dispersion seront étudiés.

#### ***3.1. PREPARATION DES SUSPENSIONS DE TALC ET CARACTERISTIQUES***

##### **3.1.1. Préparation des suspensions**

Le talc choisi pour cette étude est celui de granulométrie 5,9 microns. Etant donné que la densité des particules de talc est de 2,79, les solutions seront de très faible stabilité, et sédimenteront en un temps court. De plus le talc ne présente aucune affinité avec l'eau comme nous l'avons précédemment noté. Il a donc été nécessaire d'utiliser un agitateur à haut cisaillement. Différentes solutions ont ainsi été préparées avec différentes concentrations de polyéthylène glycol (PEG) de poids moléculaire 20 000, (Fluka) et différentes concentrations de talc. Le PEG 20 000 a été utilisé car nous avons préalablement constaté que d'autres PEG de plus faibles masses moléculaires ne permettaient pas de former des ponts solides entre les particules de talc.

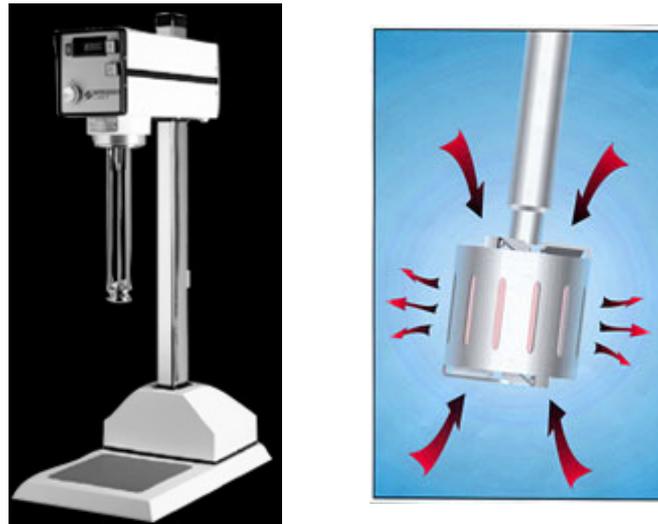


Figure III. 25 : Agitateur à haut cisaillement

### 3.1.2. Caractéristiques des suspensions

Les concentrations de PEG choisies sont 5%, 10% et 20%. Le choix des concentrations de talc a été limité par la viscosité des solutions, ces dernières devront être pompées, comme nous le verrons par la suite, il n'a pas été possible de travailler avec des concentrations en talc supérieures à 30%.

Tableau III. 8 : Caractéristiques des solutions

Masse de PEG (g)	Masse de Talc (g)	Masse d'eau distillée (g)
5	15	80
5	30	65
10	10	80
10	15	75
10	20	70
10	30	60
20	15	65

La masse volumique moyenne des suspensions est de  $1\text{g/cm}^3$ . Leurs conductivités sont résumées dans le Tableau III. 9.

Tableau III. 9 : Conductivités des suspensions choisies à 20°C

Taux de PEG	Taux de Talc	Conductivité
5	15	125,5
5	30	123,3
10	10	139,4
10	15	138,6
10	20	128,9
10	30	117,6
20	15	135,9

### **3.2.ATOMISATION DES SOLUTIONS ET CONGELATION**

L'atomisation d'un liquide en fines gouttes dans une atmosphère gazeuse est d'importance dans de nombreux secteurs industriels (agriculture, combustion, production de poudre...). Elle peut être obtenue par de nombreux procédés tels que l'atomiseur rotatif, à pression, à souffle d'air... et l'atomiseur électrohydrodynamique.

L'atomisation électrohydrodynamique a conduit à plusieurs applications technologiques comme les peintures en spray ((Hines R.L., 1966)), l'injection de fuel ((Lehr W. & Hiller W., 1993)), la déposition de films céramiques fins (Chen et al, 1999), l'impression jet d'encre, l'émulsification. Maintenant, les secteurs industriels des peintures, des adhésifs et de la production de particules présentent un intérêt grandissant pour les solutions à base d'eau car leur coût est plus faible et leur compatibilité environnementale bien supérieure. Ces solutions étant souvent le résultat de mélanges de différents composés, elles présentent fréquemment des comportements rhéologiques complexes et de hautes viscosités. En particulier, la pulvérisation de liquides de hautes viscosités en gouttes de diamètres contrôlés est un problème difficile à vaincre.

L'atomisation électrohydrodynamique présente la caractéristique de produire une large gamme de diamètres, du dixième de microns à plusieurs millimètres. (Cloupeau M. & Prunet-Foch B., 1994) avec une distribution de taille très étroite.

Quand un liquide émerge d'une aiguille dans l'air avec un débit de quelque millilitres par minutes, les gouttes sont libérées de façon individuelle de la pointe de l'aiguille, ceci est le « dripping mode ». L'application d'un fort potentiel électrique va augmenter la fréquence des gouttes et par conséquent réduire leurs diamètres. Si de nombreux scientifiques se sont intéressés à ce phénomène, c'est pour la possibilité de produire des gouttes de diamètre parfaitement contrôlé.

Le dripping mode se déroule donc lorsqu'un liquide alimente une aiguille avec un faible débit, et que les gouttes sont individualisées en bout d'aiguille. Sans l'application d'un potentiel électrique sur l'aiguille, le départ des gouttes de la pointe de l'aiguille présente un volume qui dépendra de la tension de surface du liquide, de sa masse volumique et du diamètre de l'aiguille. Quand un potentiel électrique est appliqué, les forces électriques agissent sur la formation de gouttes de liquide au niveau de l'orifice de l'aiguille. Les forces électriques agissent avec les forces de gravités et induisent la formation de gouttes de plus faible volume. Donc, l'augmentation du potentiel électrique entraînera l'augmentation de la fréquence de gouttes, et donc la réduction de leur diamètre ainsi qu'un changement dans la forme des gouttes. En effet, l'augmentation du potentiel électrique appliqué induit un changement de la forme de la goutte d'ellipsoïdale à parabolique. Dans le but de comprendre le mécanisme mentionné plus haut Borzabadi (Borzabadi B. & Bailey A.G., 1978) prédit que le profil de la

goutte pendante en solutionnant l'équation de Young Laplace modifiée par la présence de la pression engendrée par le champ électrique.

$$\frac{2\gamma}{b} - \rho gh - P_{e0} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - P_e \quad (\text{III.4})$$

b représente le rayon de courbure de la goutte à la pointe de l'aiguille,  $P_{e0}$  est la pression due au champ électrique à la pointe de l'aiguille,  $P_e$  la pression exercée par le champ électrique. h est la distance de la pointe de l'aiguille à la goutte,  $\gamma$  est la tension de surface, g la constante de gravité,  $R_1$  et  $R_2$ , les deux principaux rayons de courbures au point  $M_{\text{curv}}$  et  $\rho$  la masse volumique. Ils trouvent une bonne corrélation entre les données expérimentales et les résultats théoriques pour de très hauts potentiels appliqués tels que 4,3kV.

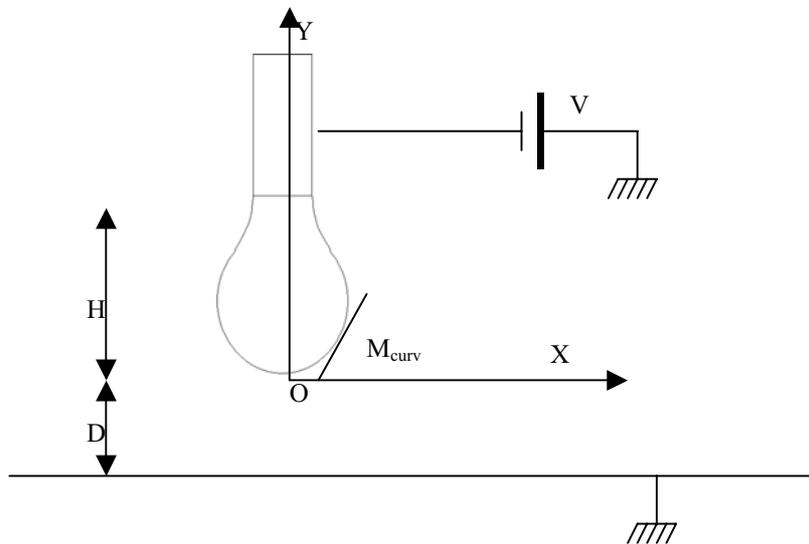


Figure III. 26 : Effet d'un potentiel électrique sur une goutte

### ***3.3.EFFETS DES PARAMETRES PHYSIQUES DU LIQUIDE ET DES PARAMETRES DU PROCEDE SUR LA FORMATION DES GOUTTES.***

L'atomisation électrodynamique de liquide est grandement influencée par les propriétés physiques du liquide (tension de surface, viscosité, conductivité et densité) et par les paramètres de l'atomisation (potentiel électrique appliqué et débit d'injection du liquide).

### **3.3.1. Conductivité électrique**

Plus la conductivité est grande, plus les gouttes seront de faibles diamètres et plus le débit requis sera faible, de plus, le diamètre des gouttes sera plus précis et la distribution de taille plus étroite.

### **3.3.2. Viscosité**

L'effet de la viscosité sur la taille des gouttes formées est complexe. Lorsqu'elle augmente, l'onde qui se propage le long de la surface du liquide est atténuée ce qui peut entraîner une cassure dans les mécanismes. Les liquides de haute viscosité requièrent plus d'énergie pour être déformés qu'un liquide de faible viscosité. Il existerait aussi un lien entre la taille des gouttes et la viscosité.

### **3.3.3. Tension de surface**

La tension de surface résulte de l'attraction moléculaire et joue un rôle important dans l'atomisation électrohydrodynamique. Plus la tension de surface sera haute plus les liquides seront difficiles à déformer. Mais une augmentation de la tension de surface engendre un plus faible diamètre de goutte.

### **3.3.4. Débit**

L'augmentation du débit augmente le diamètre des gouttes. Si le débit est faible, les gouttes seront individualisées. A haut débit, et sous l'action d'un potentiel électrique, les gouttes ne se détacheront pas les unes des autres et un filament sera formé.

### **3.3.5. Potentiel électrique appliqué**

C'est le plus important des paramètres du procédé. La contrainte électrique dépend de la géométrie de l'électrode. Le potentiel appliqué, et donc le champ électrique généré, peut changer les propriétés du liquide. (son effet sur la viscosité des liquides polaires a été démontré par Andrade (Andrade E.N. & Dodd C., 1950). En ce qui concerne la tension de surface Sato (Sato M. *et al.*, 1998) met en évidence que l'augmentation du potentiel induit la diminution de la tension de surface.

### ***3.4.MONTAGE EXPERIMENTAL***

L'appareillage est constitué d'une aiguille en acier inoxydable (de diamètre interne 1mm et de diamètre externe de 1,48 mm) et d'un disque en acier inoxydable dont le trou interne est de 3 cm et le diamètre total du disque est de 10 cm. Le potentiel électrique est appliqué à l'aiguille tandis que le disque est relié à la terre.

Le process de pulvérisation est enregistré via une vidéo caméra digital haute vitesse model Kodak Ektapro HS 4540 avec une lentille Leica Monozoom 7. L'expérimentation se fait à température ambiante. On utilise une pompe seringue, Syringe pumps SP 200 IZ series. Le débit est fixé à 2 mL/mn. La seringue utilisée est une Monojet de volume 140 mL et de diamètre interne 38,40 mm. Pour que le liquide alimente l'aiguille, la haute tension est appliquée avec une source de haute tension, Hartey Measurements model 421. La tension DC appliquée présente une polarité positive et peut varier entre 0 et 10 kV.

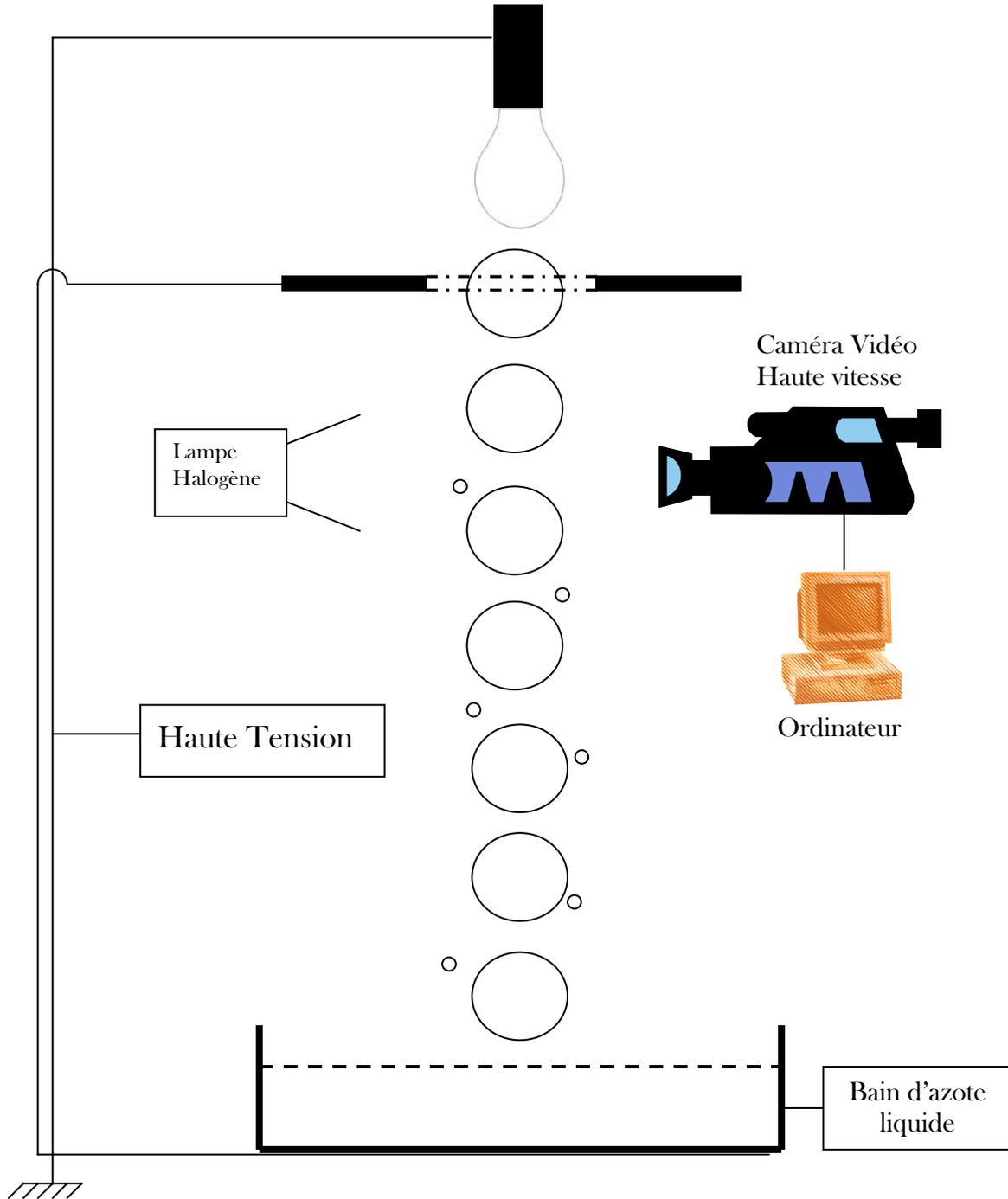


Figure III. 27 : Schéma du montage expérimental

Comme on peut le voir sur ce schéma, les gouttes de liquide sont accompagnées de satellites. Leur formation résulte de la rupture du filament entre la goutte principale et le ménisque de liquide qui quitte la pointe de l'aiguille ainsi que de la remontée de liquide qui survient entre deux ventres consécutifs (au niveau de resserrement) donnant naissance aux grosses gouttes. Ils sont caractéristiques du jet de liquide électrifié et non électrifié.

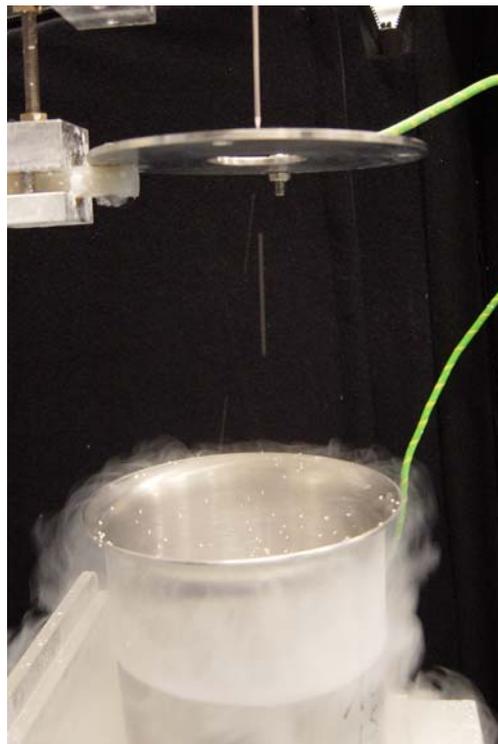
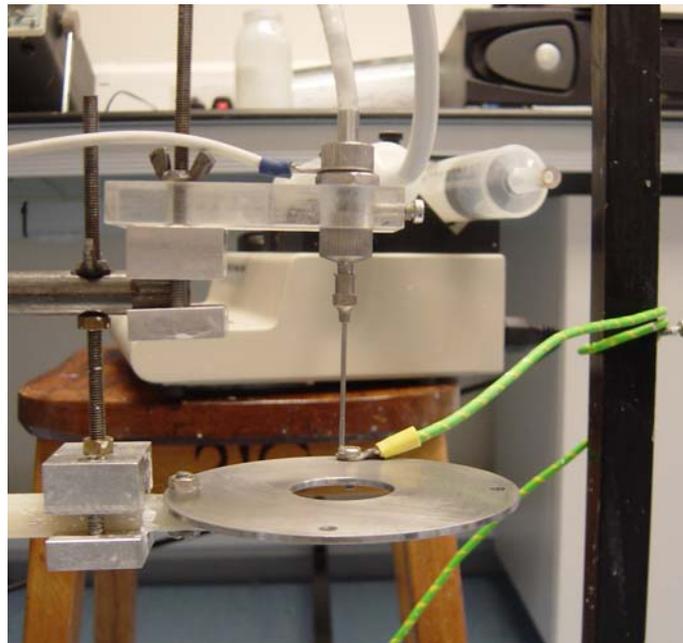


Figure III. 28 : Photographies du montage expérimental

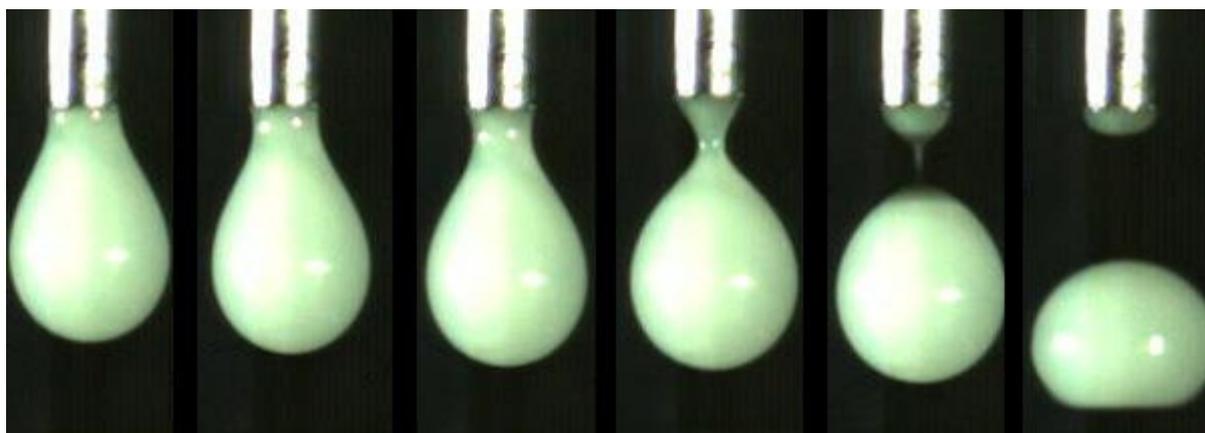


Figure III. 29 : Formation d'une goutte sans potentiel électrique

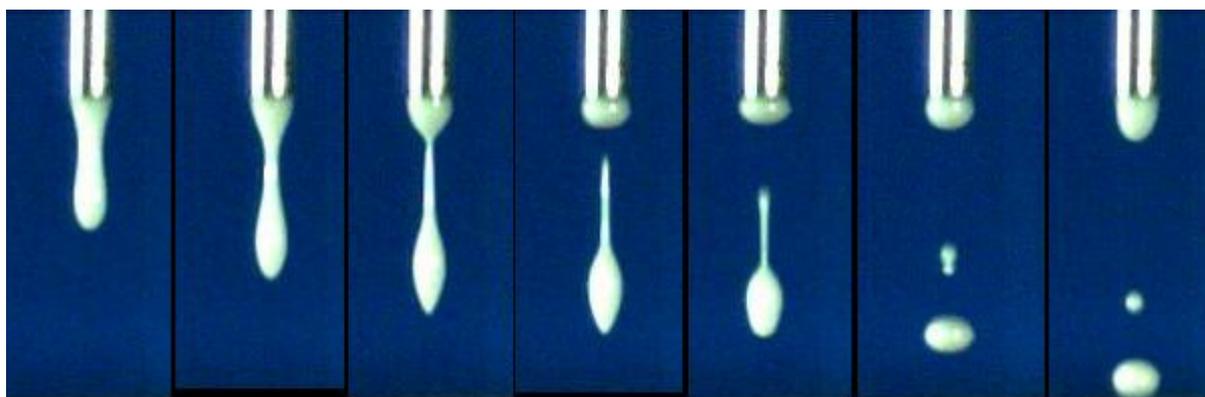


Figure III. 30 : Formation d'une goutte sous l'effet d'un potentiel électrique

La Figure III. 29 représente la formation d'une goutte de solution de talc sans potentiel électrique, alors que sur la Figure III. 30, la même solution est injectée sous un potentiel de 5,1 kV. On constate une diminution importante de la taille de la goutte. Sans potentiel électrique, la taille des gouttes formées est de 4,6 cm environ alors que sous 5100 Volt, elle est de 1,8cm. La taille des satellites est d'environ 0,6 cm.

### ***3.5. SECHAGE***

Les gouttes de liquides ainsi formées sont récupérées dans de l'azote liquide à  $-196^{\circ}\text{C}$ . Ainsi, elles sont immédiatement congelées et donc solidifiées. Ensuite elles sont placées pour être séchées dans un lyophilisateur (Laboratory Freeze Drier ® SB4). Dans cette technique, la glace est sublimée, du produit congelé, sous vide, elle passe donc de l'état solide à l'état gazeux sans passer par la phase liquide. Le séchage se fait à une température d'environ  $-40^{\circ}\text{C}$ .

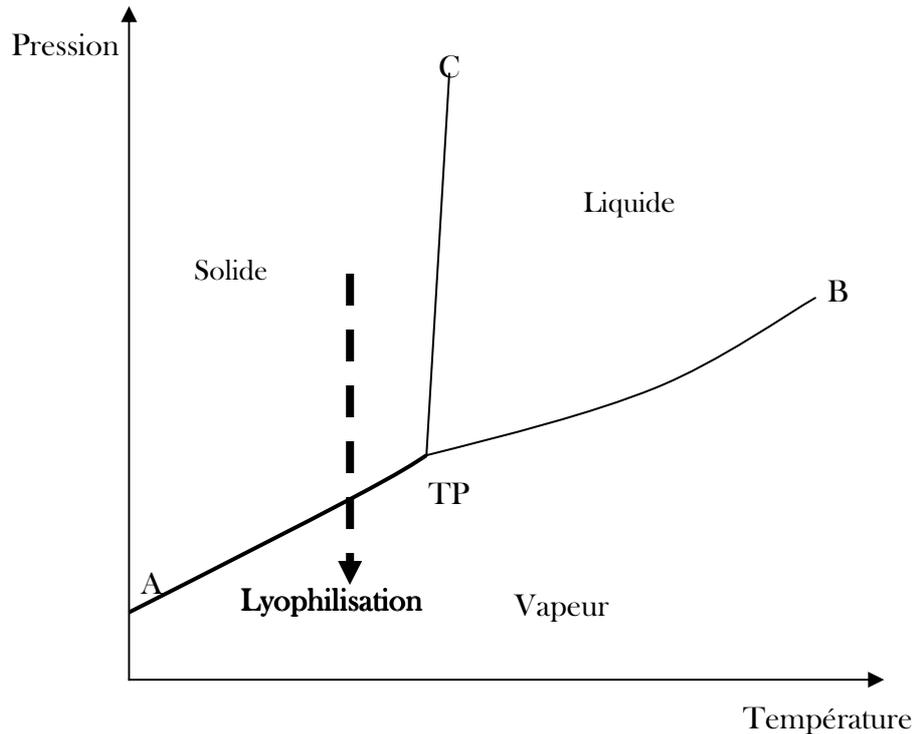


Figure III. 31 : Diagramme de phase d'une substance pure

Dans un diagramme (pression, température), le plan est partagé en trois zones, délimitées par les courbes de Sublimation A-TP, Vaporisation (TP-B), Fusion (TP-C). On se place donc à des températures inférieures à celles du point triple, (point de coexistence des 3 phases). La pression est ensuite diminuée pour permettre la sublimation.

L'intérêt de cette technique est de pouvoir conserver la forme globale des particules.

Le Freeze Drier utilisé possède une chambre de travail cylindrique de diamètre 30,48 cm et de hauteur 24,13 cm. Un système de chauffage, contrôlé par un régulateur d'énergie permet la conservation d'une température demandée. La température est indiquée sur un thermomètre permettant une lecture sur la face avant de l'appareil. Le condenseur à basse température a une capacité de glace de 1,5 litre. Le condenseur a un système de chauffage électrique pour éliminer la glace formée. Le condensât est éliminé par un tuyau.

La pompe à vide nécessite une puissance fonction de la quantité de matière à sécher ainsi que des solvants utilisés.

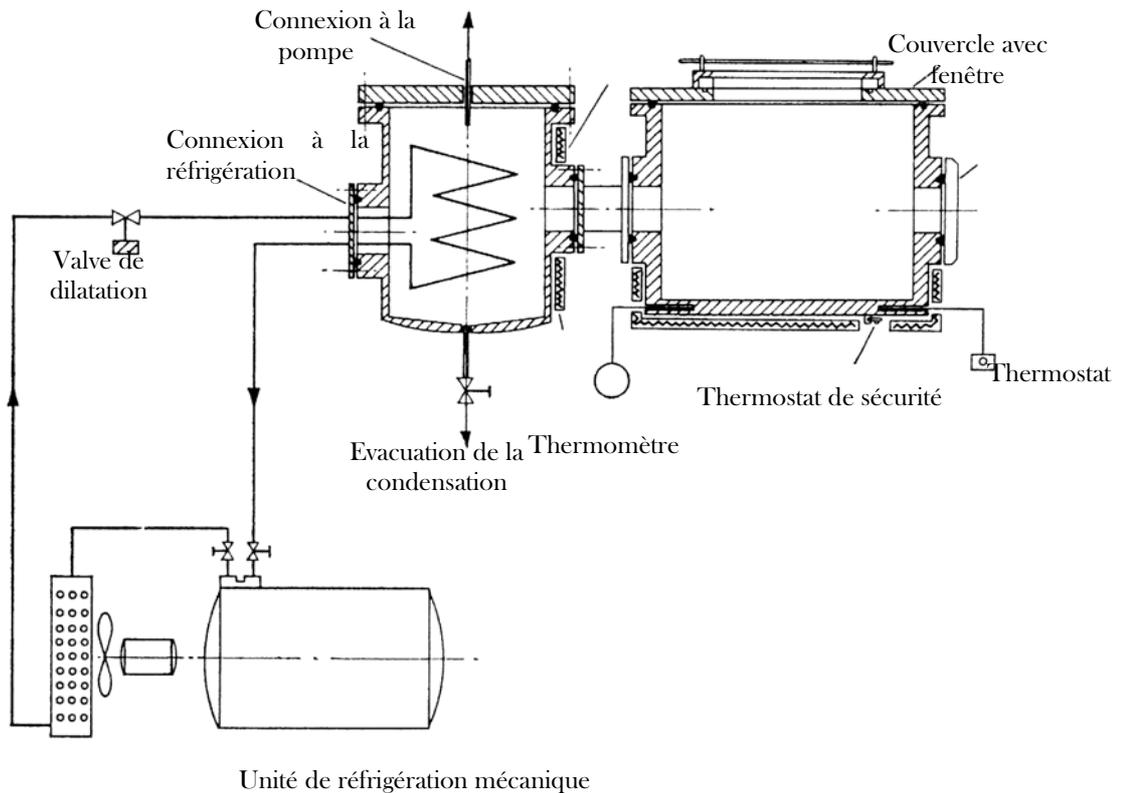


Figure III. 32 : Schéma de fonctionnement d'un freeze drier

La fin du séchage est déterminée lorsque la fermeture de la valve d'isolation principale entraîne une augmentation de la pression.

### 3.6. CARACTERISATION DES AGGLOMERATS

#### 3.6.1. Taux effectif de Polyéthylène glycol 20000

La teneur réelle en PEG est déterminée au moyen d'une analyse thermogravimétrie couplée à une mesure d'enthalpie effectuée avec l'appareil Setaram ®. TG-DSC 111. Le creuset utilisé est en aluminium, de contenance 100 µL. Le gaz porteur est l'azote. La rampe de température varie de 40 à 470°C à une vitesse de 5°C par minute.

La Figure III. 33, montre l'évolution de la perte de masse et du flux de chaleur du PEG seul. Sur la courbe de variation du flux de chaleur, il existe un pic endothermique aux environs de 60°C. Ce pic correspond au flux de chaleur dégagé lors de la fusion du liant. L'intégration de ce pic permet de déterminer l'enthalpie de fusion du PEG. Sur la courbe de perte de masse, on observe une chute importante de la masse entre 350 et 450 °C. Cette chute correspond à la pyrolyse du liant. La réaction est endothermique.

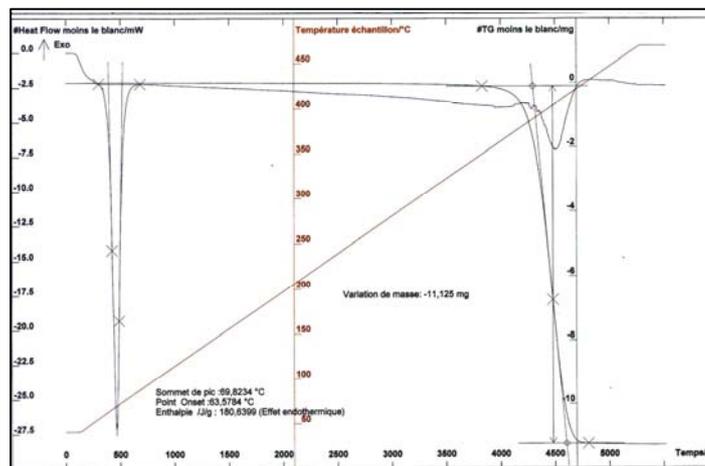


Figure III. 33 : Courbes de perte de masse et de variation du flux de chaleur (PEG seul)

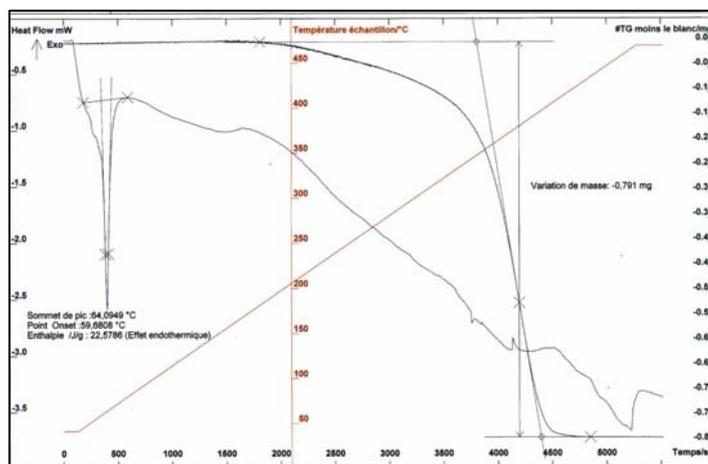


Figure III. 34 : Courbes de perte de masse et de variation du flux de chaleur (échantillon PEG5%, Talc 30%)

La Figure III. 34 montre un résultat typique de la décomposition d'un produit granulé. Le pic à environ 65°C correspond à la fusion du liant. La forte chute vers 400°C est attribuée à la décomposition (pyrolyse) du liant. Ainsi la différence entre le palier initial et celui de fin, permet la détermination de la quantité de liant. Ces résultats sont consignés dans le Tableau III. 10.

**Tableau III. 10 : Perte de masse des échantillons par TG-DSC**

Echantillon	%PEG/%TALC	Tf °C	$\Delta H$ J/g	% PEG analysé	%OPEG théorique/%OPEG analysé
5%P 15%T	25	60,33	40,25	23,49	1,06
5%P 30% T	16,66	59,68	22,57	12,06	1,38
10 %P 10%T	50%	59,38			
10%P 15%T	40	57,72	58,54	33,66	1,19
10 %P 20%T	33,33	60,52	42,2	24,68	1,35
10%P 30%T	25	60,24	32,76	16,79	1,49
20%P 15%T	57,14	58,81	90,21	50,56	1,13

L'observation des taux effectifs de PEG 20000, nous permet de mettre en évidence qu'il y a moins de PEG présent dans les granules que le pourcentage initialement présent dans la solution. Nous avons vu qu'il ne pouvait pas être évaporé lors de la lyophilisation selon les précédentes études faites. Il est possible que lors du pompage, sous l'action du potentiel électrique, le talc plus lourd, ait migré plus rapidement à l'intérieur de l'aiguille et que donc les gouttes soient formées de moins de PEG que les solutions.

### 3.6.2. Densité et surface spécifique

La densité des granules de talcs à été mesurée avec un l'appareil Micromeritics ® Accucyc 1330 et leur surface spécifique a été déterminée par méthode BET à l'hexane DVS-1 de SMS® et à l'argon Micromeritics ® Asap 2010.

**Tableau III. 11 : Caractéristique des granules**

Echantillon	$M_{Talc} / M_{Solide\ Totale}$ (%)	$M_{PEG} / M_{TALC}$	$\rho$ mesurée (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ théorique (g/cm <sup>3</sup> )	SS (m <sup>2</sup> /g) (argon)	SS (m <sup>2</sup> /g) (hexane)
5%P 15%T	75	0,33	1,94	2,41	8,93	5,79
5%P 30% T	85,71	0,17	2,31	2,56	4,21	4,09
10 %P 10%T	50	1,00	1,83		8,63	4,49
10%P 15%T	60	0,67	1,82	2,23	6,19	5,88
10 %P 20%T	66,67	0,50	1,98	2,31	8,44	3,45
10%P 30%T	75	0,33	2,17	2,51	4,43	4,21
20%P 15%T	42,82	1,33	1,64	1,95	5,87	4,33
PEG seul	0	0	1,13			
Talc seul	100	100	2,79			

On constate que les surfaces mesurées avec l'argon sont supérieures à celles mesurées avec l'hexane, car comme cela a été mentionné la molécule est de taille plus petite et accède donc à

plus de surface. Cependant on remarque qu'il n'y a pas de suite logique entre les deux méthodes. Bien que les granules ne soient pas friables, ils n'en demeurent pas moins fragiles. Si l'un d'eux est abîmé, la surface spécifique va en être augmentée de façon significative comme on peut le distinguer sur les photographies au microscope électronique à balayage.

L'analyse des densités montre qu'elles sont toutes inférieures aux densités théoriques. Plus la quantité de talc dans les granules est importante, plus la densité sera importante. S'il existe de la porosité fermée dans les granules, elle ne sera pas accessible à l'hélium, le volume d'hélium pénétrant est ainsi plus faible que celui attendu.

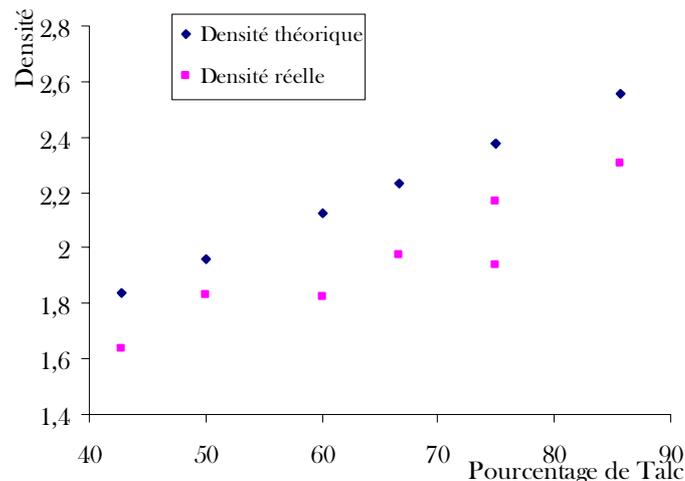


Figure III. 35 : Densité mesurée en fonction de la teneur en talc

La mesure de la porosité va nous permettre de calculer la densité apparente des granules.

### 3.6.3. Porosité

La porosité est définie comme étant le volume relatif de vide, soit entre les particules (porosité inter-granulaire) soit à l'intérieur d'une particule (porosité intra-granulaire).

La porosité intra-granulaire est accessible par la technique de porosimétrie à intrusion de mercure, réalisée sur le porosimètre Micromeritics ® AutoPore III. Pour chaque mesure, la pression varie entre  $3.10^{-3}$  et 100 MPa, on accède ainsi aux pores de rayons d'entrée compris entre  $6.10^{-2}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

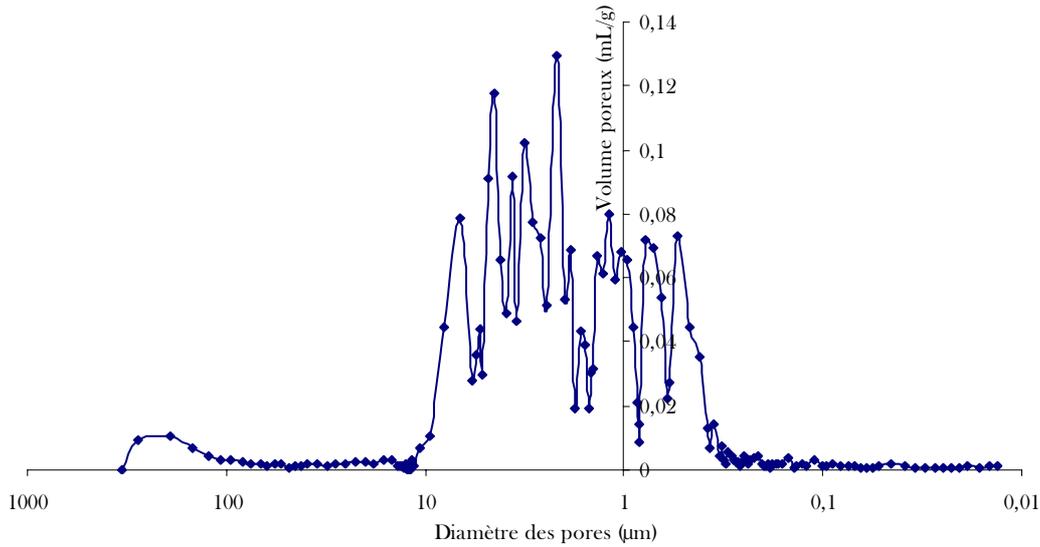


Figure III. 36 : Porosité des granules

La distribution en taille des pores est représentée sur la Figure III. 36. L'ensemble des pics de plus grande intensité se situe entre à environ 0,4 et 10  $\mu\text{m}$ . Sur les 7 échantillons, on remarque un comportement similaire entre des pressions de  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  MPa. Cette première porosité correspondrait à la porosité intra granulaire. La porosité intraparticulaire est inexistante ; la porosité des particules primaires des talcs seuls ayant été mesurée comme étant nulle.

Pour chaque échantillon, les distributions en taille de pores des granulés présentent une même forme. On remarque qu'un épaulement centré sur 200  $\mu\text{m}$  est toujours présent. Cette porosité est décrite comme étant la porosité intergranulaire.

L'observation de photographies au MEB, va confirmer cette hypothèse. Nous verrons qu'aucun pore de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  n'est visible.

La porosité est calculée de la façon suivante :

$$Porosité = \frac{Volume\ de\ vide}{Volume\ de\ vide + \frac{Masse\ de\ l'\acute{e}chantillon}{Masse\ volumique\ vraie\ de\ l'\acute{e}chantillon}} \quad (III.5)$$

Tableau III. 12 : Porosité des agglomérats

Echantillon	$V_{\text{poreux total}}$	$V_{\text{poreux (0,1 et 5}\mu\text{m})}$	Porosité $(0,1 \text{ à } 5 \mu\text{m})$	Porosité totale	$\rho$ apparente
5%P 15%T	4,79	1,88	0,78	0,90	0,42
5%P 30% T	2,29	1,52	0,77	0,84	0,51
10 %P 10%T	2,77	2,08	0,79	0,84	0,38
10%P 15%T	3,36	2,29	0,81	0,86	0,35
10 %P 20%T	2,57	2,20	0,81	0,84	0,37
10%P 30%T	1,84	1,73	0,79	0,80	0,45
20%P 15%T	2,26	2,10	0,78	0,79	0,38

Les granules mis en forme par cette technique sont donc très poreux. Leur densité apparente sera très faible, comme indiqué dans le Tableau III. 12. On peut difficilement tirer de conclusion à la vue de ces résultats.

On connaît donc la porosité à l'intérieur des granules. On peut ainsi calculer leur densité apparente. On voit qu'elle est très inférieure à la masse volumique apparente. Les granules présentent une densité apparente d'environ la moitié de celle de l'eau.

#### **3.6.4. Microscopie Electronique à Balayage Environnemental**

La Figure III. 37 montre des photographies au microscope électronique à balayage environnemental des granules obtenus par électro spray et sublimation. Sur la photographie A (10% PEG, 30% Talc), on voit un granule entier. Il présente une forme parfaitement sphérique. La B (10% PEG, 20%) présente la structure externe d'un granule. On voit nettement que le talc est complètement recouvert de PEG. Les particules primaires sont disposées de façon concentrique. Sur la C (5% PEG, 30% Talc), la surface a été grattée et l'on peut observer que les particules de talc ne semblent présenter aucun arrangement à l'intérieur du granule. La couche externe serait donc une sorte de croûte. Sur la photo D, échantillon (10% PEG, 30% Talc), est présent un granule cassé (au cutter), la répartition à l'intérieur est homogène. On ne voit aucun pore de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$ . Les granules présenteraient un arrangement concentrique. La photo E montre un détail d'un granule cassé (10% Peg, 10% Talc), sur cette image, on observe nettement que les granules ont une structure concentrique. L'organisation est lamellaire du centre vers l'extérieur. La Figure F a été faite en utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Avec ce détecteur, plus la masse moléculaire de l'atome est élevée, plus l'ombre reçue sera claire. Le talc contient du silicium (masse molaire atomique 28) alors que le PEG est constitué pour majorité de carbone et d'hydrogène, donc le talc va présenter une luminosité supérieure. On remarque ainsi avec l'échantillon (5%PEG 15% Talc) que le talc est réparti de façon uniforme dans le granule et qu'il ne présente aucun arrangement particulier.

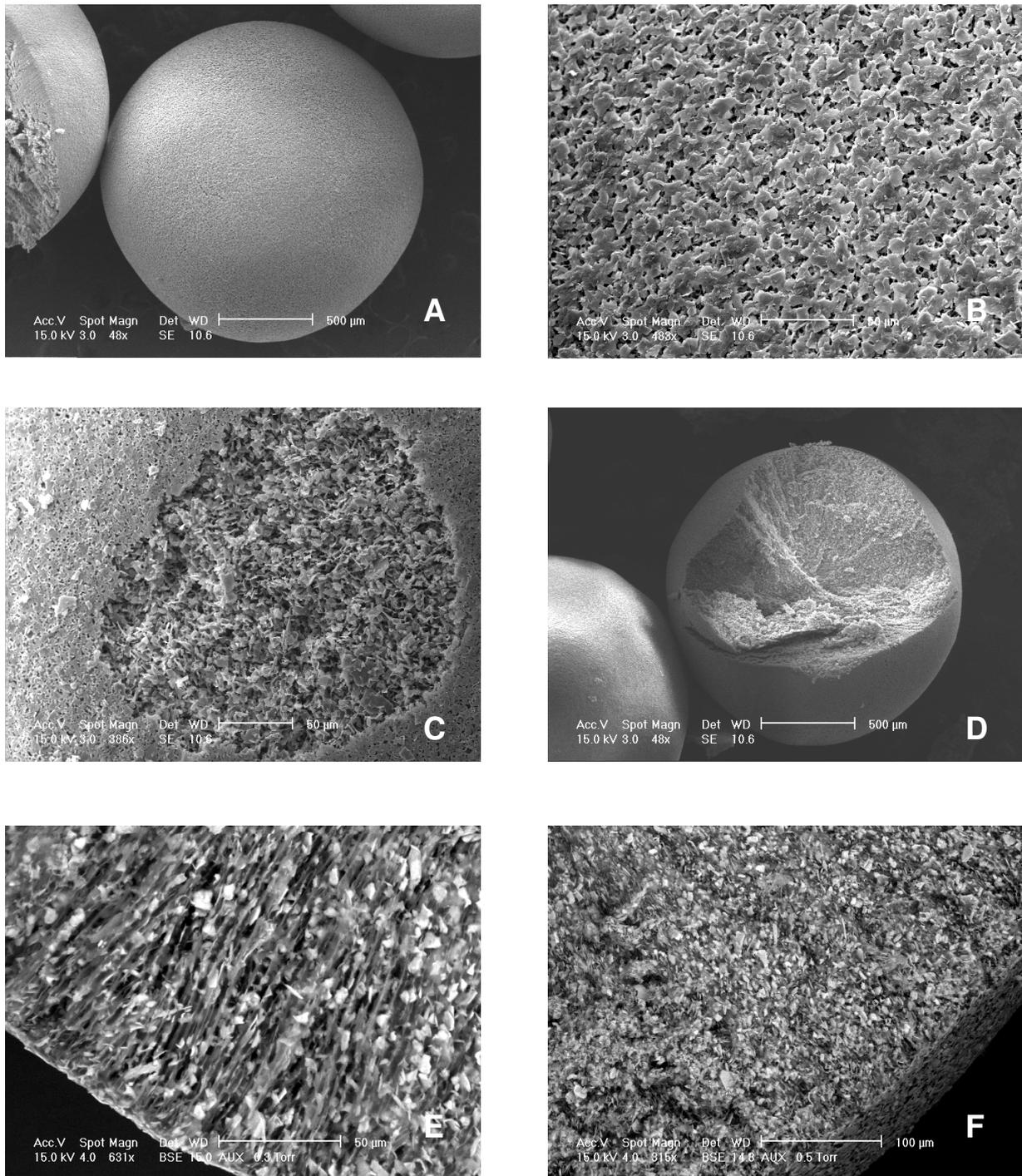


Figure III. 37 : Photographies au MEBE des granules obtenus par electro-spray et sublimation

En résumé ces photographies montrent que l'apparente surface lisse est en fait poreuse. L'intérieur des granules qui semblait avoir une structure lamellaire sous la croûte est en réalité sans arrangement particulier et homogènement distribué en talc. Par contre le PEG présente une organisation lamellaire. Cela provient obligatoirement du procédé de fabrication : soit lors

de la pulvérisation, le champ électrique organiserait les particules ; soit lors de la congélation ou alors pendant la deuxième étape de la fabrication, à savoir la sublimation. L'eau à l'état vapeur en quittant la particule créerait une structure lamellaire.

### 3.6.5. Composante dispersive de l'énergie de surface

Pour déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface, la même méthode que pour les agglomérats a été utilisée.

**Tableau III. 13 : Composante dispersive de l'énergie de surface**

Echantillon	c	P/P <sub>0</sub>	$\pi_e$	$\gamma_d$
5%P 15%T	4,31	0,32	10,9	31,0
5%P 30% T	4,25	0,32	10,3	30,1
10 %P 10%T	4,96	0,31	11,2	31,3
10%P 15%T	3,99	0,33	10,3	30,0
10 %P 20%T	3,25	0,36	13,3	34,0
10%P 30%T	5,58	0,30	12,0	32,4
20%P 15%T	4,42	0,32	11,6	31,8

Ces valeurs sont considérées comme identiques. De plus, la surface spécifique de l'échantillon contenant 10% de PEG et 20% de talc est plus faible que les autres. Or la valeur de  $\pi_e$  est inversement proportionnelle à la surface spécifique. On constate que la monocouche est considérée à une valeur de pression partielle supérieure aux autres.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle du talc seul. Donc pour avoir la certitude que les particules primaires sont complètement enrobées de PEG, les agglomérats ont été analysés en CGI-DI. (Le principe de cette mesure est détaillé dans le chapitre relatif aux propriétés physico-chimiques). Avant d'être analysés, les granules ont été broyés au mortier. Les propriétés de surface des granules ont été modifiées. Des surfaces nouvelles sont apparues, la surface spécifique de l'échantillon a été augmentée. Mais nous avons vu que déterminée par cette technique, l'énergie de surface du talc était d'environ 140 mJ.m<sup>-2</sup>. Les analyses nous donnent des valeurs d'énergie de surface comprises entre 40 et 70 mJ.m<sup>-2</sup>. Donc même si ces résultats ne peuvent pas être davantage exploités, nous pouvons considérer que tout le talc est enrobé. Cette considération est renforcée par le fait qu'en CGI-DI, les composantes dispersives des sites de plus fortes énergies sont mesurées.

### 3.7. COMPORTEMENT EN DISPERSION

Comme précédemment, les 2 systèmes d'analyse de la dispersion ont été utilisés.

- **Résultats**

Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'évolution des diamètres au cours de leur mouillage et dispersion.

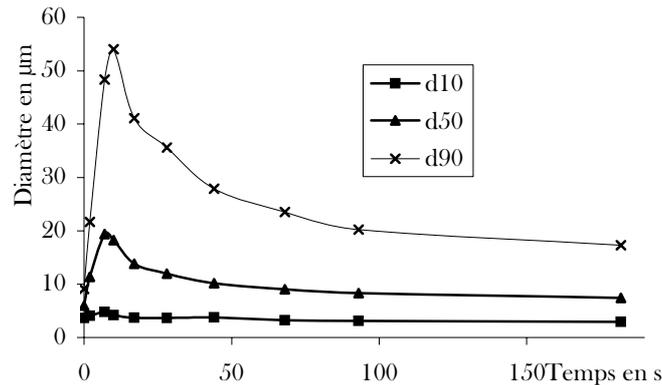


Figure III. 38 : Evolution des diamètres caractéristiques au cours de la désintégration (Talc 30%, PEG 5%)

Dans un premier temps les granules se cassent. Ensuite ils s'érodent. La Figure III. 38 montre que la taille des particules augmente dans un premier temps. Après les 10 premières secondes les diamètres diminuent lentement jusqu'à être stabilisés et atteindre la taille des particules primaires de talc.

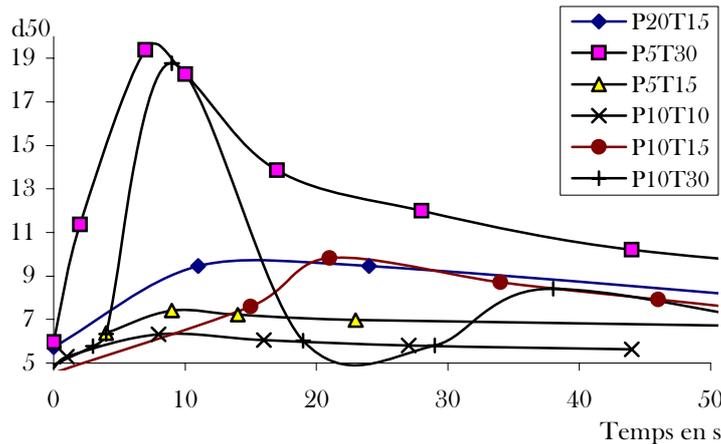


Figure III. 39 : Evolution du diamètre médian en fonction du temps

Sur la Figure III. 39, sont représentés les  $d_{50}$  en fonction du temps pour toutes les classes de granules sauf l'échantillon Talc 20%, PEG10%, (il se fragmente en particules de diamètre 120 µm, sa représentation aurait caché les autres). On remarque que les deux échantillons qui se décomposent en granules de taille les plus grandes sont ceux qui contiennent le plus de talc, et

surtout les rapports les plus importants. Si les granules contenant 15% de talc et 5% de PEG ne se divisent pas en agglomérats de tailles plus importantes, il est possible que leur porosité, non pas celle mesurée mais celle estimée soit supérieure aux autres à la vue de la différence entre les densités mesurée et théorique (ce qui laisse supposer que de nombreux pores fermés sont présents dans cette structure).

Nous allons maintenant étudier l'évolution de l'obscuration.

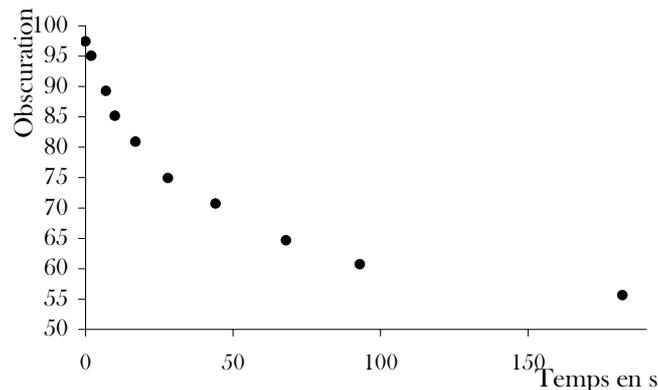


Figure III. 40 : Evolution de l'obscuracion en fonction du temps (Talc 30%, PEG 5%)

La décroissance de l'obscuracion, Figure III. 40, en fonction du temps à été modélisée par l'équation suivante dans le but de pouvoir les comparer les uns aux autres. Pour minimiser le nombre de paramètres, les données expérimentales ont été adimensionnées entre 0 et 1. 0, obscuracion minimale, correspondant au stade terminal de la dispersion et 1, début de dispersion (t=0), à une obscuracion de 100.

$$\frac{O_{(t)}}{O_{(\infty)}} = \exp(-k't) \quad (\text{III.6})$$

Dans cette équation,  $O_{(t)}$  représente l'obscuracion au temps t,  $O_{\infty}$  l'obscuracion en fin de désintégration,  $k'$  est la vitesse de désagglomération. (ou de dispersion mais qui n'inclut pas l'immersion) et t est le temps. De cette équation, on extraira  $k'$ , paramètre défini comme étant la vitesse de dispersion au temps t=0.

Dans le Tableau III. 14, sont consignés les résultats de dispersion obtenus avec l'insitec ( $k'$  et t') et les résultats obtenus avec le capteur à fibre optique ( $k$  et t). La concentration a été fixée à 1% et la vitesse d'agitation à 1.

Les temps t et t' sont calculés comme étant les temps nécessaires à la dispersion de 90% des particules. ( $O_{(t)}$  et  $X_{(t)}$  sont égaux à 0,9.)

**Tableau III. 14 : Paramètre caractéristique des dispersion**

Echantillon	A	k (s <sup>-1</sup> )	k' (s <sup>-1</sup> )	t(s)	t'(s)
10 %P 10%T	0,93	0,096	0,045	23	51
5%P 15%T	1,0	0,117	0,054	19	42
10%P 15%T	0,99	0,046	0,040	49	57
20%P 15%T	0,92	0,098	0,071	23	32
10 %P 20%T	1,0	0,231	0,035	9	66
5%P 30% T	1,0	0,093	0,021	24	107
10%P 30%T	1,0	0,081	0,017	28	135

• *Comparaison de deux méthodes*

Les Figure III. 41 et Figure III. 42, présentent les résultats des cinétiques de dispersion mesurées via l'insitec et le capteur à fibre optique.

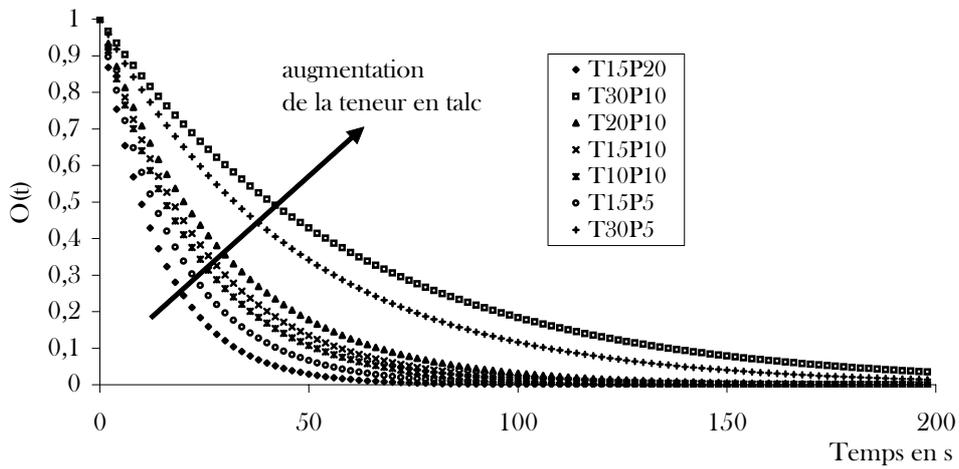


Figure III. 41 : Cinétique de désagglomération (Insitec)

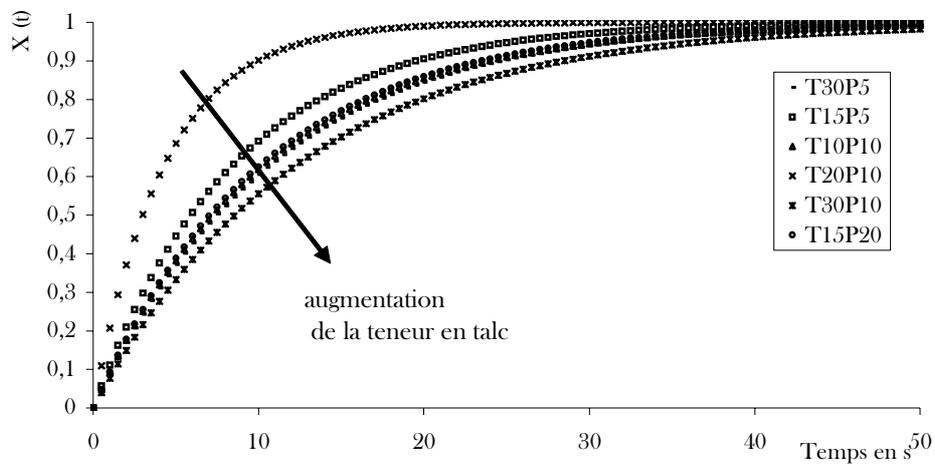


Figure III. 42 : Cinétique de dispersion (Capteur)

Pour l'insitec, Figure III. 41, plus les granules contiennent de talc, moins leur dispersion sera rapide. En fait, le PEG se solubilise très rapidement dans l'eau. Pour l'échantillon 20%T10%P, nous voyons avec les mesures de diamètre qu'il se fragmente sur un temps beaucoup plus long que les autres. Des particules de diamètre supérieur à 150  $\mu\text{m}$  sont encore visibles au-delà de 10 s alors que son temps de dispersion totale est 66 s. Ce phénomène n'est visible pour aucun autre échantillon.

Il est difficile d'observer des différences dans les résultats de cinétiques de dispersion, Figure III. 42. Nous pouvons assurer que les échantillons ayant la plus faible vitesse de dispersion sont ceux qui présentent une plus forte teneur en talc. Il serait hasardeux de faire davantage de conclusion à la vue de ces seules cinétiques. On constate par contre que les agglomérats présentant la vitesse de dispersion la plus rapide avec l'insitec étaient ceux contenant 20% de PEG et 15% de Talc. Avec le capteur, ce n'est plus le cas. Cet échantillon présente la densité vraie la plus faible. Cependant il est vrai que l'immersion est une phase importante dans la dispersion. Plus la densité sera faible, plus l'immersion sera freinée. Cependant en théorie c'est la densité apparente qui doit intervenir et non pas la densité vraie. Ceci étant, lors de leur décomposition, il est possible que la densité apparente se rapproche de la densité vraie et que donc, cet échantillon ayant la plus faible densité vraie se disperse en un temps plus important.

Sur les figures ci-dessus on remarque que, l'augmentation de la densité entraîne une augmentation du temps de désagglomération et que l'augmentation de la porosité entraîne une augmentation du temps de dispersion. Il est important de rappeler que lors des expérimentations effectuées avec l'insitec, le mouillage des particules n'est pas pris en compte.

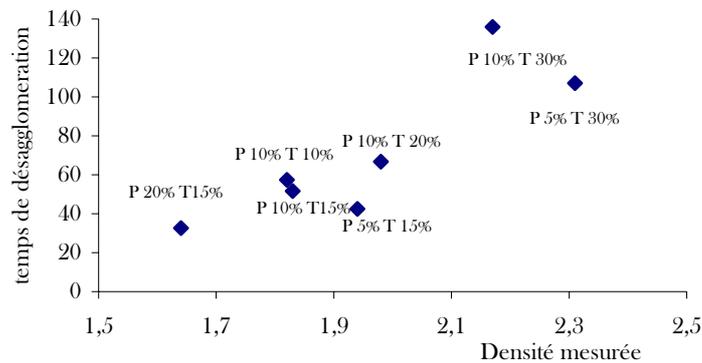
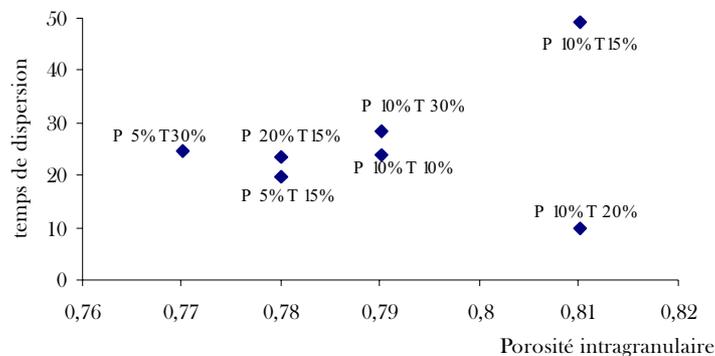


Figure III. 43 : Temps de désagglomération en fonction de la densité mesurée

En dispersion, les particules doivent être immergées. En théorie, plus leur poids sera important, plus leur immersion sera rapide. Ce qui signifie que plus leur porosité sera faible, plus le temps de dispersion sera faible. Mais dans notre cas, ce n'est pas la densité vraie qui

doit être prise en compte mais la densité apparente. Or nous l'avons calculée ci-dessus et nous avons constaté qu'elle était bien inférieure à celle de l'eau (environ de moitié). Elle évolue entre 0,35 et 0,51. Donc elle n'influencera que très peu le l'immersion des particules au sein du liquide. C'est donc bien le taux de talc seul qui intervient. Ce résultat est confirmé par l'analyse de l'évolution des diamètres au cours du temps. Plus les granules ont un rapport Talc/PEG important, plus la dispersion sera longue car plus le temps nécessaire pour retrouver la taille des particules primaires sera important. Bien que cela ne soit pas visible au MEB, il est possible que les particules soient moins bien individualisées lorsqu'elles sont trop nombreuses. Et donc lorsque le ratio Talc /PEG est faible, les particules sont, dans les granules, présentes sous la forme d'une dispersion solide de talc dans une phase continue de PEG.

Figure III. 44 : Temps de dispersion en fonction de la porosité



On remarque sur la Figure III. 44, que plus la porosité augmente, plus le temps de dispersion augmente. Mais même si la reproductibilité est très bonne (erreur inférieure à 1%) peut on considérer ces résultats similaires à ceux mis en évidence lors de l'étude bibliographique ? Physiquement, lorsque la porosité est faible, la pression pour permettre l'ascension capillaire est importante. Ensuite, la pénétration peut se faire facilement. Mais au delà d'une certaine porosité, la pénétration ne sera plus facilitée car la différence de pression est nulle de part et d'autre du système.

- **Observation du comportement des agglomérats sous forte humidité relative**

En mode environnemental, le MEBE a été utilisé pour observer l'influence d'une forte humidité relative (90%) sur la morphologie des agglomérats. On peut constater sur la Figure III. 45 que le réseau de PEG s'effondre. Les agglomérats n'ont pas pu être comparés à cause de la rapidité de cette expérimentation. En effet en quelques secondes les agglomérats sont totalement détruits. Un grossissement en fin d'expérimentation nous montre que les particules sont sous leur forme primaire. Donc le PEG va permettre la création d'un réseau très poreux, hydrosoluble.

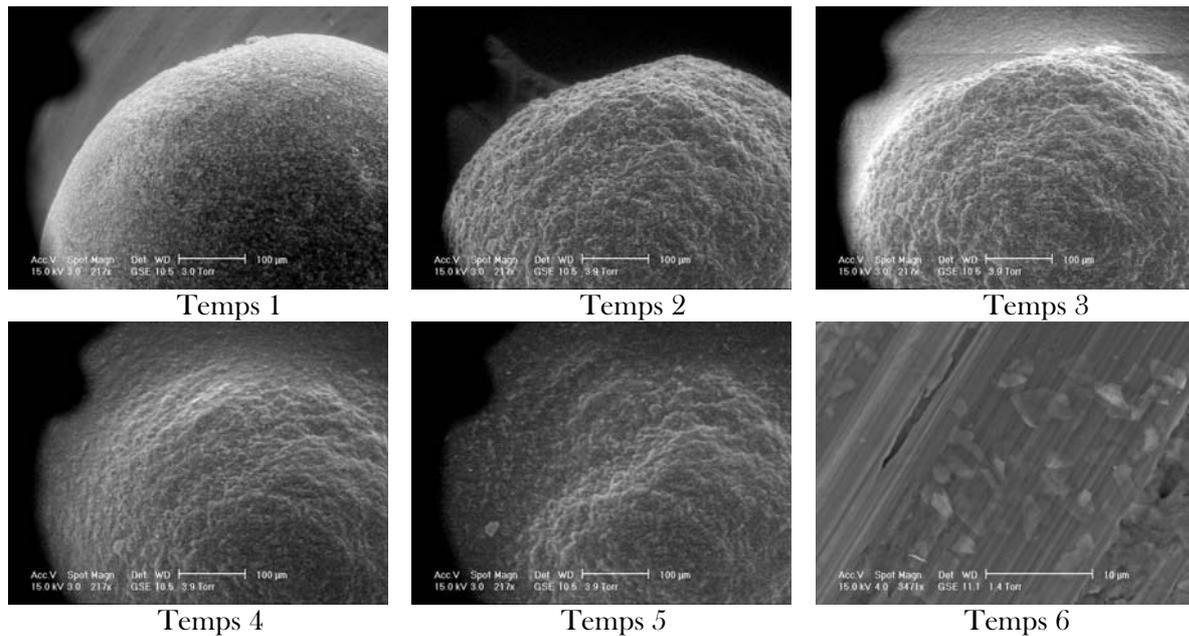


Figure III. 45 : Action d'une forte humidité relative sur les agglomérats

### ***3.8. CONCLUSION***

Ce procédé de granulation permet l'obtention de particules parfaitement sphériques de taille choisies. N'ayant jamais été utilisée pour granuler du talc, cette méthode est innovante et très prometteuse.

On pourrait comparer cette technique d'agglomération à une pré-dispersion des particules primaire de talc dans une phase continue, cette dernière liant les particules et permettant leur tenue. Plus les particules seront en faibles concentrations relatives (par rapport à la quantité de phase continue), plus leur re-dispersion sera aisée.

Ce liant, doit présenter de bonnes propriétés de solubilisation dans le liquide utilisé comme dispersant. Si cette contrainte n'est pas respectée, la re-dispersion sera freinée. Cette mise en forme est donc particulièrement adaptée à l'augmentation de la vitesse de dispersion. Mais le volume est important au vue de la porosité. Elle nécessite l'addition d'un composé fortement hydrosoluble.

#### 4. COMPARAISON DES DEUX TYPES D'AGGLOMERATS AUX PARTICULES PRIMAIRES

L'analyse de la dispersion des particules primaires de talc a été effectuée dans le chapitre 3. Nous allons donc comparer ces résultats avec l'étude de la dispersion de particules de talc mises en forme.

Rappelons les différences entre ces trois produits :

- Le talc à l'état libre présente une importante cohésivité. Des agrégats peuvent s'être formés entre les particules de talc. Ils sont mécaniques (absence de ponts solides entre les grains) donc théoriquement l'énergie mécanique suffit à leur séparation.
- Au sein des granules obtenus par atomisation et lyophilisation, les particules de talc sont liées entre elles par des ponts solides de PEG 20000. Les agglomérats sont très poreux. Mis en contact avec le liant, ce dernier se solubilise immédiatement libérant ainsi les particules isolées les unes des autres par le PEG.
- Les granules obtenus par le mélangeur granulateur à haut cisaillement sont denses, formés de nucléi. Ils ne présentent aucune porosité. Les particules vont donc s'éroder.

Si on s'intéresse à la dispersion des particules de talc à la puissance d'agitation à laquelle ont été faites les dispersions des agglomérats, on s'aperçoit que les particules ne sont pas dispersées. La vitesse est quasiment nulle, les particules ne pénètrent pas la surface.

La vitesse de dispersion de particules de talc seul à cette concentration n'excède jamais 0,13 dans l'eau pour le talc ayant été utilisé pour le diosna et 0,04 pour celui utilisé dans la première agglomération. L'augmentation de la vitesse d'agitation n'entraîne plus d'augmentation de la vitesse de dispersion au-delà de ces valeurs.

La vitesse de dispersion des agglomérats obtenus par lyophilisation est toujours supérieure à celle maximale pouvant être obtenue à puissance d'agitation maximale.

Le procédé utilisé laisse penser que le diamètre des particules n'influencera que très peu la désagglomération. La comparaison des deux types d'agglomération met en évidence que la vitesse de dispersion des particules obtenues par atomisation et lyophilisation est toujours inférieure à celle des particules obtenues avec le diosna. Mais la qualité de la dispersion est meilleure. Les particules sont individualisées plus facilement car déjà dispersées dans le liant.

Rappelons que les dispersions ne sont jamais complètes lorsque seul du PEG est utilisé comme liant. Si l'on reste dans ce domaine d'étude, des priorités doivent être définies : l'optimisation de la dispersion sera donc fonction de la demande. A savoir la priorité est-elle de

retrouver les tailles des particules primaires ou alors obtenir une vitesse la plus rapide possible ? Dans le premier cas une agglomération par spray-drying et lyophilisation sera préférée et dans le second cas, ce sera une mise en forme par mélangeur granulateur à haut cisaillement.

Nous avons regardé quelle puissance d'agitation devait être imposée aux particules de talcs libres pour obtenir la même vitesse d'agitation. Les différents échantillons peuvent être classés en fonction de cette puissance.

**Tableau III. 15 : Correspondance entre les vitesses de dispersion et les puissances d'agitation**

	0	0,1	0,2
0-125	1,5	2,1	4,7
125-250	2,5	5,8	
250-315	5,8		
315-500	4,7	5,8	
500-630	4		
630-800	2,9	4,7	5,8
800-1000	2,9	4	5,3
1000-2000	2,1	2,5	2,6

Lorsque le taux de SDS est de 0,1 et 0,2%, les dispersions sont considérées comme complètes pour les tailles comprises entre 315 et 1000  $\mu\text{m}$ .

Bien sûr on retrouve les résultats établis auparavant. Les classes granulométriques pouvant être classées ainsi : 250-315 / 315-500 / 125-250 / 500-630 / 630-800 / 800-1000 / 0-125 / 1000-2000. Au-delà d'une concentration en SDS (0,2%) la vitesse de dispersion est toujours supérieure à celle maximale obtenue avec les particules libres.

## 5. CONCLUSION

L'agglomération est reconnue être, dans la littérature, comme étant un moyen de modifier la vitesse de dispersion des particules. Nous avons donc souhaité dans ce chapitre étudier et quantifier l'influence de différents procédés de mise en forme sur la dispersion des particules.

Pour ce faire, deux techniques très différentes ont été utilisées.

La première, mélangeur granulateur à haut cisaillement, crée des particules de large étendue granulométrique, denses et peu (voir pas) poreuses.

La seconde, « atomisation - lyophilisation », permet la conception de particules pré-dispersées dans un liant hydrosoluble. Les agglomérats seront très poreux et de densité apparente très faible.

La dispersion des agglomérats obtenus par freeze drying, est de qualité optimale. Les particules sont systématiquement retrouvées à l'état de particules dites primaires, plus rapidement que si elles n'avaient pas été mises en forme. La vitesse de dispersion dépendra du taux de talc total présent dans les agglomérats. Plus il est faible (plus la quantité de liant est importante) plus la vitesse de dispersion sera rapide.

La dispersion des agglomérats obtenus par granulateur à haut cisaillement est très rapide. Ce procédé permet l'addition de quantité très faible de liant. Les dispersions sont très rapides mais ne sont pas toujours complètes. Elles nécessitent une quantité minimale de tensioactif pour l'être. Le mode de croissance des agglomérats va largement influencer leurs cinétiques de dispersion. Il est aussi mis en évidence l'existence d'une taille optimale pour la dispersion. Celle-ci correspond à un régime de coalescence des granulés. Les particules se fragmentent dans un premier temps en nucléi et ensuite ces derniers s'érodent. Les nucléi devront présenter la densité la plus faible. Donc pour cette technique, il est intéressant d'avoir des agglomérats de taille comprise entre 150 et 600  $\mu\text{m}$  et présentant un taux de tensioactif minimal de 0,2% dans la solution initiale, cette quantité reste très faible. La modification de l'énergie de surface des agglomérats est difficile à déterminer avec exactitude. Cependant ces quantités bien que très faibles vont modifier la tension de surface du liquide de dispersion au cours de la désagrégation des granulés.

En conclusion, sous leurs formes libres, les particules de talc présentent des vitesses maximales de dispersion assez faibles. La vitesse de dispersion a donc été largement améliorée par les deux techniques de mise en forme. Les poudres ont donc été instantanéisées, certaines

se dispersent même en moins de 15 secondes après mise en forme au diosna. Une quantité minimale de tensioactif permet d'obtenir une dispersion totale et rapide. Mais la granulation par cette technique oblige à une vitesse minimale de dispersion pour casser les agglomérats ce qui n'est pas le cas avec l'autre technique car une forte humidité relative permet l'individualisation des particules primaires de talc présentes dans les agglomérats.

Il serait opportun de concevoir des agglomérats par une technique de atomisation - lyophilisation, en ajoutant un tensioactif. Il pourrait diminuer l'énergie de surface des agglomérats car leur croute extérieure est constituée d'une couche de liant. Cet additif permettrait aussi de diminuer la tension de surface du liquide dès le début de la dispersion. L'utilisation d'un liant recouvrant les particules sous forme d'un dépôt le plus mince possible serait idéale. Des investigations doivent être effectuées à ce sujet. Les particules pourraient être pré-dispersées dans un liquide moins visqueux. De plus, l'augmentation de la quantité de matière présente dans les agglomérats serait un avantage dans le but de diminuer leur porosité et d'augmenter leur densité apparente, donc d'améliorer leur dispersion. Dans un intérêt industriel et pour les consommateurs, cela serait un atout majeur pour des questions de transport et d'emballage. Pour continuer l'investigation relative à la dispersion d'agglomérats réalisés par atomisation - lyophilisation, il serait intéressant de mettre en forme des granulés de différentes tailles. Ceci étant très facile à mettre en œuvre uniquement la modification du potentiel électrique appliqué lors de la goutte à goutte.

La limite, dans notre utilisation, de ce procédé innovant réside à deux niveaux. La première étant facile à contrer. Si la solution de liant ne présente pas une masse volumique suffisante, les particules peuvent sédimenter et les agglomérats présenter des défauts d'homogénéité. Il doit être possible de mélanger le contenu de la seringue lors de son pompage (une rotation sur elle-même plus ou moins rapide en fonction de la différence de densité particule primaire - liant). La seconde limite est que la solution doit pouvoir être pompée. Mais, si le problème de la sédimentation est résolu, il ne sera pas nécessaire d'utiliser des liants trop visqueux et/ou de densité trop importante. Ce procédé est donc idéal pour l'amélioration de la dispersion des particules par mise en forme.

## 6. BIBLIOGRAPHIE

- Amin K., Dannenfelser R.-M., Zielinski J. & Wang B. (2004) Lyophilization of polyethylene glycol mixtures. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **93**(9), 2244-2249.
- Andrade E.N. & Dodd C. (1950) The effect of electric field on the viscosity of liquids. II. *Proceedings of the royal society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **204**, 449-464.
- Betageri G.V. & Makarla K.R. (1995) Enhancement dissolution of gyburide by solid dispersion and lyophilization techniques. *International Journal of Pharmaceutics* **126**, 155-160.
- Borzabadi B. & Bailey A.G. (1978) The profiles of axially symmetric electrified pendent drop. *Journal of Electrostatics* **5**, 369-380.
- Cloupeau M. & Prunet-Foch B. (1994) Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal Aerosol Science* **25**(6), 1021-1036.
- Cordier F. (2000) Etude de la granulation humide de poudres cosmétiques par assiette granulatrice et mélangeur haut cisaillement. In *Génie des Procédés: Ecole des Mines de Paris*.
- De la Torre P., Torrado S. & Torrado S. (1999) Preparation, Dissolution and Characterization of Praziquantel Solid Dispersions. *Chemical Pharmaceutical Bulletin* **47**(11), 1629-1633.
- Due Jensen J. (1975) Agglomerating, instantizing, and spray drying. *Food technology* **29**, 60-71.
- Freudig B, Hogekamp S & H., S. (1999) Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering and processing* **38**, 525-532.
- Guyot M., Fawaz F., Bildet J., Bonini F. & Laguény A.-M. (1995) Physicochemical characterization and dissolution of norfloxacin / cyclodextrin inclusion compounds and PEG solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **123**, 53-63.
- Hines R.L. (1966) Electrostatic atomization and spray painting. *Journal of Applied Physics* **37**(7), 2730-2736.
- Hogekamp S., Schubert H. & Wolf S. (1996) Steam jet agglomeration of water soluble material. *Powder Technology* **86**, 49-57.
- Iveson S.M., Lister J.D., Hapgood K. & Ennis B.J. (2001a) Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review. *Powder Technology* **117**, 3-39.
- Iveson S.M., Wauters P.A.L, Forrest S., Lister J.D., Meesters G.M.H. & Scarlett B. (2001b) Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. *Powder Technology* **117**, 83-97.
- Kenningley S.T., Knight P.C. & Marson A.D. (1997) An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour. *Powder Technology* **91**, 95-103.
- Lehr W. & Hiller W. (1993) Electrostatic Atomization of liquid hydrocarbons. *Journal of Electrostatics* **30**, 433-440.
- Lheritier J., Chauvet A., Abramovici B. & Masse J. (1995) Improvement of the dissolution kinetics of SR 33557 by means of solid dispersions containing PEG 6000. *International Journal of pharmaceutics* **123**, 273-279.
- Lister J.D. (2003) Scaleup of wet granulation processes: science not art. *Powder Technology* **130**, 35-40.
- Martin P.J., Wilson D.I. & Bonnett P.E. (2004) Rheological study of a talc-based paste for extrusion-granulation. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 3155-3168.
- Miwa A., Yajima T. & Itai S. (2000) Prediction of suitable amount of water addition for wet granulation. *International Journal of Pharmaceutics* **195**, 81-92.

- Newitt D.M. & Conway-Jones J.M.** (1958) A contribution to the theory and practice of granulation. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers* **36**, 422-442.
- Peebles D.D.** (1958) Dried milk product and method of making same. p. 11. United State: US.
- Pietsch W.** (1991) *Size enlargement by agglomeration*. Chichester: Wiley.
- Pietsch W.** (2002) *Agglomeration processes - Phenomena, Technologies, Equipment*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Pietsch W.** (2003) An interdisciplinatory approach to size enlargement by agglomeration. *Powder Technology* **130**, 8-13.
- Sastry K.V.S. & Fuerstenau D.W.** (1973) Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder Technology* **7**(2), 97-105.
- Sato M., Kudo N. & Saito M.** (1998) Surface tension reduction of liquid by applied electric field using vibrating jet method. *IEEE Transactions on industry applications* **34**(2), 294-300.
- Schaefer T.** (2001) Growth mechanisms in melt agglomeration in high shear mixers. *Powder Technology* **117**, 68-82.
- Schuchmann H.** (1995) Production of instant foods by jet agglomeration. *Food Control* **6**(2), 95.
- Tardos G.I., Irfan Khan M. & Mort P.R.** (1997) Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology* **94**, 245-258.
- Tarrado S., Tarrado J.J. & Caldorniga R.** (1996) Preparation, dissolution and characterization of albendazole solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **140**, 247-250.
- Uhland S.A., Cima M.J. & Sachs E.M.** (2003) Additive-Enhanced Redispersion of ceramic agglomerates. *Journal American ceramic society* **86**(9), 1487-1492.
- Verdurmen R.E.M., Menn P., Ritzert S., Nhumaio G.C.S., Sonne Sorensen T., Gusing M., Straatsma J., Verschueren K., Tropea C., Sommerfeld M., Watkins A.P., Yule A.J. & Schofieldt H.** (2004) Simulation and agglomeration in spray drying installations: The EDECAD Project. *Drying Technology* **22**(6), 1403-1461.
- Verheyen S., Blaton N., Kinget R. & Van den Mooter G.** (2002) Mechanism of increased dissolution of diazepam and temazepam from polyethylene glycol 6000 solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **249**, 45-58.

---

## **Conclusion générale**

---



L'objectif de cette étude était d'améliorer la compréhension des mécanismes régissant la dispersion de solides divisés en milieu liquide. Cette opération, très utilisée par les industriels et les particuliers, doit être maîtrisée. La quantification, avec précision, de l'influence de différents paramètres sur les cinétiques de dispersion est donc essentielle.

Pour l'étude de la dispersion de particules primaires, bien caractérisées en matière de physico-chimie des surfaces, quatre paramètres opératoires ont été choisis : la **puissance d'agitation** à laquelle est soumis le liquide, la **granulométrie** du solide, la **concentration** en poudre et la **tension de surface** du liquide.

La poudre choisie pour cette étude est le **talc**. Ce minéral, hydrophobe, est difficile à caractériser en termes de propriétés de surface. L'angle de contact entre l'eau et le talc est très proche de  $90^\circ$ , donc **l'eau est un mauvais mouillant du talc**. Dans la littérature, les valeurs de son énergie de surface vont de 34 à 213 mJ/m<sup>2</sup>. Pour cette raison, il était nécessaire de quantifier avec exactitude cette donnée. Différentes techniques ont donc été mises en place et ainsi une énergie de surface réelle a été obtenue. La méthode de Stevens, rapide nous donne une valeur minimale de l'énergie de surface, 38 mJ/m<sup>2</sup>. Celle de Zisman, une tension de surface critique d'environ 28 mJ/m<sup>2</sup>, avec un changement caractéristique aux environs de 47 mJ.m<sup>2</sup>. Ensuite, avec une technique de montée capillaire, différents modèles ont été appliqués. Le plus pertinent est celui d'Owens Wendt et Kaebel. Il donne les valeurs d'énergie de surface du talc : environ 41 mJ/m<sup>2</sup> pour la composante dispersive, 6,5 mJ/m<sup>2</sup> pour la composante polaire et donc **47,5 mJ/m<sup>2</sup>** pour l'énergie de surface totale. La dernière méthode utilisée est la **sorption de vapeur en dynamique**. L'utilisation d'un solvant présentant les mêmes caractéristiques que le solide nous a permis de déterminer avec exactitude une énergie de surface comprise entre 46 et 49 mJ/m<sup>2</sup>.

Cette connaissance des propriétés de surface du talc va nous conduire à étudier de façon privilégiée les trois étapes mises en évidence dans la dispersion de particules libres : l'adhésion, l'immersion et l'étalement. Le travail total de dispersion est fonction uniquement de l'énergie interfaciale solide / liquide et de l'énergie de surface du solide.

Nous avons mis en évidence l'existence d'un intervalle de **tension de surface** du liquide préférentiel pour la dispersion des poudres. L'un des extrema de cet intervalle correspondant à l'énergie de surface de la poudre et l'autre à la tension de surface critique du solide. La vitesse de dispersion et le travail total de dispersion évoluent en sens contraire, donc lorsque la tension de surface du liquide est égale à la tension de surface critique du solide, la somme des travaux

d'adhésion, d'immersion et d'étalement est minimale et alors la vitesse de dispersion est maximale.

L'étude de la **granulométrie** de la poudre et de la **surface spécifique** met en évidence un même résultat : la diminution de la surface spécifique sera un élément favorable à la dispersion. La surface à mouiller sera inférieure et donc un travail moins important sera requis pour faire pénétrer les particules dans le liquide. De la même façon, si la concentration en particules augmente, la dispersion est plus lente car la surface totale de poudre devant traverser l'interface est supérieure.

Le dernier paramètre ayant été étudié est la puissance d'agitation. Il a été mis en évidence l'existence d'un intervalle idéal entre des valeurs de puissance minimale de mise en dispersion et de puissance optimale de dispersion. En dessous de la **puissance minimale**, la dispersion risque d'être incomplète. La **puissance optimale** dépendra de la surface totale des particules, elle-même fonction de la concentration et de la surface spécifique des particules, ainsi que du travail total de création de l'interface solide / liquide. Au-delà de cette puissance la vitesse de dispersion n'augmente plus.

A la suite de cette étude sur les particules primaires, l'influence de la **mise en forme** sur la dispersion en milieu aqueux a été caractérisée. Le talc est un minéral lamellaire, très difficile à granuler, nous avons donc utilisé un polymère le PEG de haut poids moléculaire. Deux techniques ont été utilisées. La première est la **granulation en mélangeur à haut cisaillement**, elle crée des particules de large étendue granulométrique, *denses* et peu poreuses. La seconde technique est l'«**atomisation - lyophilisation**», elle permet la conception d'agglomérats *très poreux, de diamètre constant* et de densité apparente très faible par pré-dispersion de particules dans un liant hydrosoluble. Cette méthode est très **innovante**, elle n'avait jamais été utilisée pour faire de la granulation.

La dispersion des granulés, parfaitement sphériques obtenus par atomisation - lyophilisation, est de qualité optimale. Les particules sont systématiquement dispersées à l'état de particules dites primaires, plus rapidement que si elles n'avaient pas été mises en forme.

La dispersion des granulés obtenus par granulateur à haut cisaillement est très rapide mais rarement complète. Une **taille optimale** a été déterminée, elle est comprise entre 150 et 600  $\mu\text{m}$ .

La granulation en mélangeur granulateur à haut cisaillement oblige à une vitesse minimale de dispersion pour casser les agglomérats ce qui n'est pas le cas avec l'atomisation - lyophilisation car les particules sont déjà dispersées dans l'agglomérat sec.

En résumé, avec la mise en forme, nous avons donc évalué l'influence de la *porosité*, de la *densité* et de la teneur en *tensioactif* des granulés sur la dispersion. Sur les particules libres, nous avons étudié celle de la *concentration*, de la *taille des particules*, de la *puissance d'agitation* et de la *tension de surface* du liquide.

Cette méthodologie peut être appliquée à l'optimisation de la mise en dispersion de particules dans un liquide.

Pour la suite de ce travail, trois aspects doivent être envisagés :

Un travail de fond est nécessaire sur les **énergies de surface** des solides divisés, ceci afin d'évaluer la multiplicité des techniques disponibles (goutte posée, montée capillaire, lame de Wilhelmy, microcalorimétrie, DVS, CGI). Il sera intéressant de travailler en sorption de vapeur dynamique. Nous pourrions envisager de déterminer l'énergie de surface d'une majorité de solides, homogènes et hétérogènes, grâce à l'utilisation de solvants de natures différentes.

Pour la **dispersion de particules libres** : un certain nombre de paramètres reste à étudier : par exemple les porosités inter et intra particulières dans le lit de poudre, re-liables aux densités vraie et apparente. L'investigation des autres caractéristiques pourra être continuée ; le but, à terme, étant de faire une **modélisation mathématique** prenant en compte un maximum de paramètres et applicable au plus grand nombre de systèmes.

En **granulation**, la technique d'« atomisation - lyophilisation » est un procédé très prometteur. Des améliorations doivent cependant être apportées en particulier pour avoir la possibilité de travailler avec des solvants peu visqueux sans engendrer de séparation de phase. Un système d'agitation durant le pompage permettrait de résoudre cet inconvénient. A partir de la résolution de ce problème, tous types de suspensions pourront être envisagées et d'autres paramètres pourront être investigués : la porosité intra granulaire, la densité apparente des agglomérats et l'addition de tensioactif diminuerait l'énergie de surface de l'agglomérat.

La connaissance de ces éléments permettra de considérer la dispersion comme une science et non plus seulement comme un art.



---

## **Bibliographie**

---



**Adamson A.W. & Gast A.P.** (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*. New-York: Wiley-Interscience.

**Amin K., Dannenfels R-M., Zielinski J. & Wang B.** (2004) Lyophilization of polyethylene glycol mixtures. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **93**(9), 2244-2249.

**Andrade E.N. & Dodd C.** (1950) The effect of electric field on the viscosity of liquids. II. *Proceedings of the royal society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **204**, 449-464.

**Anjorin V.A.O., Tang H., Morgan A.J. & Barton I.E.** (2003) An experimental and numerical investigation into the dispersion of powder from a pipe. *Experimental Thermal and Fluid Science* **28**, 45-54.

**Armenante P.M. & Nagamine E.U.** (1998) Effect of low off-bottom impeller clearance on the minimum agitation speed for complete suspension of solids in stirred tanks. *Chemical Engineering Science* **53**(9), 1757-1775.

**Ayala R.E., Casassa E.Z. & Parfitt G.D.** (1987) A study of the applicability of the capillary rise of aqueous solutions in the measurements of contact angles in powder systems. *Powder Technology* **51**, 3-14.

**Bangham D.H. & Razouk R.I.** (1937) Adsorption and the wettability of solids surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **33**, 1459-1472.

**Barresi A. & Baldi G.** (1987) Solid Dispersion in an Agitated Vessel. *Chemical Engineering Science* **42**(12), 2949-2956.

**Bellino I, Bergognoux L, Misghuich-Ripault J & J-L., F.** (2001) Particle size effect on an optical fiber sensor response. *Powder Technology* **115**, 68-74.

**Bergognoux L., Firpo J.L. & Misghuich-Ripault J.** (1998) Characterization of an optical fiber bundle sensor. *Review of scientific instruments* **69**(5), 1985-1990.

**Bergognoux L., Firpo J.L. & Misghuich-Ripault J.** (1999) Optical fiber sensor for measuring high particle concentrations. *Powder Technology* **105**, 413-417.

**Betageri G.V. & Makarla K.R** (1995) Enhancement dissolution of gyburide by solid dispersion and lyophilization techniques. *International Journal of Pharmaceutics* **126**, 155-160.

**Borzabadi B. & Bailey A.G.** (1978) The profiles of axially symmetric electrified pendent drop. *Journal of Electrostatics* **5**, 369-380.

**Buckton G** (1990) Contact Angle, Adsorption and wettability - A review with respect to powders. *Powder Technology* **61**, 237-249.

**Buckton G** (1995) *Interfacial phenomena in drug delivery and targeting*. harwood academic publishers.

**Buckton G. & Newton J.M.** (1986) Liquid penetration as a method of assessing the wettability and the surface energy of pharmaceutical powders. *Journal Pharmacy Pharmacology* **38**, 329-334.

**Buckton G.** (1986) Assessment of the wettability of powders by use of compressed powder discs. *Powder Technology* **46**, 201-208.

**Buckton G.** (1993) Assessment of the wettability of pharmaceutical powders. *Contact angle, Wettability and Adhesion*, 437-451.

**Carman P.C.** (1956) *Flow of gases through porous media*. London: Butterworths Scientific Publications.

**Caron P., Faucompré B., Membrey F. & Foissy A.** (1996) A new light photosedimentometer for liquid-solid dispersion study: device description, stability and setting behaviour. *Powder Technology* **89**, 91-100.

**Chibowski E.** (2003) Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science* **103**, 149-172.

**Chow A.H.L., Hsia C.K., Gordon J.D., Young J.W.M. & Vargha-Butler E.I.** (1995) Assessment of wettability and its relationship to the intrinsic dissolution rate of doped phenytoin crystal. *International Journal of Pharmaceutics* **126**, 21-28.

**Cloupeau M. & Prunet-Foch B.** (1994) Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *Journal Aerosol Science* **25**(6), 1021-1036.

**Comard M.P.** (2001) Caractérisation de surfaces solides hétérogènes. In *Génie des procédés*: Institut national polytechnique de Lorraine.

**Coran A Y.** (1992) La dispersion du noir de carbone dans le caoutchouc. In *Chimie-Physique* Mulhouse: Université de Haute Alsace.

**Cordier F.** (2000) Etude de la granulation humide de poudres cosmétiques par assiette granulatrice et mélangeur haut cisaillement. In *Génie des Procédés*: Ecole des Mines de Paris.

**Costanzo P.M., Giese R.F. & Van Oss C.J.** (1990) Determination of acid-base characteristics of clay mineral surfaces by contact angle measurements implications for the adsorption of organic solutes from aqueous media. *Journal Adhesion science technology* **4**(4), 267-275.

**Crawley G., Cournil M. & Di Benedetto D.** (1997) Size analysis particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. *Powder Technology* **91**, 197-208.

**De la Torre P., Torrado S. & Torrado S.** (1999) Preparation, Dissolution and Characterization of Praziquantel Solid Dispersions. *Chemical Pharmaceutical Bulletin* **47**(11), 1629-1633.

**Diao J. & Fuerstenau D.W.** (1991) Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation: 2. Theoretical Analysis. *Colloids and Surfaces* **60**, 145-160.

**Due Jensen J** (1973) Methods of Instantizing powders for the preparation of drinks. *The manufacturing confectionner* **October 1973**, 47-56.

**Due Jensen J.** (1975) Agglomerating, instantizing, and spray drying. *Food technology* **29**, 60-71.

**Dupuit A.J.** (1863) Etudes théorique et pratiques sur le mouvement de l'eau.

**Eustathopoulos N., Ricci E. & Drevet B.** Tension superficielle. *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques* **M 67**, 1-13.

**Fell J.T. & Efentakis** (1979) Contact angle determinations of pharmaceutical powders: A comparison of two methods. *International Journal of Pharmaceutics* **4**, 153-157.

**Fowkes F.M.** (1962) Determination of interfacial tensions contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **66**, 382.

**Fowkes F.M.** (1964) Attractive forces at interfaces. *Industrial and engineering Chemistry* **56**(12), 40-52.

**Fowkes F.M.** (1968) Calculation of work of adhesion by pair potential summation. *Journal of colloid and interface science* **28**(3/4), 493-505.

**Fowkes F.M., Mc Carthy D.C. & Mostafa M.A.** (1980) Contact Angle and the Equilibrium Spreading Pressures of Liquids on Hydrophobic Solids. *Journal of colloid and interface science* **78**(1), 200-206.

**Freudig B, Hogekamp S & H., S.** (1999) Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering and processing* **38**, 525-532.

**Fuerstnau D.W., Diao J. & Williams M.C.** (1991) Characterisation of the wettability of solid particles by film flotation: 1. Experimental Investigation. *Colloids and Surfaces* **60**, 127-144.

**Giese R.F., Costanzo P.M. & Van oss C.J.** (1991) The surface free energy of talc and pyrophyllite. *Physical Chemical Minerals* **171**, 611-616.

**Gindl M., Sinn G., Gindl W., Reiterer A. & Tschegg S.** (2001) A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **181**, 279-287.

**Godet L.** (2001) Broyage fin du talc par jet d'air opposés. In *Génie Chimique-Génie des procédés*: Institut National Polytechnique de Lorraine.

**Good R.J. & Garifalco L.A.** (1960) A theory for estimation of surface and interfacial energies III. Estimation of surface energies of solids from contact angles data. *Journal of Physical Chemistry* **64**, 561-565.

**Good R.J. & Lin N.J.** (1976) Rate of penetration of a fluid into a porous body. II. Verification of the generalization of the Washburn equation for organic liquids in glass capillaries. *Journal of colloid and interface science* **54**(1), 52-58.

**Good R.J.** (1993) Contact Angle, Wetting and Adhesion: a critical review. In *Contact angle, wettability and adhesion*, pp. 3-36. Edited by K.L. Mittal.

**Gutmann V.** (1979) *The donor-acceptor approach to molecular interactions*. New-York: Plenum Press.

**Guyot M., Fawaz F., Bildet J., Bonini F. & Lagueny A.-M.** (1995) Physicochemical characterization and dissolution of norfloxacin / cyclodextrin inclusion compounds and PEG solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **123**, 53-63.

**Hayes R.A. & Ralston J.** (1994) The dynamics of wetting processes. *Colloids and Surface A. Physicochemical and engineering Aspects* **93**, 15-23.

**Heertjes P.M. & Witvoet W.C.** (1969) Some aspects of the wetting of powders. *Powder Technology* **3**, 339-343.

**Helmy A.K., Ferreira E.A. & de Bussetti S.G.** (2005) The surface energy of talc. *Journal of colloid and interface science* **285**, 314-317.

**Hines R.L.** (1966) Electrostatic atomization and spray painting. *Journal of Applied Physics* **37**(7), 2730-2736.

**Hogekamp S., Schubert H. & Wolf S.** (1996) Steam jet agglomeration of water soluble material. *Powder Technology* **86**, 49-57.

**Iveson S.M., Lister J.D., Hapgood K. & Ennis B.J.** (2001a) Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review. *Powder Technology* **117**, 3-39.

Iveson S.M., Wauters P.A.L, Forrest S., Lister J.D., Meesters G.M.H. & Scarlett B. (2001b) Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation. *Powder Technology* **117**, 83-97.

Joosten G.E.H., Schilder J.G.M. & Janseen J.J. (1977) The influence of suspended solid material on the gas-liquid mass transfer in stirred gas-liquid contractors. *Chemical Engineering Science* **32**(5), 563-566.

Kaelble D.H. (1970) Dispersion - Polar Surface tension properties of Organic Solid. *Journal Adhesion* **2**, 66-81.

Kendall K. & Stainton C. (2001) Adhesion and aggregation of fines particles. *Powder Technology* **121**, 223-229.

Kenningley S.T., Knight P.C. & Marson A.D. (1997) An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour. *Powder Technology* **91**, 95-103.

Klein Larsen C., Gaserod O. & Smidsrod O. (2003) A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powder. *Carbohydrate Polymers* **51**, 125-134.

Knight P.C. (2001) Structuring agglomerates products for improved performance. *Powder Technology* **119**, 14-25.

Kravtchenko T.P., Renoir J., Parker A. & Brigand G. (1999) A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloid powders. *Food Hydrocolloids* **13**, 219-225.

Krishnan A., Liu Y.H., Cha P., Woodward R., Allara D. & Vogler E.A. (2005) An evaluation of methods for contact angle measurements. *Colloids and Surface B. Biointerfaces* **43**, 95-98.

Kunaver M., Gunde M.K., Mozetic M. & Hrovat A. (2003) The degree of dispersion of pigments in powder coating. *Dyes and Pigments* **57**, 235-243.

Kwok D.Y., Lam C.N.C., LI A., Leung A., Wu R., Mok E. & Neumann A.W. (1998) Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects* **142**, 219-235.

Kyaw Hla P. & Hoge Kamp S. (1999) Wetting behaviour of instantized cocoa beverage powders. *International Journal of Food science and technology* **34**, 335-342.

Lee Y.-J., Feke D.L. & Manas-Zloczower I. (1993) Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media. *Chemical Engineering Science* **48**(19), 3363-3372.

Lehr W. & Hiller W. (1993) Electrostatic Atomization of liquid hydrocarbons. *Journal of Electrostatics* **30**, 433-440.

Lerk C.F., Schoonen A.J.M. & Fell J.T. (1976) Contact Angle and wetting of pharmaceutical powders. *Journal of Pharmaceutical Science* **65**(6), 843-847.

Lheritier J., Chauvet A., Abramovici B. & Masse J. (1995) Improvement of the dissolution kinetics of SR 33557 by means of solid dispersions containing PEG 6000. *International Journal of pharmaceuticals* **123**, 273-279.

Liang W. & Kendall K. (1998) Aggregate formation in colloidal dispersions. *Colloids and Surface A. Physicochemical and engineering Aspects* **131**, 193-201.

Lister J.D. (2003) Scaleup of wet granulation processes: science not art. *Powder Technology* **130**, 35-40.

- Luangtana-Anan M. & Fell J.T.** (1987) Surface free energy determinations of powders. *Powder Technology* **52**, 215-218.
- Malandrini H** (1996) Une étude thermodynamique de l'énergie superficielle des solides divisés - Détermination de la tension superficielle de poudres talco-chloriteuses. In *Chimie théorique, Physique, analytique*: Université Montpellier II.
- Malandrini H, Clauss F., Partyka S. & Douillard J.M.** (1997) Interactions between Talc particles and water and organic solvents. *Journal of colloid and interface science* **194**(1), 183-193.
- Martin P.J., Wilson D.I. & Bonnett P.E.** (2004) Rheological study of a talc-based paste for extrusion-granulation. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 3155-3168.
- Mersmann A., Werner F., Maurer S. & Bartosch K.** (1998) Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions. *Chemical Engineering and processing* **37**, 503-510.
- Michalski M.-C., Hardy J. & Saramago B.J.V.** (1998) On the surface free energy of PVC/EVA Polymer blends: Comparison of different Calculation methods. *Journal of colloid and interface science* **208**, 319-328.
- Michot L.J.** (1990) Propriétés Physico-chimiques superficielles du talc et de la chlorite. In *Géoscience et matières premières*, p. 185p. Nancy: Institut National Polytechnique de Nancy.
- Miwa A., Yajima T. & Itai S.** (2000) Prediction of suitable amount of water addition for wet granulation. *International Journal of Pharmaceutics* **195**, 81-92.
- Muster T.H.** (2004) Dynamic contact angle measurement on materials with an unknown wet perimeter. *International Journal of Pharmaceutics* **282**, 189-191.
- Newitt D.M. & Conway-Jones J.M.** (1958) A contribution to the theory and practice of granulation. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers* **36**, 422-442.
- Owens D.K. & Wendt R.C.** (1969) Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer science* **13**, 1741-1747.
- Parfitt G.D.** (1981) *Dispersions of Powders in Liquids*. London: Applied Science Publishers.
- Peebles D.D.** (1958) Dried milk product and method of making same. p. 11. United State: US.
- Pepin X., Blanchon S. & Couarraze G.** (1997) A new approach for determination of powder wettability. *International Journal of pharmaceutics* **152**, 1-5.
- Pepin X., Blanchon S. & Couarraze G.** (1999) Powder dynamic contact angle data in the pharmaceutical industry. *Pharmaceutical Science & technology today* **2**(3), 111-118.
- Pietsch W.** (1991) *Size enlargement by agglomeration*. Chichester: Wiley.
- Pietsch W.** (2002) *Agglomeration processes - Phenomena, Technologies, Equipment*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Pietsch W.** (2003) An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. *Powder Technology* **130**, 8-13.
- Planinsek O., Trojak A. & Srcic S.** (2001) The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements. *International Journal of pharmaceutics* **221**, 211-217.

**Raphael M. & Rohani S.** (1996) On-line estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. *Powder Technology* **89**, 157-163.

**Ren J., Lopez Valdivieso A., Shen J. & Lu S.** (2001) Dispersion of silica fines in water-ethanol suspensions. *Journal of colloid and interface science* **238**, 279-284.

**Ren J., Wang W., Lu S., Shen J. & Tang F.** (2003) Characteristics of dispersion behavior of fine particles in different liquid media. *Powder Technology* **137**, 91-94.

**Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K.** (1999) *Adsorption by powders and porous solids*.

**Roustan M, P.J.-C., Line A** Agitation. Mélange: Concept de base. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* **J 3 800**, 1-22.

**Russel W.B., Saville D.A. & Schowalter W.R.** (1989) *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press.

**Saad A., Papirer E., Balard H. & Siffert B.** (1995) Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography. *Journal of colloid and interface science* **175**, 212-218.

**Sastry K.V.S. & Fuerstenau D.W.** (1973) Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. *Powder Technology* **7**(2), 97-105.

**Sato M., Kudo N. & Saito M.** (1998) Surface tension reduction of liquid by applied electric field using vibrating jet method. *IEEE Transactions on industry applications* **34**(2), 294-300.

**Schaefer T.** (2001) Growth mechanisms in melt agglomeration in high shear mixers. *Powder Technology* **117**, 68-82.

**Schoff C.K.** (1992) Wettability, Phenomena and Coatings. In *Modern Approaches to Wettability*, pp. 375-396. Edited by Schrader M.E. & Loeb G.I. New York: Plenum Press.

**Schrader M.E. & Yariv S.** (1990) Wettability of clay minerals. *Journal of colloid and interface science* **136**(1), 85-94.

**Schubert H** (1993) Instantization of powdered food products. *International Chemical Engineering* **33**(1), 28-44.

**Schuchmann H.** (1995) Production of instant foods by jet agglomeration. *Food Control* **6**(2), 95.

**Siebold A., Nardin M., Schultz J., Walliser A. & Oppliger M.** (2000) Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **161**, 81-87.

**Stevens P. & Gypen L.** (1974) Wettability of powders. *Pharm development, belgium* **51**, 150-155.

**Tadros Th.F.** (1993) Industrial application of dispersions. *Advances in Colloid and interface science* **46**, 1-47.

**Tardos G.I., Irfan Khan M. & Mort P.R.** (1997) Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology* **94**, 245-258.

**Tarrado S., Tarrado J.J. & Caldorniga R.** (1996) Preparation, dissolution and characterization of albendazole solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **140**, 247-250.

- Terada K. & Yonemochi E.** (2004) Physicochemical properties and surface free energy of ground talc. *Solid state ionics* **172**, 459-462.
- Trambouze P.** *Reacteurs chimiques*. Technip, publication de l'IFP.
- Uhland S.A., Cima M.J. & Sachs E.M.** (2003) Additive-Enhanced Redispersion of ceramic agglomerates. *Journal American ceramic society* **86**(9), 1487-1492.
- Van Oss C.J.** (1993) Acid-Base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **78**, 1-49.
- Van Oss C.J.** (1996) *Forces Interfaciales en Milieu Aqueux*. Paris: Masson.
- Van Oss C.J., Giese R.F., Murphy V.G., Norris J., Chaudhury M.K. & Good R.J.** (1993) Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, pp. 269-284. Edited by K.L. Mittal.
- Vargha-Butler E.I., Sveinsson S.J. & Policova Z.** (1991) Wettability studies on drug and drug delivery vesicles. *Colloids and Surfaces* **58**, 271-286.
- Verdurmen R.E.M., Menn P., Ritzert S., Nhumaio G.C.S., Sonne Sorensen T., Gunging M., Straatsma J., Verschueren K., Tropea C., Sommerfeld M., Watkins A.P., Yule A.J. & Schofieldt H.** (2004) Simulation and agglomeration in spray drying installations: The EDECAD Project. *Drying Technology* **22**(6), 1403-1461.
- Verheyen S., Blaton N., Kinget R. & Van den Mooter G.** (2002) Mechanism of increased dissolution of diazepam and temazepam from polyethylene glycol 6000 solid dispersions. *International Journal of Pharmaceutics* **249**, 45-58.
- Villieras F., Michot L.J., Bardot F., Chamerois M., Eypert-Blaison C., Francois M., Gérard G. & Cases J.-M.** (2002) Surface heterogeneity of minerals. *C.R. Geoscience* **334**, 597-609.
- Vu T.O.** (2002) Dispersion d'une poudre dans un liquide: Caractérisation des interactions interfaciales et effets de différents facteurs sur la vitesse de dispersion. In *Génie des procédés*, p. 205. Saint Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.
- Washburn E.D.** (1921) The dynamics of capillary flow. *The Physical Review* **17**(3), 273-283.
- Wu S.** (1973) Polar and nonpolar Interactions in Adesion. *Journal Adhesion* **5**, 39-55.
- Yekeler M., Ulusoy U. & Hıçyılmaz C.** (2004) Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability. *Powder and bulk engineering* **140**, 68-78.
- Yildirim I.** (2001) Surface free energy characterization of powders. In *Mining and Mineral engineering* Blacksburg: Faculty of the Virginia Polytechnic institute.
- Zbik M. & Smart R St C.** (2002) Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution: nano-morphology and nano-bubble entrapment. *Minerals Engineering* **15**, 277-286.
- Zisman W.A.** (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in chemistry series* **43**, 1-51.
- Zwietering Th.N.** (1958) Suspending of particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science* **8**, 244-253.

## Résumé

La dispersion de poudres en milieu liquide est un procédé largement utilisé dans les industries de procédé et dans la vie de tous les jours. Il s'agit de disperser rapidement et de façon homogène une poudre dans un liquide où la qualité de la dispersion va définir la qualité du produit final. Afin d'optimiser le procédé, l'influence des paramètres améliorant et limitant la dispersion des poudres en milieu liquide est étudiée afin de qualifier et de quantifier l'impact de différents paramètres sur les cinétiques de dispersion. Le processus de dispersion peut être scindé en trois étapes, adhésion, immersion et étalement, pour mieux appréhender la mise en jeu de différents aspects énergétiques. Ceux-ci pourraient s'exprimer en fonction de l'énergie interfaciale solide-liquide, l'énergie de surface du solide et l'énergie d'agitation à mettre en œuvre pour disperser. Pour caractériser la dispersion (vitesse de dispersion et quantité de produit dispersé) un capteur à fibre optique a été utilisé. Cette technique expérimentale a permis de déterminer l'influence de différents paramètres : granulométrie, surface spécifique et concentration des particules, tension de surface du liquide, puissance d'agitation à laquelle le liquide est soumis.

L'étude expérimentale est largement basée sur le talc, choisie pour sa large utilisation, son hydrophobie, son inertie. Les propriétés de ce solide pulvérulent et hétérogène sont quantifiées par une grande gamme de méthodes de laboratoire et en particulier en ce qui concerne l'énergie de surface. L'importance de la mise en forme du poudre est examinée car l'agglomération des poudres permet d'augmenter leur poids et donc d'améliorer le passage de l'interface gaz / liquide. De la même façon, la diminution de la surface des particules est facteur améliorant la dispersion et des additifs facilitant la dispersion peuvent être ajoutés. Deux techniques ont été mises en place : la granulation en mélangeur granulateur à haut cisaillement et une technique innovante de l'atomisation lyophilisation. Cette dernière méthode permet d'avoir des particules sphérique, poreuse, rapidement et totalement dispersable en milieu liquide. La gamme de tension de surface du liquide, de puissance d'agitation, et de granulométrie optimale pour l'optimisation du procédé ont ainsi pu être mis en évidence.

## Summary

The dispersion of powders in liquids is a process widely used in industry and in every day life. The requirement for an efficient process is to disperse a powder in a liquid rapidly and uniformly where the quality of the dispersion will define the quality of the final product. The optimisation of the process requires knowledge of the influence of the parameters aiding or limiting the dispersion of powders in liquids, so as to be able to qualify and quantify the effects of process parameters on the kinetics of dispersion. To better understand the different energies involved, the process of dispersion may be divided into three stages: adhesion, immersion and spreading. These stages can be examined as a function of the solid/liquid interfacial energy, the surface energy of the solid and the energy required to stir the liquid. A special experimental device, with an optical fibre is used to characterise the dispersion (speed of dispersion, quantity of powder dispersed). This technique allows the determination of the effects of various parameters on the operation: particle size and distribution, specific surface, solids concentration, surface tension of the liquid and stirrer power.

The experimental study is mainly based on talc, chosen because it is a hydrophobic and inert powder in general use. The properties of the talc which are important in dispersion and in particular the surface energy, have been determined with a wide range of laboratory techniques. The importance of the physical form of the solid for dispersion is examined as size enlargement by agglomeration helps the passage of the solid through the gas / liquid interface, the reduction in the solid surface also helps dispersion and there is the possibility of adding surface active agents with the binders. Two agglomeration techniques have been used granulation in a high shear mixer and a novel technique of spray freeze-drying. This latter method gives spherical, porous granules which are rapidly and completely dispersible in a liquid. The range of liquid surface tension, stirrer power and particle size for and optimum dispersion has been determined.